

**GEOCHEMIA WĘGLOWODORÓW
Z PIERWSZEGO UDOKUMENTOWANEGO WYSTĄPIENIA
DOLOMITU GŁÓWNEGO (Ca₂)
W WYSADZIE SOLNYM KŁODAWY**

**Geochemistry of hydrocarbons from the first time documented
occurrence of Main Dolomite (Ca₂) in the Kłodawa Salt Dome**

Franciszek CZECHOWSKI¹, Stanisław BURLIGA¹ & Marek HOJNIAK²

¹*Uniwersytet Wrocławski, Instytut Nauk Geologicznych; pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław;
email: franciszek.czechowski@ing.uni.wroc.pl, stanislaw.burliga@ing.uni.wroc.pl*

²*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii; ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Treść: Praca przedstawia wyniki analiz geochemicznych węglowodorów ze skał należących do ogniw dolomitu głównego (Ca₂), łupku cuchnącego (T2) oraz bituminów z przecinających skały żył występujących w wysadzie solnym Kłodawy. Próby analizowano przy użyciu chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Zawarte w nich węglowodory pochodzą z algowego II typu kerogenu. Dolomit reprezentuje skałę macierzystą dla zawartych w nim węglowodorów, jednak nie jest wykluczona ich częściowo migracyjna geneza. Węglowodory z prób pobranych z żył i z profilu łupku cuchnącego reprezentują fazę dojrzałości z zakresu maksimum okna ropnego. Pochodzą one ze wspólnego źródła macierzystości – morskich mulów występujących w obrębie serii osadowej łupku cuchnącego. Są to pierwsze badania geochemiczne węglowodorów ze skał dolomitu głównego z wysadu solnego Kłodawy, wskazujące utwory badanej serii ilasto-węglanowo-siarczano-wej jako potencjalne źródło węglowodorów w wysadzie.

Słowa kluczowe: wysad solny Kłodawy, łupek cuchnący, dolomit główny, bituminy, biomarkery, macierzystość, dojrzałość węglowodorów

Abstract: This paper presents the results of geochemical analysis of hydrocarbons occurring in rock formations belonging to Main Dolomite cells (Ca₂) Zechstein Stinking Shale (T2) as well as bitumen found in veins intersecting the rock formations of the Kłodawa Salt Dome (central Poland). Samples were analysed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Hydrocarbons contained in the samples derive from algal type II kerogen. Main Dolomite represents the bedrock for entrapped hydrocarbons; however, their genesis through partial migration can not be excluded. Hydrocarbons collected from the solid bitumen samples and the Stinking Shale rock originated from the same marine or lacustrine organic-poor shales and they represent a maturity level around the peak oil window. These are the first geochemical studies of hydrocarbons from Kłodawa Salt Dome Main Dolomite, which indicate that shale-carbonate-sulphate deposits are a potential source of hydrocarbons in the dome.

Key words: Kłodawa Salt Dome, Stinking Shale, Main Dolomite, bitumen, biomarkers, source rock, hydrocarbons maturity

WSTĘP

Osady ewaporatowe stanowią efektywne bariery dla migrujących węglowodorów generowanych z węglębnych utworów macierzystych. Najbardziej szczelne pułapki węglowodorów tworzą formacje skalne zbudowane z soli kamiennych. W efekcie dość powszechnie towarzyszą im nagromadzenia węglowodorów ciekłych i gazowych o utylitarnym znaczeniu dla przemysłu naftowego, np. w obszarze Zatoki Meksykańskiej, Zatoki Perskiej czy w rejonie Morza Północnego (Rowan 1995, Warren 2006). Występujące w Polsce najbogatsze złoża gazu i ropy naftowej również stowarzyszone są z sukcesją ewaporatową wieku cechsztyńskiego (Olewicz 1959). Ich głównymi kolektorami są osady czerwonego spągowca podścielające cechsztyńską serią solną oraz skały budujące litostratygraficzne ogniwo dolomitu głównego, który od spągu i stropu sąsiaduje z osadami siarczanowymi i chlorkowymi cyklotemów PZ1 i PZ2. Badania prowadzone w obszarach eksploatacji węglowodorów w zachodniej Polsce wskazują, iż dolomit główny jest nie tylko kolektorem, lecz również prawdopodobną skałą macierzystą występujących w nim węglowodorów (Kotarba *et al.* 2000a, 2000b).

Problematycznym pod względem genetycznym zjawiskiem jest występowanie węglowodorów w obrębie soli kamiennych w polskich wysadach solnych. Pierwsza praca odnotowująca występowanie węglowodorów w wysadach regionu kujawskiego ukazała się w roku 1956 (Poborski & Werner 1956). W roku 1966 opublikowano najbardziej kompletne opracowanie analizujące występowanie i pochodzenie węglowodorów w wysadzie solnym Kłodawy (Bąkowski & Tokarski 1966). Autorzy dopuszczają w nim pochodzenie węglowodorów spoza wysadu. Późniejsze publikacje poświęcone solom bitumicznym (m.in. Bąkowski 1986, Natkaniec-Nowak *et al.* 2001, Toboła 2010) prezentują petrografię i geochemię skał, nie rozstrzygając genezy węglowodorów. Zasadniczy problem w ustaleniu pochodzenia węglowodorów wynika z braku analiz geochemicznych ich potencjalnych skał macierzystych z rejonu wysadu solnego Kłodawy. Ponieważ seria solna w wysadzie jest bardzo silnie zaburzona tektonicznie (Poborski 1955, Werner *et al.* 1960, Burliga *et al.* 2005), a profil litostratygraficzny jest z reguły niekompletny, dotychczas nie wykonano badań geochemicznych skał uznanych za macierzyste dla złóż ropy naftowej w zachodniej Polsce – skał należących do ogniwa dolomitu głównego. Niniejsza praca przedstawia pierwsze wyniki badań molekularnych materii bitumicznej z jednoznacznie udokumentowanego wystąpienia dolomitu głównego w wysadzie solnym Kłodawy.

MATERIAŁ DO BADAŃ ORAZ METODY ANALITYCZNE

Sukcesja osadowa rozdzielająca najstarszą sól kamienną (Na1) od starszej soli kamiennej (Na2) w wysadzie solnym Kłodawy jest bardzo słabo rozpoznana. W kompletnym wykształceniu tworzą ją skały siarczanowe, węglanowe i terygeniczne należące do ogniwa anhidrytu górnego (A1), łupku cuchnącego (T2), dolomitu głównego (Ca2) oraz anhidrytu podstawowego (A2). Ze względu na intensywną deformację tektoniczną w wysadzie obserwuje się jedynie relikty tej sukcesji, występujące w postaci izolowanych bloków o niewielkich rozmiarach, otoczonych przez sole kamienne. Na ogół zachowują się fragmenty ławicy anhidrytu podstawowego i co najwyżej szczątki łupku cuchnącego (Burliga *et al.* 2008). Dopiero w trakcie szczegółowych badań geologicznych prowadzonych w północno-

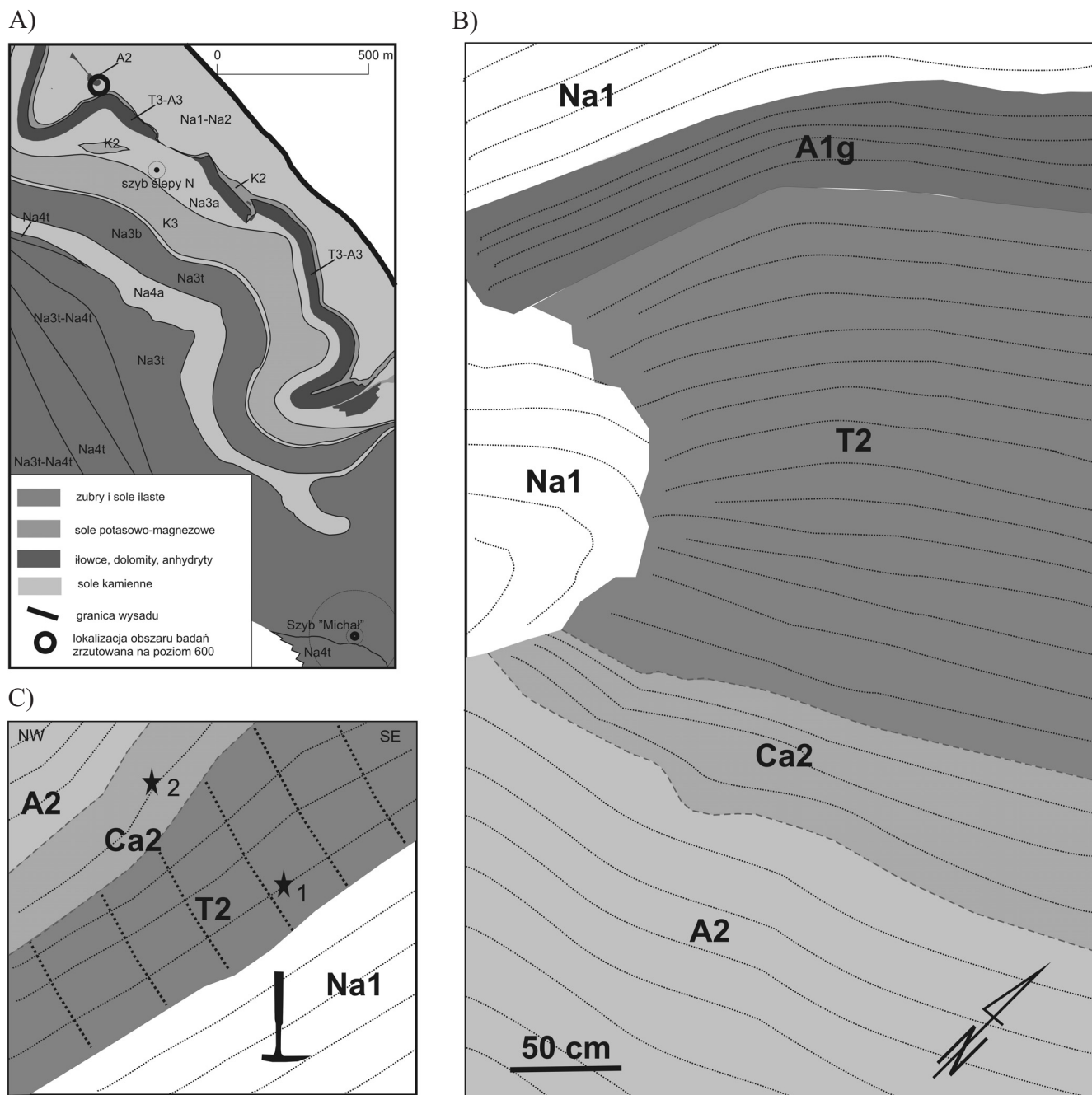


Fig. 1. Lokalizacja obszaru badań w wysadzie solnym Kłodawy: A) lokalizacja obszaru badań na mapie litologicznej, zrzutowana na poziom 600 Kopalni Soli „Kłodawa” SA; B) szkic stropu wyrobiska KS 15a na poziomie 660 w rejonie opróbowania skał z zachowaną sekwencją skał od najstarszej soli kamiennej Na1 do anhydrytu podstawowego A2; C) szkic strefy opróbowania w NE ociosie KS 15a oraz schemat rozmieszczenia prób pobranych do badań. Cienkie i grube linie kropkowane wskazują odpowiednio schemat warstwowania i spękań w skałach. Granice dolomitu głównego (Ca2) z jednostkami ościennymi są przejściowe (podkreślone linią przerywaną). Oznaczenia literowe na figurach: Na1 – najstarsza sól kamienna, Na1-Na2 – nierozdzielona seria od najstarszej do starszej soli kamiennej, A1g – anhydryt górny, T2 – łupek cuchnący, Ca2 – dolomit główny, A2 – anhydryt podstawowy, K2 – ogniwa od starszej soli potasowej do anhydrytu kryjącego, T3-A3 – ogniwa od szarego iltu solnego po anhydryt główny, Na3a – młodsza spągowa sól kamienna, K3 – młodsza sól potasowa, Na3b – młodsza stropowa sól kamienna, Na3t – zuber brunatny, Na4a – najmłodsza sól kamienna, Na4t – zuber czerwony, Na3t-Na4t – nierozdzielone ogniwa od zuber brunatnego po zuber czerwony

Fig. 1. Location of study area in the Kłodawa Salt Dome: A) location of the study area projected on lithological map of 600 mining level of the “Kłodawa” Salt Mine; B) sketch of KS 15a gallery roof in the sampling area; sequence of the Oldest Halite (Na1)-to-Basal Anhydrite (A2) is visible; C) sketch of NE wall of the gallery and sampling sites of dolomite and limestone. Thin and bold dotted lines indicate layering and fracturing scheme. The boundaries between Main Dolomite (Ca2) and neighbouring units are transitional (marked as dashed lines). Key to abbreviations in figures: Na1 – Oldest Halite, Na1-Na2 – unseparated series from the Oldest Halite-to-Older Halite, A1g – Upper Anhydrite, T2 – Stinking Shale, A2 – Basal Anhydrite, K2 – Older Potash-to-Screening Anhydrite series, T3-A3 – Grey Pelite-to-Main Anhydrite series, Na3a – Lower Younger Halite, K3 – Younger Potash, Na3b – Upper Younger Halite, Na3t – Younger Clayey Salt, Na4a – Youngest Halite, Na4t – Youngest Clayey Salt, Na3t-Na4t – Younger Clayey Salt-to-Youngest Clayey Salt unseparated series

-wschodniej części eksploatowanego obszaru wysadu po raz pierwszy udokumentowano bardziej kompletny profil litologiczny, w którym identyfikowalne są wszystkie czony litostratygraficzne rozdzielające najstarszą sól kamienną od starszej soli kamiennej (Fig. 1). Próby do badań geochemicznych pobrano z poziomu górniczego 660, z wyrobiska KS 15a. Do szczegółowych badań geochemicznych wytypowano jedną próbę z ogniwa dolomitu głównego i dla porównania jedną próbę z przylegającego do niego ogniwa łupku cuchnącego oraz jedną próbę substancji węglistej wypełniającej szczeliny powstałe wzdłuż kruchych spękań w warstwach ilasto-węglanowych. Odległość między skrajnymi punktami opróbowania profilu litologicznego nie przekraczała 1 m.

Próba 1 pobrana z ogniwa łupku cuchnącego zasadniczo zbudowana jest z węglanu wapnia. Jest to czarny wapień mikrytowy, burzący z kwasem solnym, z substancją ilastą rozproszoną w skale lub podkoncentrowaną wzdłuż lamin, dzięki którym skała wykazuje wyraźną oddzielność (Fig. 1 na wklejce). Na świeżym przełamie wyczuwalny jest zapach węglowodorów. W dalszej części pracy próba ta określana jest mianem „wapienia”.

Próba 2 pozyskana z ogniwa dolomitu głównego ma skład dolomityczno-anhydrytyczny. Skała jest barwy ciemnoszarej z brunatnym odcieniem, burzy z kwasem solnym jedynie po sproszkowaniu. Obecność dolomitu i anhydrytu potwierdzona została również badaniami rentgenograficznymi. Świeżo skruszona skała wydziela bardzo intensywny zapach węglowodorów. W pracy niniejszej próba ta określana jest jako „dolomit”.

Próbie 3 stanowiła czarna, drobnoziarnista, silnie brudząca substancja węglista. Występuje ona w postaci luźnego materiału w żyłkach i spękaniach przecinających badane skały. Substancję do badań pozyskano z różnych żyłek występujących w obrębie utworów łupku cuchnącego. W dalszej części pracy substancja ta określana jest jako „bituminy stałe”.

Próby 1 i 2 poddano standardowej obróbce geochemicznej w celu zanalizowania składu molekularnego zawartych w nich węglowodorów ciekłych. Próbie 3 poddano analizie chromatograficznej, a dodatkowo wykonano elementarną analizę zawartości węgla, wodoru, azotu i siarki oraz poddano ją spalaniu. Próby 1 i 2 po rozdrobnieniu do wielkości ziaren poniżej 0.2 mm poddano wyczerpującej ekstrakcji w aparacie Soxhleta przy użyciu mieszaniny dichlorometanu – metanolu w proporcjach 93:7 (v/v). Z otrzymanych zateżonych ekstraktów (po częściowym odparowaniu rozpuszczalnika) wydzielono malteny przez wytrącenie asfaltenów nadmiarem n-heksanu. Frakcję maltenów analizowano za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS).

Rozdział chromatograficzny przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego HP 5890 Series II wyposażonego w kolumnę kapilarną HP-5MS (długość 25 m, średnica wewnętrzna 0.20 mm oraz grubość fazy aktywnej 0.33 μm). Procedura ogrzewania komory GC była następująca: od 50°C ogrzewanie z szybkością 10°C/min do 110°C i dalszy wzrost temperatury z szybkością 3°C/min do 290°C oraz utrzymanie temperatury końcowej przez 30 min. Detekcję analizowanych składników wykonano za pomocą detektora masowego HP 5971A MS (energia jonizacji 70 eV, temperatura źródła jonów 180°C, detekcja w układzie całkowitego prądu jonowego TIC przy częstotliwości przemiatania 1 s w zakresie mas 55–650 Da). Skład molekularny poszczególnych grup węglowodorów określano na podstawie interpretacji chromatogramów masowych uzyskiwanych przez ekstrakcję selektywnych jonów m/z z całkowitego chromatogramu masowego TIC. Parametry geochemiczne określano z danych integracyjnych chromatografów jonowych określonych węglowodorów.

WYNIKI

Przeprowadzone analizy spalania substancji węglistej oraz jej składu elementarnego stanowią uzasadnienie dla przyjętej w pracy nazwy „bituminy stałe”. Spalanie wykazało umiarkowaną zawartość popiołu ($A^d = 19.90\%$). Natomiast skład elementarny węgla, wodoru, azotu i siarki wynosi odpowiednio: $C^{daf} = 86.94\%$, $H^{daf} = 4.58\%$, $N^{daf} = 2.10\%$, $S^d = 4.53\%$. Wyznaczone na tej podstawie stosunki atomowe: H/C, wynoszący 0.632 oraz O/C (przy założeniu, że siarka jest wyłącznie siarką popiołową), równy 0.053, odpowiadają według diagramu van Krevelena (1993) zaawansowanemu stadium katagenezy substancji organicznej stałych bituminów na pograniczu fazy mokrego gazu.

Profile dystrybucji homologicznej n-alkanów w próbach 1–3 są podobne (Fig. 2). Mają one charakter bimodalny. Dominują w nich homologi w zakresie niżej molekularnym (<n-C₂₀) z maksimum dla homologu n-C₁₂ – n-C₁₄ o niewielkiej przewadze homologów nieparzystowęglowych n-C₁₃ i n-C₁₅. Wykazano, że dominacja nieparzystowęglowych n-alkanów w zakresie n-C₁₁ – n-C₁₇ wiąże się z naturą ich prekursora, jakim jest materia organiczna pochodząca od alg (Flower *et al.* 1986). W mniejszej relatywnej koncentracji występuje w przybliżeniu gaussowski rozkład homologów wyżejcząsteczkowych n-alkanów (n-C₂₁ – n-C₃₆), z maksimum dla homologu n-C₂₄ w dolomicie i bituminach stałych oraz n-C₂₂ w wapieniu. Ponadto w dolomicie i w mniejszym stopniu w wapieniu wyżejcząsteczkowe n-alkany wykazują charakterystyczną dla środowisk hipersalinarnych (Tissot *et al.* 1977), związaną z udziałem halofilnych bakterii i mikroorganizmów, nieznaczną przewagę przedstawicieli parzystowęglowych nad ich najbliższymi odpowiednikami nieparzystowęglowymi ($CPI_{21-36} < 1$).

Izoprenoidy łańcuchowe, takie jak pristan (Pr) i fitan (Ph), stanowią produkt odszczerpienia łańcucha fitolowego w efekcie podepozycyjnych przekształceń struktur chlorofilowych organizmów fototroficznych, jak też mogą pochodzić z innych źródeł, np. z lipidów bakterii halofilnych (Anderson *et al.* 1977). Ich relatywne koncentracje względem najbliższych homologów n-alkanów (odpowiednio n-C₁₇ i n-C₁₈) związane są z warunkami oksydacyjno-redukcyjnymi środowiska depozycyjnego, naturą osadowej materii organicznej i stopniem jej przeobrażenia oraz rodzajem matrycy mineralnej. Wykorzystując wartości ilorazów relatywnych koncentracji pristanu (Pr) do n-heptadekanu (Pr/n-C₁₇) oraz fitanu (Ph) do n-oktadekanu (Ph/n-C₁₈), diagram Shanmugama (1985) wskazuje na algowe pochodzenie osadowej materii organicznej, z której wygenerowane zostały węglowodory (Fig. 3). Bardzo duże podobieństwo genetyczne węglowodorów zawartych w wapieniu i bituminach stałych sugeruje ich wspólne źródło macierzystości. Ponadto są one lokalizowane na diagramie Shanmugama w polu o tylko nieznacznie większej dojrzałości od węglowodorów zawartych w dolomicie (Fig. 3). Natomiast diagram Obermajera *et al.* (1999), również wykorzystujący wartości powyższych ilorazów, wskazuje na II typ kerogenu, z którego wygenerowały węglowodory występujące w analizowanych skałach i stałych bituminach (Fig. 4).

W dolomicie, gdzie węglowodory są mniej dojrzałe, stwierdzono zachowanie się bardzo małej koncentracji steranów, w których dominują struktury C₂₉ i w mniejszej koncentracji C₂₇ oraz ich odpowiedniki diasteranów, przy praktycznym braku odpowiednich struktur C₂₈. Wartość stosunku $20S/(20S + 20R)$ $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₉ steranów osiągnęła stan równowagi epimerycznej (0.54), a stopień ich izomeryzacji do $\alpha\beta\beta$ -C₂₉ steranów wynoszący 0.62 świadczy o zaawansowaniu dojrzałości węglowodorów na poziomie przewyższającym maksimum okna ropnego (Peters & Moldovan 1993).

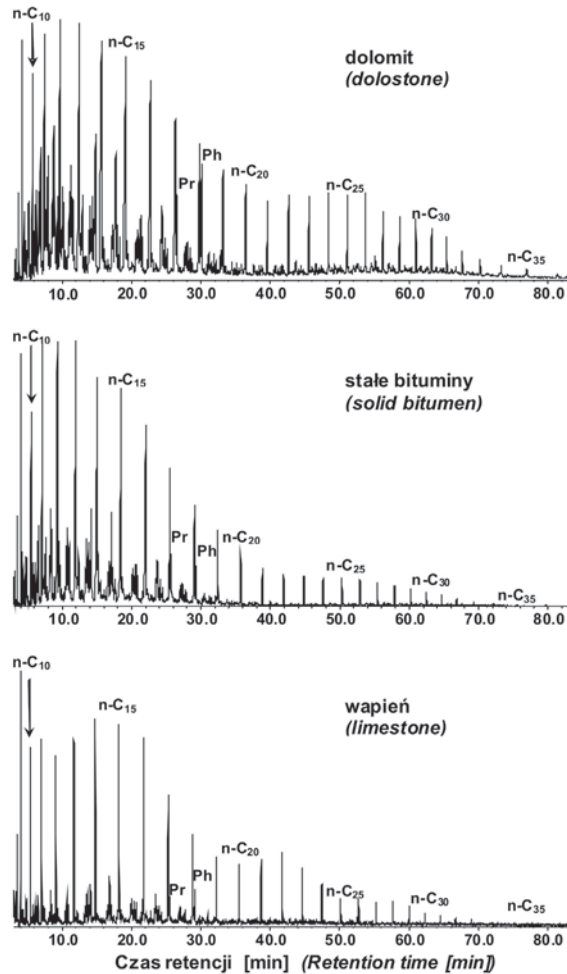


Fig. 2. Skład homologiczny n-alkanów i izoprenoidów w próbkach dolomitu, wapienia i bituminów stałych z wysadu solnego Kłodawy

Fig. 2. Homological composition of n-alkanes and isoprenoids in dolostone, limestone and solid bitumens from the Kłodawa Salt Dome

Duża relatywna koncentracja diasteranów wiąże się z obecnością składników ilastych w matrycy dolomitu. Grantham (1986) obserwował podobny skład steranów w ropie naftowej z południowego Omanu i wskazał, że ich biogennym źródłem są różnorodne algi, co również znajduje potwierdzenie w odniesieniu do analizowanego dolomitu z Kopalni Soli „Kłodawa” SA w diagramie Shanmugama (Fig. 3). Brak steranów w próbkach bituminów stałych oraz wapieniu lub ich śladowa koncentracja na poziomie poniżej granicy detekcji, może wiązać się z większą dojrzałością zawartych w nich węglowodorów, przy której struktury steranów zanikają, ulegając aromatyzacji.

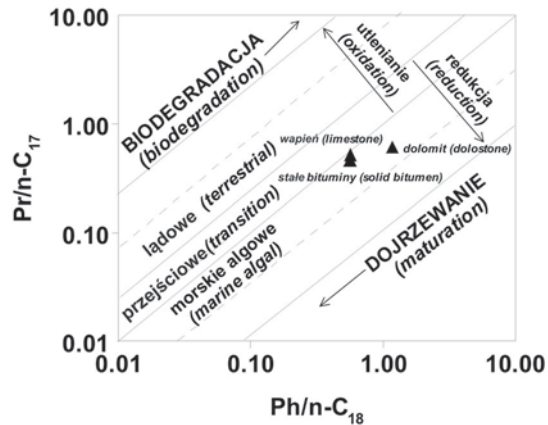


Fig. 3. Charakterystyka genetyczna ekstrahowalnej substancji organicznej zawartej w próbkach dolomitu, wapienia i bituminów stałych z wysadu solnego Kłodawy z zastosowaniem korelacji wskaźników $Ph/n-C_{18}$ i $Pr/n-C_{17}$ (na podstawie diagramu Shanmugama 1985)

Fig. 3. Correlation of $Ph/n-C_{18}$ vs. $Pr/n-C_{17}$ ratios indicating the types of extracted organic matter from the Kłodawa Salt Dome dolostone, limestone and solid bitumens (based on Shanmugam 1985 diagram)

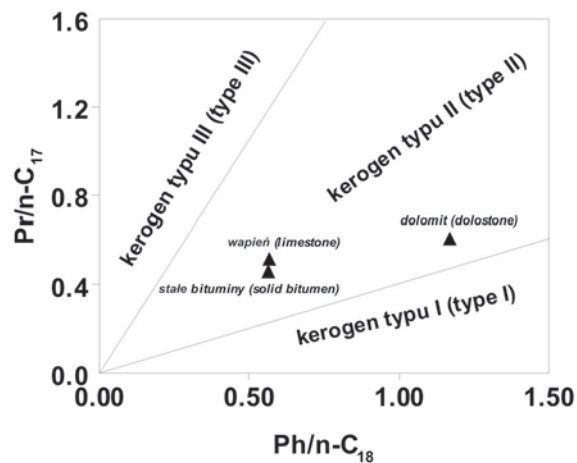


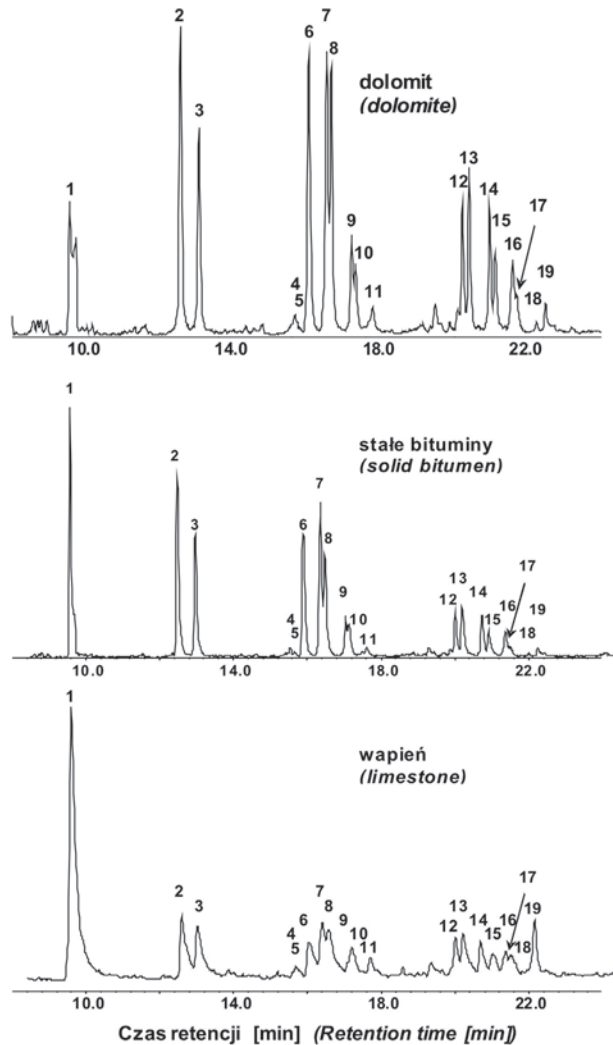
Fig. 4. Charakterystyka genetyczna ekstrahowalnej substancji organicznej w odniesieniu do typu kerogenu w próbkach dolomitu, wapienia i bituminów stałych z wysadu solnego Kłodawy z zastosowaniem korelacji wskaźników $Ph/n-C_{18}$ i $Pr/n-C_{17}$ (na podstawie diagramu wg Obermajera *et al.* 1999)

Fig. 4. Correlation of $Ph/n-C_{18}$ vs. $Pr/n-C_{17}$ ratios indicating kerogen type for extracted organic matter from the Kłodawa Salt Dome dolostone, limestone and solid bitumens (based on diagram according to Obermajer *et al.* 1999)

W wielu wcześniejszych pracach wykazano, że stopień alkilacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) zawartych w kerogenie i ropie naftowej jest określony nie tylko rodzajem osadowej materii organicznej, lecz również wiąże się z rodzajem matrycy mineralnej (Radke 1988, Budzinski *et al.* 1995, van Aarssen *et al.* 1999, Huang & Pearson 1999). Największy stopień alkilacji WWA występuje w matrycy węglanowej, natomiast najmniejszy w matrycy glinokrzemianowej (Requejo *et al.* 1996). Zatem należy oczekiwać, że ze wzrostem dojrzałości oraz wzrostem zawartości składników ilastych w matrycy mineralnej wystąpi tendencja zmniejszenia stopnia podstawienia alkilowego WWA. Spośród badanych materiałów największy stopień podstawienia alkilowego stwierdzono w węglowodorach z dolomitu (ilustracja na przykładzie polialkilonaftalenów – Fig. 5), co jest odzwierciedleniem węglanowej matrycy mineralnej. Dominują w nim metylo- i dimetylopo pochodne naftalenu. Natomiast w bituminach stałych oraz szczególnie w wapieniu (również matrycy węglanowej) występuje wyraźnie mniejszy stopień podstawienia alkilowego. Zawarte w nich struktury naftalenowe są zdominowane przez niepodstawiony naftalen, natomiast struktury polimetylonaftalenowe wykazują stopniowy spadek relatywnej koncentracji w miarę wzrostu liczby podstawników metylowych. Przy przyjęciu generowania węglowodorów *in situ* z badanych materiałów niższy stopień podstawienia alkilowego pozostaje w sprzeczności z naturą węglanowej matrycy wapienia. Racjonalnym wyjaśnieniem stwierdzonych rozbieżności natury matrycy mineralnej oraz składu molekularnego polimetylonaftalenów w wapieniu jest przyjęcie allochtonicznego, migracyjnego (najprawdopodobniej z niezbyt odległego źródła macierzystości) pochodzenia zawartych w nim węglowodorów. Także bituminy stałe stanowią makromolekularny produkt pozostały po ekspulsji i migracji ropy naftowej (wymuszonej gradientem termalnym). W przypadku węglowodorów migracyjnego pochodzenia ich dojrzałość wskazana na diagramie Shanmugama (Fig. 3) powinna być zawyżona, gdyż węglowodory prostołańcuchowe (w tym n-C₁₇ i n-C₁₈) migrują łatwiej od węglowodorów rozgałęzionych (w tym Pr i Ph). W efekcie prowadzi to do zaniżania wartości ilorazów Ph/n-C₁₈ oraz Pr/n-C₁₇, których lokalizacje na diagramie Shanmugama wskazują na wyższy stopień dojrzałości węglowodorów. W celu potwierdzenia fazy przeobrażenia węglowodorów w badanych facjach odwołano się do geochemicznych wskaźników dojrzałości, na które migracja węglowodorów ma mniejszy wpływ: wskaźnik metylofenantrenowy MPI opracowany przez Radkego *et al.* (1986) oraz wskaźnik metylobenzotiofenowy MDR, stanowiący stosunek relatywnych koncentracji 4-metylobenzotiofenu/1-metylobenzotiofenu, zaproponowany przez Radkego (1988).

Wartość wskaźnika MPI dla dolomitu wynosi 1.47, a dla bituminów stałych 0.75 (w wapieniu brak jest metylofenantrenów, co nie pozwala na określenie wskaźnika MPI) – odpowiednie chromatogramy masowe pokazujące fenantren i jego metylopo pochodne ilustruje figura 6.

Wskaźnik MPI ujawnia znacznie większą dojrzałość węglowodorów w dolomicie (końcowa faza katagenezy) niż w stałych bituminach. Jednak zmierzone wartości refleksyjności stałych bituminów (BRr) mieszczą się w zakresie 0.91–1.47%, co odpowiada refleksyjności wityrnytu (VRr) w zakresie 0.96–1.31% i obejmuje również zakres końcowej fazy katagenezy. Niższa wartość wskaźnika MPI dla stałych bituminów może wynikać z przemieszczania się węglowodorów ropnych w obrębie skał sukcesji T2-Ca2, z których zostały one wydzielone.



Legenda do figury 5 (legend to figure 5):

1 – naftalen (*naphthalene*)

2 – 2-metylnaftalen (*2-methylnaphthalene*)

3 – 1-metylnaftalen (*1-methylnaphthalene*)

4 – 2-etylnaftalen (*2-ethylnaphthalene*)

5 – 1-etylnaftalen (*1-ethylnaphthalene*)

6 – 2,6- + 2,7-dimetylnaftaleny (*2,6- + 2,7-dimethylnaphthalenes*)

7 – 1,3- + 1,7-dimetylnaftaleny (*1,3- + 1,7-dimethylnaphthalenes*)

8 – 1,6-dimetylnaftalen (*1,6-dimethylnaphthalene*)

9 – 1,4- + 2,3-dimetylnaftaleny (*1,4- + 2,3-dimethylnaphthalenes*)

10 – 1,5-dimetylnaftalen (*1,5-dimethylnaphthalene*)

11 – 1,2-dimetylnaftalen (*1,2-dimethylnaphthalene*)

12 – 1,3,7-trimetylnaftalen (*1,3,7-trimethylnaphthalene*)

13 – 1,3,6-trimetylnaftalen (*1,3,6-trimethylnaphthalene*)

14 – 1,3,5- + 1,4,6-trimetylnaftaleny (*1,3,5- + 1,4,6-trimethylnaphthalenes*)

15 – 2,3,6-trimetylnaftalen (*1,3,6-trimethylnaphthalene*)

16 – 1,2,7- + 1,6,7-trimetylnaftaleny (*1,2,7- + 1,6,7-trimethylnaphthalenes*)

17 – 1,2,6-trimetylnaftalen (*1,2,6-trimethylnaphthalene*)

18 – 1,2,4-trimetylnaftalen (*1,2,4-trimethylnaphthalene*)

19 – 1,2,5-trimetylnaftalen (*1,2,5-trimethylnaphthalene*)

Fig. 5. Skład molekularny polialkylonaftalenów w dolomicie, wapieniu i stałych bituminach z wysadu solnego Kłodawy

Fig. 5. Homological distribution of polyalkylnaphthalenes in dolomite, limestone and solid bitumens from the Kłodawa Salt Dome

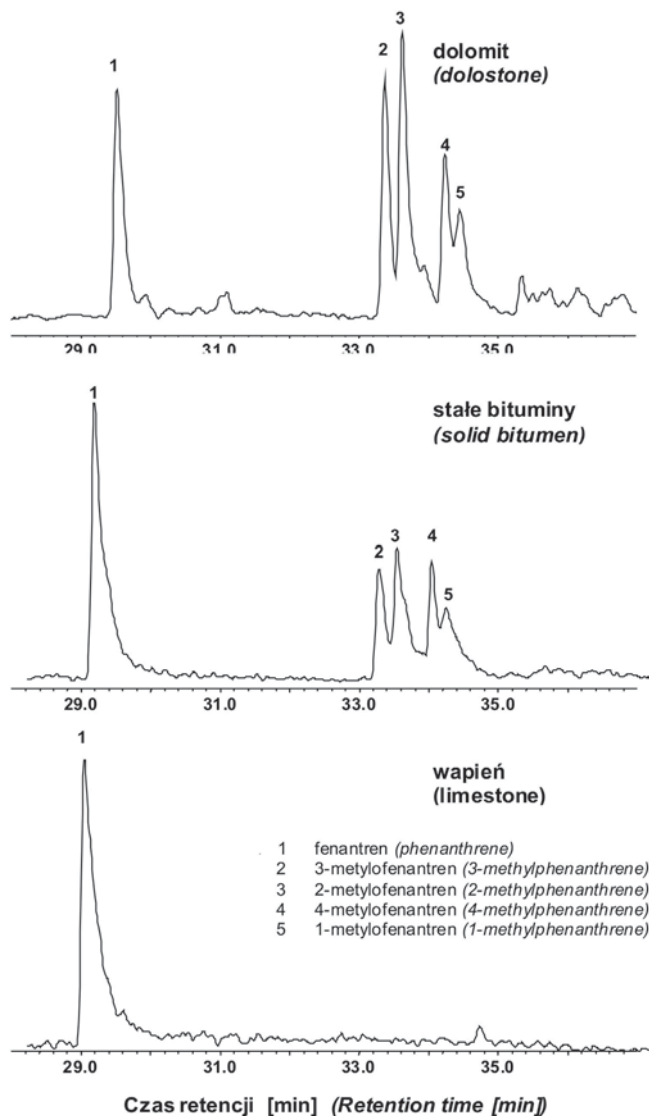


Fig. 6. Chromatogram masowy fenantrenu oraz metylofenantrenów w dolomicie, wapieniu i stałych bituminach z wysadu solnego Kłodawy

Fig. 6. Mass chromatogram of phenanthrene and methylphenanthrenes in dolostone, limestone and solid bitumens from the Kłodawa Salt Dome

Wartość VRr obliczono z zależności Blanca & Cannona (1994), według których refleksyjność wityrnytu $VRr = 0.618 \times BRr + 0.4$. Także wartość wskaźnika MDR jest największa dla dolomitu (2.77) oraz mniejsza dla stałych bituminów (1.97) i wapienia (1.88). Jednak obliczone wartości refleksyjności wityrnytu wynikające ze wskaźnika dojrzałości

MDR z zależności $V_{Rr} = 0.073 \times MDR + 0.51$ (Radke, 1988) wskazują na niższą dojrzałość węglowodorów, tj. zakres okna ropnego (0.65–0.71%). Stwierdzone rozbieżności można wyjaśnić przy przyjęciu choćby ograniczonego przemieszczania się węglowodorów w obrębie skał budujących sukcesję T2-Ca2.

Stwierdzona przez Ho *et al.* (1974) współzależność występowania związków siarkowych w osadach organicznych jako produktów wbudowania się siarki w reakcji siarkowodoru z węglowodorami wykorzystana została przez Hughesa *et al.* (1995), którzy opracowali diagram zależności stosunku koncentracji Pr/Ph od dibenzotiofenu/fenantrenu (DBT/Phen). Pozwala on na określenie natury litologicznej skały macierzystej i środowiska depozycyjnego materii organicznej. Powyższy diagram z zamieszczonymi danymi dla wystąpień dolomitu, wapienia i stałych bituminów z wysadu solnego Kłodawy przedstawia figura 7.

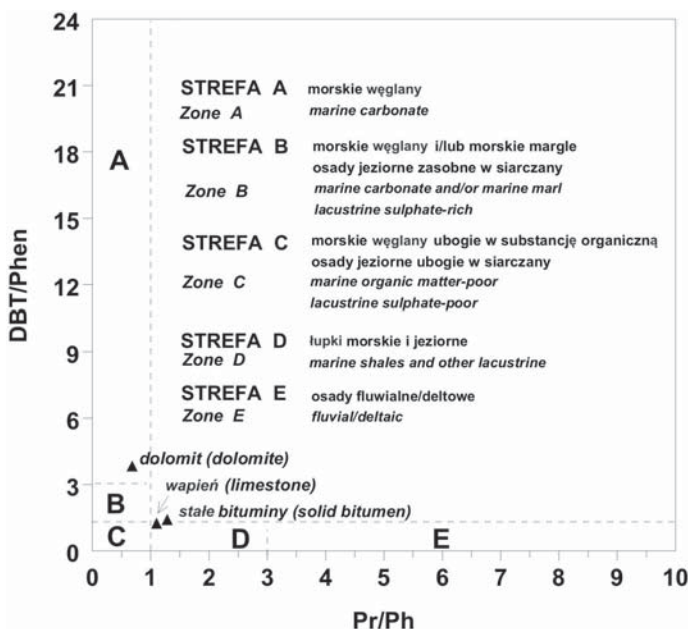


Fig. 7. Zależność stosunku relatywnej koncentracji pristanu/fitanu (Pr/Ph) od dibenzotiofenu/fenantrenu (DBT/Phen) w dolomicie i stałych bituminach wysadu solnego Kłodawy wskazująca środowisko depozycyjne skały macierzystej (na podstawie diagramu wg Hughesa *et al.* 1995)

Fig. 7. A cross-plot of pristane/phytane (Pr/Ph) ratio vs. dibenzothiophene/phenanthrene (DBT/Phen) ratio in dolostone and solid bitumens from the Kłodawa Salt Dome indicating source rock depositional environment (based on diagram according to Hughes *et al.* 1995)

Jako macierzysta formacja litologiczna dla węglowodorów zachowanych w bituminach stałych i wapieniu wskazane zostały morskie lub jeziorne osady mułowe. Wnioskować można, iż w profilu ogniwa łupku cuchnącego są nimi zapewne człony ilaste. Węglowodory uległy ekspulsji z iłowców w postaci węglowodorów ropnych, po czym zostały przemieszczone na niewielką odległość – m.in. w ogniwa węglanowe. Ogólna zawartość węglowodorów w badanych skałach oszacowana została na mniejszą niż 1%.

UWAGI KOŃCOWE I WNIOSKI

Przedstawione w pracy wyniki analiz składu molekularnego węglowodorów w skałach należących do ogniw dolomitu głównego (Ca2) i łupku cuchnącego (T2) są pierwszymi analizami z wysadu solnego Kłodawy wykonanymi na bazie materiału, którego przynależność stratygraficzna nie budzi zastrzeżeń. Próby do badań pobrane zostały z bloku skał siarczanowo-węglanowo-ilastych (SSWI) otoczonego ze wszystkich stron przez sole kamienne należące do ogniw najstarszej i starszej soli kamiennej. Ponieważ sole kamienne ograniczały możliwość migracji węglowodorów spoza sekwencji ewaporatowej w obręb SSWI już od momentu depozycji osadów, wnioskować można, iż zawarte w nich węglowodory miały ograniczoną możliwość wymiany ze skałami otoczenia. Nie można określić wieku całkowitego wyizolowania bloku SSWI od pozostałych fragmentów ich ławicy przez sole, jednakże w świetle ogólnej wiedzy na temat kinematyki wysadu (Burliga 1996, 1997) nastąpiło to przypuszczalnie we wczesnym etapie deformacji cechsztyńskiej serii solnej. Fakty powyższe skłaniają do wniosku, iż analizowane skały reprezentują jedno z prawdopodobnych źródeł macierzystości węglowodorów w wysadzie solnym Kłodawy, natomiast charakterystyka geochemiczna węglowodorów odzwierciedla cechy wytworzone w relatywnie zamkniętym układzie skalnym. Uzyskane wyniki mają zatem znaczenie reperowe dla interpretacji genezy węglowodorów występujących w innych obszarach wysadu. Dodatkowo są pierwszymi analizami składu molekularnego bituminów stowarzyszonych z ogniwem dolomitu głównego z centralnej części basenu cechsztyńskiego.

Geochemiczna charakterystyka biomarkerów zawartych w ekstraktach wydzielonych z wapienia, dolomitu, jak też z wystąpień bituminów stałych wskazują na złożony proces bituminizacji skał. Przedstawione wyniki wskazują na migracyjne przemieszczanie się węglowodorów ropnych, z których wydzielili się bituminy stałe, w lokalnym układzie skalnym. Zachowane w nich węglowodory, jak również węglowodory zawarte w wapieniu mają wspólne źródło macierzystości w postaci morskich osadów mułowych (kerogen II typu) deponowanych w obrębie sekwencji solnej. Węglowodory zostały z nich wygenerowane w fazie maksimum okna ropnego. Dolomit stanowi skałę macierzystą zachowanych w nim węglowodorów, aczkolwiek nie można wykluczyć częściowego ich zmieszania się z węglowodorami mniej przeobrażonymi pochodzącymi z pierwotnie podścielających dolomit główny osadów mułowych. Przemawia za tym występująca różnica w ocenie dojrzałości tych węglowodorów, większa wyznaczona za pomocą parametru MPI i mniejsza wyznaczona za pomocą parametru MDR. Wartość tego ostatniego wskaźnika jest ponadto porównywalna z odpowiednimi wartościami dla węglowodorów zachowanych w bituminach stałych i w wapieniu.

Autorzy składają serdeczne podziękowania Zarządowi Kopalni Soli „Kłodawa” SA za umożliwienie przeprowadzenia badań na terenie kopalni oraz pracownikom Działu Mierniczo-Geologicznego za nieocenioną pomoc w podziemnych pracach badawczych. Dziękujemy również recenzentom – prof. Maciejowi Pawlikowskiemu i dr. Grzegorzowi Czapowskiemu – za cenne uwagi i spostrzeżenia.

Badania sfinansowano ze środków na naukę przyznanych w latach 2008–2011.

LITERATURA

- van Aarsen B.G.K., Bastow T.P., Alexander R. & Kagi R.I., 1999. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry*, 30, 1213–1227.
- Anderson R., Kates M., Baedeker M.J., Kaplan I.R. & Ackman R.G., 1977. The stereoisomeric composition of phytanyl chains in lipids of Dead Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1381–1390.
- Bąkowski J., 1986. Występowanie węglowodorów w strukturze solnej Kłodawy. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Seria Górnictwo*, 140 (865), 15–25.
- Bąkowski J. & Tokarski A., 1966. Wschodnia ściana Kłodawy jako element naftowo-poszukiwawczy. *Zeszyty Naukowe AGH*, 139, 176–186.
- Blanc P. & Connan J., 1994. Preservation, degradation, and destruction of trapped oil. W: Magoon L.B., Dow W.G. (Eds), *The petroleum system – from source to trap*, 60 *AAPG Memoir*, 237–247.
- Budzinski H., Garrigues P., Connan J., Devillers J., Domine D., Radke M. & Oudin J.L., 1995. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 2043–2056.
- Burliga S., 1996. Kinematics within the Kłodawa salt diapir, central Poland. W: Alsop G.I. (Eds) *et al.*, *Salt Tectonics, Geological Society Special Publication*, 100, 11–20.
- Burliga S., 1997. Ewolucja wysadu solnego Kłodawy. W: Burliga S. (red.) *Tektonika solna regionu kujawskiego*, Wyd. Wind, Wrocław, 66–76.
- Burliga S., Janiów S. & Sadowski A., 2005. Perspektywy eksploatacji soli w Kopalni Soli „Kłodawa” w aspekcie aktualnego stanu wiedzy o budowie tektonicznej wysadu Kłodawy. *Technika Poszukiwań Geologicznych Geosynoptyka i Geotermia*, 4–5, 17–25.
- Burliga S., Czechowski F. & Hojniak M., 2008. Zjawiska gazodynamiczne w wysadzie solnym Kłodawy jako narzędzie stratygraficzne cechsztynu. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 24, 69–81.
- Fowler M.G., Abolins P. & Douglas A.G., 1986. Monocyclic alkanes in Ordovician organic matter. *Organic Geochemistry*, 10, 815–823.
- Grantham P.J., 1986. The occurrence of unusual C27 and C29 sterane predominances in two types of Oman crude oil. *Organic Geochemistry*, 9, 1–10.
- Ho T.Y., Rogers, M.P., Drushel, H.V., Koons, C.B., 1974. Evolution of sulfur compounds in crude oils. *AAPG Bulletin*, 58, 2338–2348.
- Huang H.P. & Pearson, M.J., 1999. Source rock palaeoenvironments and controls on the distribution of dibenzothiophenes in lacustrine crude oils, Bohai Bay Basin, eastern China. *Organic Geochemistry*, 30, 1455–1470.
- Hughes W.B., Holba A.G. & Dyou L.I.P., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3581–3598.
- Kotarba M.J., Więclaw W. & Stecko Z., 2000a. Skład, geneza i środowisko generowania gazu ziemnego w utworach dolomitu głównego zachodniej części obszaru przedsudeckiego. *Przegląd Geologiczny*, 48, 5, 429–435.

- Kotarba M.J., Więclaw D. & Kowalski A., 2000b. Skład, geneza i środowisko generowania ropy naftowej w utworach dolomitu głównego zachodniej części obszaru przedsudeckiego. *Przegląd Geologiczny*, 48, 5, 436–442.
- Natkaniec-Nowak L., Heflik W., Pawlikowski M. & Sikora M., 2001. Petrochemia soli bitumicznych piętra PZ2 z kopalni soli w Kłodawie. *Geologia*, 27, 383–410.
- Obermajer M., Fowler M.G. & Snowdon L.R., 1999. Depositional Environment and Oil Generation in Ordovician Source Rocks from Southwestern Ontario, Canada: Organic Geochemical and Petrological Approach. *AAPG Bulletin*, 83, 1426–1453.
- Olewicz R., 1959. Baseny sedymentacyjne i strukturalne ziem polskich. *Prace Instytutu Naftowego*, 63, 1–44.
- Peters K.E. & Moldowan J.M., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- Poborski J., 1955. Złoże solne w Kłodawie. Biuletyn Wewnętrzny IG, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Poborski J. & Werner Z., 1956. O wyciekach ropy naftowej w kopalniach soli na Kujawach. *Przegląd Geologiczny*, 12, 574.
- Radke M., Welte D.H. & Willsch H., 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. W: Leythaeuser D. & Rullkötter J. (Eds), *Organic Advances in Geochemistry, 1985*, Pergamon Press, London, 51–63.
- Radke M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5, 224–236.
- Requejo A.G., Sassen R., McDonald T., Denoux G., Kennicutt II M.C. & Brooks J.M., 1996. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) as indicators of the source and maturity of marine crude oils. *Organic Geochemistry*, 24, 1017–1033.
- Rowan M.G., 1995. Structural styles and evolution of allochthonous salt, Central Louisiana Outer Shelf and Upper Slope. W: Jackson M.P.A., Roberts D.G. & Snelson S. (Eds), *Salt Tectonics, A Global Perspective, AAPG Memoir*, 65, 199–228.
- Shanmugam G., 1985. Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia. *AAPG Bulletin*, 69, 1241–1254.
- Tissot B., Pelet R. & Roucache J., 1977. Alkanes as geochemical fossils indicators of geological environments. W: Campos R. & Goni J. (Eds), *Advances in Organic Geochemistry, 1975*, Enadimsa, Madrid, 117–154.
- Toboła T., 2010. Inkluzje w solach bitumicznych wysadu kłodawskiego. *Geologia* (kwartalnik AGH), 36, 345–365.
- Krevelen D.W. van, 1993. *Coal. Typology-physics-chemistry-constitution*. Elsevier, Amsterdam.
- Warren J.K., 2006. *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer, 1035.
- Werner Z., Poborski J., Orska J. & Bąkowski J., 1960. Złoże solne w Kłodawie w zarysie geologiczno-górnictwym. *Prace Instytutu Geologicznego*, 30, 467–494.

Summary

The paper presents results of geochemical analyses on hydrocarbons entrapped in Zechstein salt series in Kłodawa Salt Structure. Stinking Shale (T2) limestone, Main Dolomite (Ca₂) dolostone as well as solid bitumen occurring in veins were sampled (Fig. 1). The samples were subjected to exhaustive extraction in a Soxhlet apparatus and then deasphalted by the excess of n-hexane precipitation.

The resultant maltenes were analysed using GC-MS. Selective ion mass chromatograms revealed similar bimodal distribution of n-alkanes in the analysed materials (Fig. 2), with high prevalence to low molecular weight n-C₉ – n-C₂₀ homologs and Gaussian distribution of higher molecular weight n-alkanes within the range of n-C₂₁ to n-C₃₆. The results positioned on Shanmugam's and Obermajer's diagrams indicates algal-origin kerogen type II source of organic material (Figs 3, 4, respectively). Hydrocarbons in solid bitumen sample and limestone migrates from the same rock source (Fig. 5), identified as organic-poor marine or lacustrine shales (Figs 6, 7). Hydrocarbons were generated there in the peak of oil window (Fig. 6). Based on MPI values, dolostone reveals high level maturity (wet gas zone), whereas based on MDR value, the hydrocarbon maturity in dolostone is slightly higher than in solid bitumen and limestone. The results indicate short distance migration of hydrocarbons, mostly within the analysed rock complex.