

## POWIERZCHNIOWE BADANIA GEOCHEMICZNE W WYBRANYCH OBSZARACH POLSKICH I UKRAIŃSKICH KARPAT FLISZOWYCH

### Surface geochemical survey in selected areas of the Polish and Ukrainian Flysch Carpathians

**Marek DZIENIEWICZ & Henryk SECHMAN**

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,  
Katedra Surowców Energetycznych; al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;  
e-mail: sechman@agh.edu.pl, dzieniew@agh.edu.pl*

**Treść:** W pracy przedstawiono wyniki rozpoznawczych powierzchniowych badań geochemicznych wykonanych w wybranych strefach polskich i ukraińskich Karpat fliszowych. Ich celem była ocena możliwości występowania wglębnych akumulacji węglowodorów. Badania wykonano wzdłuż osmiu profili o łącznej długości ok. 150 km, przebiegających generalnie z NE na SW. Polegały one na poborze próbek gazu glebowego, w których określano stężenia węglowodorów gazowych i helu. Ogółem pobrano 315 próbek z punktów rozmieszczonych w odstępach ok. 500-metrowych. Stężenia metanu wahały się od 0.9 ppm do prawie 50% obj., stężenia wyższych alkanów dochodziły do ok. 0.4% obj., a stężenia gazowych alkenów do ok. 132 ppm. Stwierdzono również obecność helu o stężeniu dochodzącym do 52 ppm. Zmiany stężeń składników węglowodorowych przedstawione graficznie na tle istniejącego modelu geologiczno-złożowego potwierdzają dotychczasowe rozpoznanie złożowe, a także wskazują na możliwość występowania innych, nieudokumentowanych dotąd, akumulacji wglębnych.

**Słowa kluczowe:** Karpaty fliszowe, Polska, Ukraina, złoża ropy i gazu, powierzchniowe badania geochemiczne, gaz glebowy, alkanany

**Abstract:** The paper presents results of reconnaissance surface geochemical survey carried out in selected zones of the Polish and Ukrainian Flysch Carpathians. It intended to assess the possibility of occurrence of subsurface hydrocarbon accumulations. The survey was conducted along 8 profiles with total length of approximately 150 km, in general running from NE to SW, and consisted in taking samples of soil gas, in which concentrations of hydrocarbons and helium were determined. In sum, 315 samples were taken at points with the 500 m spacing. Concentrations of methane ranged from 0.9 ppm to almost 50 vol. %, concentrations of higher alkanes amounted to approximately 0.4 vol. % and concentrations of gaseous alkenes came up to approximately 132 ppm. Also presence of helium was recorded, its concentration amounting to 52 ppm. Variations in concentration of hydrocarbon constituents, graphically presented against the background of the existing geological and reservoir model, confirm the previous recognition of oil and gas fields and are indicative of opportunity of occurrence other, still undocumented subsurface accumulations.

**Key words:** Flysch Carpathians, Poland, Ukraine, oil and gas fields, surface geochemical survey, soil gas, alkanes

## WSTĘP

Powierzchniowe badania geochemiczne wykorzystywane w poszukiwaniach złóż ropy naftowej i gazu ziemnego należą do niekonwencjonalnych metod poszukiwawczych. Generalnie opierają się one na rejestracji i analizie śladowych stężeń węglowodorów w warstwach przypowierzchniowych. Ich obecność jest wynikiem ciągłej emanacji z wgłębnych nagromadzeń (np. akumulacji naftowych) (Karcew *et al.* 1954, Sokołow & Grigoriew 1962, Dzieńiewicz & Rusta 1979, Klusman 1993, Tedesco 1995, Dzieńiewicz *et al.* 1996, Sechman 2004). Wykorzystanie wyników powierzchniowych badań geochemicznych w kompleksie z wynikami badań podstawowych (geologiczno-geofizycznych) może w znaczący sposób podnieść efektywność poszukiwań naftowych.

Na obszarze polskich Karpat fliszowych powierzchniowe badania geochemiczne były prowadzone w latach 50., 60. i 70. ubiegłego stulecia (Sulimirski & Strzetelski 1951, Strzetelski 1955, Celary *et al.* 1961, Karaskiewicz 1961, Głogoczowski 1963, Olewicz 1965, Dzieńiewicz *et al.* 1978, 1979a, b, Dzieńiewicz & Rusta 1979). Pionierami w dziedzinie wykorzystania powierzchniowych metod geochemicznych w prospekcji naftowej byli pracownicy Instytutu Naftowego (obecnie Instytutu Nafty i Gazu), którzy w 1949 roku przeprowadzili pierwsze tego typu badania w Polsce (Szura & Klewski 1949). Poza tym pierwsze powierzchniowe badania geochemiczne wykonane przez zespół pracowników Wydziału Geologiczno-Poszukiwawczego Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie pod kierunkiem J. Kuśmierka dotyczyły również obszaru Karpat (Dzieńiewicz *et al.* 1978, 1979a, b, Dzieńiewicz & Rusta 1979).

We wrześniu i październiku 2007 roku wykonano rekonesansowe powierzchniowe badania geochemiczne w wybranych rejonach polskich i ukraińskich Karpat fliszowych. Ich celem była ocena efektów mikroemanacji gazowych występujących obecnie i na tej podstawie wytypowanie miejsc wgłębnych akumulacji węglowodorów, które w określonych warunkach geologiczno-złożowych mogą stanowić interesujące nagromadzenia przemysłowe – złoża.

## OBSZAR BADAŃ I ZAKRES WYKONANYCH PRAC

Obszar badań obejmuje wybrane strefy polskich i ukraińskich Karpat fliszowych. W strefach tych badania wykonano wzdłuż wytypowanych ciągów pomiarowych – profili generalnie przebiegających z NE na SW i mających łączną długość ok. 150 km. Kierunki profili wyznaczały miejscowości: Borysław – Turka – przełęcz Użok, Staryj Sambor – Użok Górny – Boberka – Lutowiska – Brzegi Górne, Chyrow – Krościenko – Ustrzyki Dolne – Cisna. Wśród ciągów pomiarowych wydzielono umownie profile A-A, B-B, C-C, D-D, E-E, F-F, G-G, H-H. Ogółem pobrano 315 próbek powietrza podglebowego, w tym 184 na obszarze Ukrainy i 131 na obszarze Polski (Fig. 1).

## METODYKA BADAŃ TERENOWYCH

Badania terenowe zostały przeprowadzone we wrześniu i październiku 2007 r. Terenowe opróbowanie geochemiczne wykonano metodą gazu wolnego (Sokołow & Grigoriew 1962, Duchscherer 1980, Horvitz 1985, Philp 1987, Klusman 1993, Tedesco 1995).

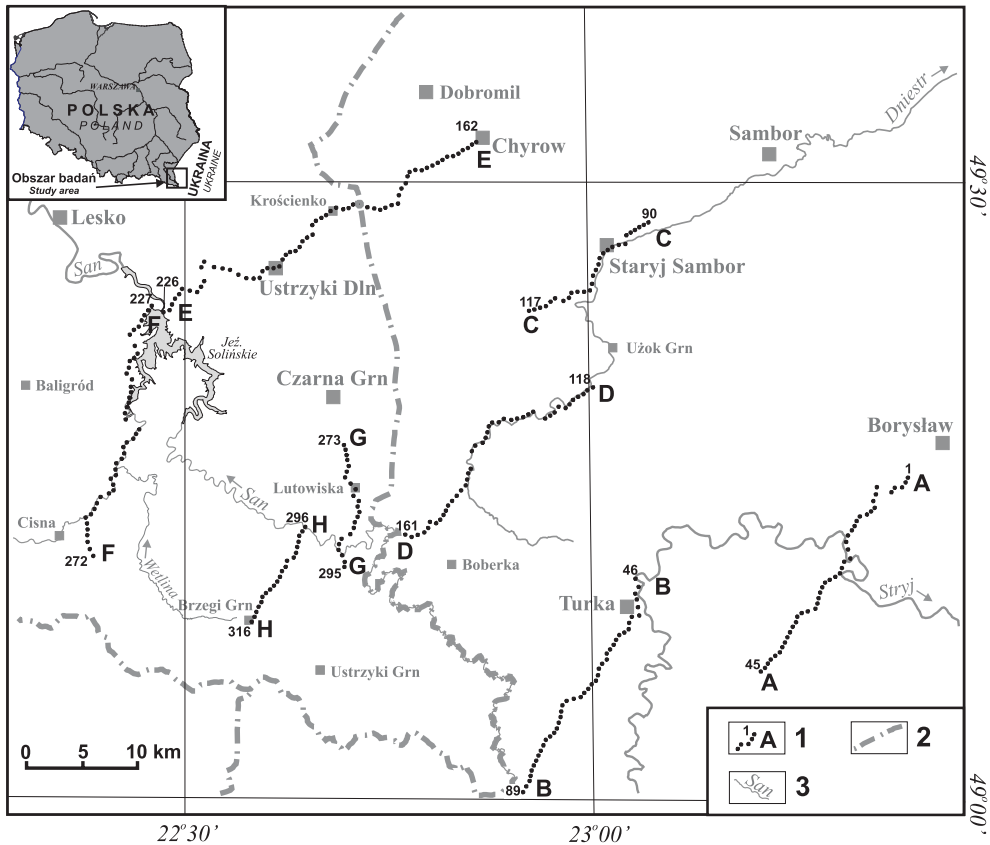


Fig. 1. Lokalizacja badań: 1 – punkty pomiarowe, 2 – granice państw, 3 – główne rzeki

Fig. 1. Location of study area: 1 – sample stations, 2 – borders, 3 – main rivers

Próbki gazu podglebowego pobierano w punktach pomiarowych zlokalizowanych wzdłuż przejezdnych dróg. Położenie tych punktów ustalono poprzez wykonanie rzutów prostopadłych z linii wyznaczonych profili, na których rozmieszczono je w odstępach 500 m. Lokalizację wspomnianych punktów w terenie wykonano na podstawie pomiarów odległości (odczyt licznika samochodu) i porównania z mapami topograficznymi w skali 1:100 000. W każdym punkcie pomiarowym, poza poborem próbki gazu, dokonywano odczytów współrzędnych geograficznych, wykorzystując urządzenie GPSmap 76S.

Terenowe opróbowanie geochemiczne prowadzono, wykorzystując zestaw pomiarowy i metodykę opracowaną przez M. Dzieńewicza i H. Sechmana w Katedrze Surowców Energetycznych AGH w Krakowie (Dzieńewicz & Sechman 2001, 2002). Pobór próbek polegał na zassaniu powietrza podglebowego z głębokości ok. 1.2 m za pomocą specjalnej sondy i gazoszczelnej strzykawki. Wybrana głębokość opróbowania, w świetle badań eksperymentalnych (Dzieńewicz *et al.* 1979a, 1985, Sechman 2006) oraz światowych danych literaturowych, jest optymalna. Z jednej strony eliminuje ona znaczący wpływ czynników

zewewnętrznych, z drugiej – umożliwiła rozpoznanie interesującej nas strefy przypowierzchniowej. Metodyka pomiarów zapewnia „sterylny pobór” reprezentatywnych próbek, ograniczając zakłócający wpływ atmosfery.

Przed przystąpieniem do opróbowania (poboru mieszaniny gazowej) sondę oczyszczano z ewentualnych zanieczyszczeń (skażeń). W tym celu przed wbiciem, wprowadzeniem do warstw przypowierzchniowych sondę kilkakrotnie przedmuchano specjalnie do tego celu przygotowaną strzykawką. Zabieg ten prowadzono w bezpośrednim sąsiedztwie planowanego miejsca opróbowania. W związku z tym w składzie powietrza wprowadzonego do sondy występują składniki uchodzące w tym rejonie do atmosfery. Następnie sondę wbijano do przyjętej głębokości opróbowania. Podciśnienie wywołane za pomocą strzykawki w układzie sonda – strzykawka pozwalało na zassanie (pobór) gazu, wypełniającego wolne przestrzenie w środowisku skalnym. Założone objętości pobieranych próbek wynosiły 50 ml.

Pobrane próbki gazu przetłaczano ze strzykawki do pojemnika (buteleczki) całkowicie wypełnionego stężonym roztworem czystego chemicznie chlorku sodu. Wprowadzona przez gumową membranę korka odprowadzająca igła iniekcyjna wyrównując ciśnienia, umożliwiała wypływ nadmiaru solanki, której miejsce zajmowała próbka gazowa. Równocześnie większa pojemność buteleczki (60 ml) niż pobranej próbki pozwalała na pozostawienie w niej części roztworu. Sposób ten zapewniał sterylizację pojemnika na próbę oraz jego szczelność w czasie transportu do laboratorium (w pozycji do góry dnem). Ponadto utrudniając rozpuszczalność gazów, pozwalał równocześnie na obserwację procesów napełniania pojemnika w terenie, a także poboru próbki gazowej w laboratorium do analiz chromatograficznych (Dzieńiewicz & Sechman 2001, 2002).

## **METODYKA BADAŃ LABORATORYJNYCH**

W pobranych próbkach oznaczano obecność 12 składników, tj. metanu, jego kolejnych homologów (etan, propan, i-butan, n-butan, neo-pentan, i-pentan, n-pentan), gazowych alkenów (etylen, propylen, 1-buten) i helu. Ogółem wykonano 3780 jednostkowych oznaczeń.

Pobrane próbki analizowano metodą chromatografii gazowej w Katedrze Surowców Energetycznych AGH. Oznaczenia węglowodorów przeprowadzono na aparacie GC 8160 firmy FISOONS Instruments z wykorzystaniem detekcji płomieniowo-jonizacyjnej. Oznaczenia helu wykonano na aparacie firmy CARLO ERBA Instruments, wykorzystując detekcję cieplno-przewodnościową. Cyfrową obróbkę chromatogramów wykonano, stosując program intergujący PeakSimple. Interpretację jakościowo-ilościową przeprowadzono przy użyciu gazów kalibracyjnych firmy SUPELCO i ALLTECH metodą standardu zewnętrznego. Oszacowany błąd wynosił  $\pm 2\%$  wyznaczonej wartości.

## **METODYKA ANALIZ STATYSTYCZNYCH I SPOSÓB PRZEDSTAWIENIA WYNIKÓW**

W celu wstępnej oceny statystycznej uzyskanych zbiorów stężeń wyznaczono i policzono wartości minimalne, maksymalne oraz średnie, odchylenia standardowe, mediany i procentowe udziały próbek, w których stężenia były większe od 0. Wymienione para-

metry statystyczne wyznaczono i policzono dla metanu, etanu, propanu, i-butanu, n-butanu, neo-pentanu, i-pentanu, n-pentanu, sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> i helu, a także etylenu, propylenu, 1-butenu oraz sumy alkenów C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

Dla ogólnej oceny postaci rozkładów metanu i sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> skonstruowano histogramy. Liczbę klas wyznaczono jako zaokrągloną wartość pierwiastka kwadratowego z ilości danych (Krysicki *et al.* 1994). Ze względu na duży zakres zmienności analizowanych wartości ostatnie klasy pozostawiono otwarte. W celu wydzielenia wyróżniających się podzbiorów w populacjach pomierzonych stężeń metanu i sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> skonstruowano wykresy obrazujące rozkłady prawdopodobieństwa tych populacji. Sposób wykonania tych wykresów polegał na uszeregowaniu rosnąco stężeń danego zbioru, a także policzeniu prawdopodobieństwa występowania pomierzonych wartości oraz ich wielkości skumulowanych.

Na podstawie rozkładów statystycznych analizowanych zbiorów stężeń metanu i sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> wydzielono charakterystyczne podzbiory. Podzbiory sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> przedstawiono w postaci rozkładu powierzchniowego na tle głównych elementów tektonicznych obszaru oraz rozpoznanych akumulacji węglowodorów.

Zmiany stężeń węglowodorów szeregu metanowego wzdłuż profilu A-A i F-F zobrazowano również w postaci wykresów. Przedstawiono surowe wartości pomierzonych stężeń poszczególnych homologów oraz znormalizowane i przefiltrowane wartości stężeń metanu i sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>.

Celem normalizacji było wyznaczenie wielkości względnych w stosunku do policzonego i przyjętego poziomu odniesienia (tła). W tym zakresie wykorzystano metodykę zmodyfikowaną i opracowaną przez M. Dzieńewicza i H. Sechmana (Dzieńewicz & Mościcki 1983; Saunders *et al.* 1991; Dzieńewicz & Sechman 2001). W celu przybliżenia pomierzonych wielkości do ich naturalnych rozkładów znormalizowane wartości analizowanych stężeń metanu i sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> poddano zabiegowi filtracji. Procedurę tę wykonano z wykorzystaniem filtru trzypunktowego (Dzieńewicz & Sechman 2001). W ten sposób pomierzone surowe, mało czytelne zmiany wskaźników geochemicznych zastąpiono porównywalnymi, jednoznacznymi, obiektywnymi wielkościami anomalnymi.

## WYNIKI BADAŃ

Wśród przedstawionych w tabeli 1 parametrów statystycznych uwagę zwracają wysokie stężenia metanu, a równocześnie wyraźnie niższa wartość mediany od średniej (o trzy rzędy wielkości). Relacje takie obserwuje się również w przypadku etanu, jednak w nieco mniejszych zakresach. Duży rozstęp wspomnianych zbiorów pomierzonych stężeń, a także duże różnice pomiędzy wartościami średnimi i medianami wskazują na znaczący udział wartości anomalnych. Udziały próbek ze stwierdzonymi stężeniami poszczególnych homologów alkanowych maleją wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce. Wskazuje to na głębokie pochodzenie rejestrowanych przy powierzchni stężeń alkanów. Równocześnie relatywnie duże udziały wyższych homologów metanu sugerują, że w badanych obszarach mamy do czynienia z płytko zalegającymi akumulacjami o charakterze ropno-gazowym. Próbkę, w której stwierdzono wyższe stężenia pentanów w stosunku do butanów i propanu, mogą sugerować, że lokalnie zarejestrowano obecność zanieczyszczeń antropogenicznych.

**Tabela (Table) 1**

Podstawowe parametry statystyczne obliczone dla stężeń alkanów i helu oznaczonych w 315 próbkach gazu podglebowego pobranych w wybranych obszarach ukraińskich i polskich Karpat fliszowych. Min – wartość minimalna, Max – wartość maksymalna,  $m_e$  – mediana,  $x_{sr}$  – wartość średnia,  $\sigma$  – odchylenie standardowe,  $U$  – udział próbek z pomierzonym składnikiem >0

*Principal statistical parameters of alkanes and helium concentrations measured in soil gas samples from the selected areas of Ukrainian and Polish Flysch Carpathians. Min – minimum value, Max – maximum value,  $m_e$  – median value,  $x_{sr}$  – mean value,  $U$  – percentage of samples with measured values >0 (minimum, maximum, median and mean values in vol. %*

Parametr statystyczny <i>Statistical parameter</i>	Alkany / Alkanes								Suma alkanów C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> <i>Total alkanes</i> C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	Hel
	metan <i>methane</i>	etan <i>etane</i>	propan <i>propane</i>	i-butan <i>i-butane</i>	n-butan <i>n-butane</i>	neo-pentan <i>neopentane</i>	i-pentan <i>i-pentane</i>	n-pentan <i>n-pentane</i>		
Min [ppm]	0.9	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0
Max [ppm]	498000.0	3748.6	4.127	5.386	2.261	1.271	5.328	1.306	3749.2	52.0
$x_{sr}$ [ppm]	6532.5	13.326	0.079	0.041	0.027	0.005	0.038	0.011	13.526	0.7
$\sigma$ [ppm]	43819.8	211.3	0.289	0.316	0.151	0.072	0.342	0.078	211.370	4.0
$m_e$ [ppm]	3.6	0.027	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.044	0.0
$U$ [%]	100.0	73.0	59.0	31.7	30.5	1.9	11.7	10.2	77.5	4.1

Obecność helu stwierdzonego w ok. 4% badanych prób potwierdza istnienie wglębných rozłamów.

Relacje pomiędzy parametrami statystycznymi charakteryzującymi stężenia alkenów gazowych (Tab. 2) wskazują, że również wśród nich zarejestrowano wielkości anomalne pochodzące ze źródeł naturalnych – migracja z głębi ziemi.

Rozkład statystyczny pomierzonych stężeń metanu jest prawostronnie asymetryczny z wyraźnym ogonem anomalnym zaczynającym się od ok. 7 ppm (Fig. 2A). Natomiast granice wyróżniających się podzbiorów metanu, wydzielonych na podstawie rozkładów prawdopodobieństwa (Fig. 3) wynoszą: ok. 4 ppm, ok. 6.3 ppm, ok. 50 ppm, ok. 1600 ppm i ok. 100 000 ppm.

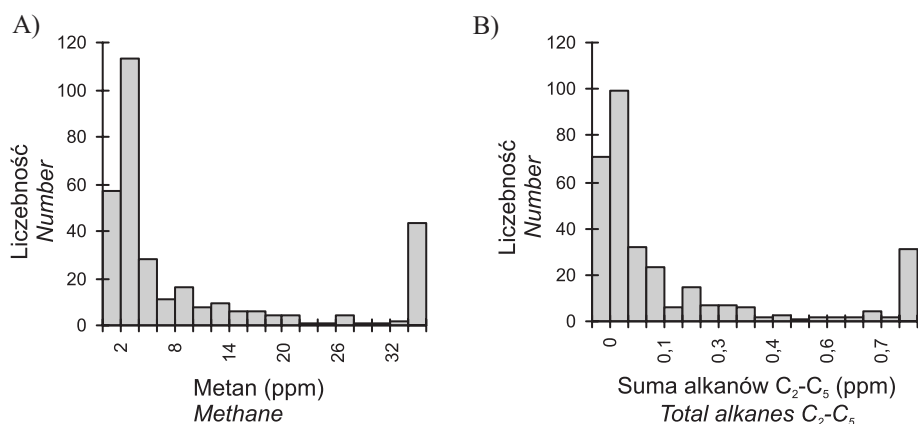
Rozkład pomierzonych stężeń sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> jest również prawostronnie asymetryczny z widocznym ogonem anomalnym (Fig. 2B). Generalnie rozkład ten podobny jest do rozkładu pomierzonych stężeń metanu. Podobieństwo to wskazuje na wspólne źródła pochodzenia rejestrowanych stężeń alkanów. Wśród populacji pomierzonych stężeń sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> wydzielono następujące granice wyróżniających się podzbiorów: ok. 0.01 ppm, ok. 0.15 ppm, ok. 0.4 ppm, ok. 1 ppm, ok. 10 ppm (Fig. 4A, B).

**Tabela (Table) 2**

Podstawowe parametry statystyczne obliczone dla stężeń alkenów oznaczonych w 315 próbkach gazu podglebowego pobranych w wybranych obszarach Ukraińskich i Polskich Karpat fliszowych. Min – wartość minimalna, Max – wartość maksymalna,  $m_e$  – mediana,  $x_{sr}$  – wartość średnia,  $\sigma$  – odchylenie standardowe,  $U$  – udział próbek z pomierzonym składnikiem >0

*Principal statistical parameters of alkenes concentrations measured in soil gas samples from the selected areas of Ukrainian and Polish Flysch Carpathians. Min – minimum value, Max – maximum value,  $m_e$  – median value,  $x_{sr}$  – mean value,  $U$  – percentage of samples with measured values >0 (minimum, maximum, median and mean values in vol. %)*

Parametr statystyczny <i>Statistical parameter</i>	Alkeny / <i>Alkenes</i>			Suma alkenów $C_2-C_4$ <i>Total alkenes <math>C_2-C_4</math></i>
	etylen <i>ethylene</i>	propylen <i>propylene</i>	1-buten <i>1-butene</i>	
Min [ppm]	0.000	0.000	0.000	0.000
Max [ppm]	131.5	0.300	0.142	131.6
$x_{sr}$ [ppm]	0.490	0.016	0.002	0.508
$\sigma$ [ppm]	7.419	0.044	0.011	7.420
$m_e$ [ppm]	0.011	0.000	0.000	0.015
$U$ [%]	54.6	25.1	5.7	59.7

**Fig. 2.** Histogramy stężeń (A) metanu i (B) sumy alkanów  $C_2-C_5$ **Fig. 2.** Histograms of (A) methane and (B) total alkanes  $C_2-C_5$  concentrations

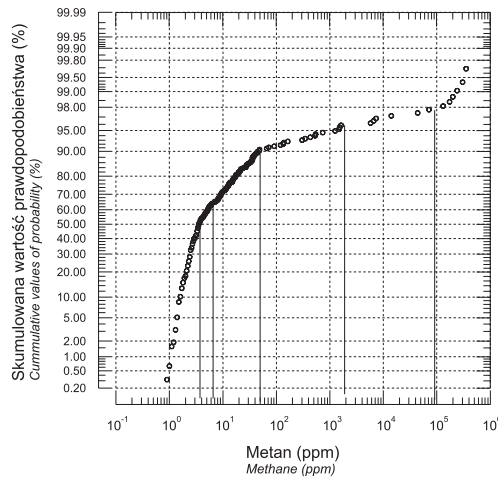


Fig. 3. Wykres prawdopodobieństwa dla stężeń metanu

Fig. 3. Cumulative frequency diagram of methane concentrations

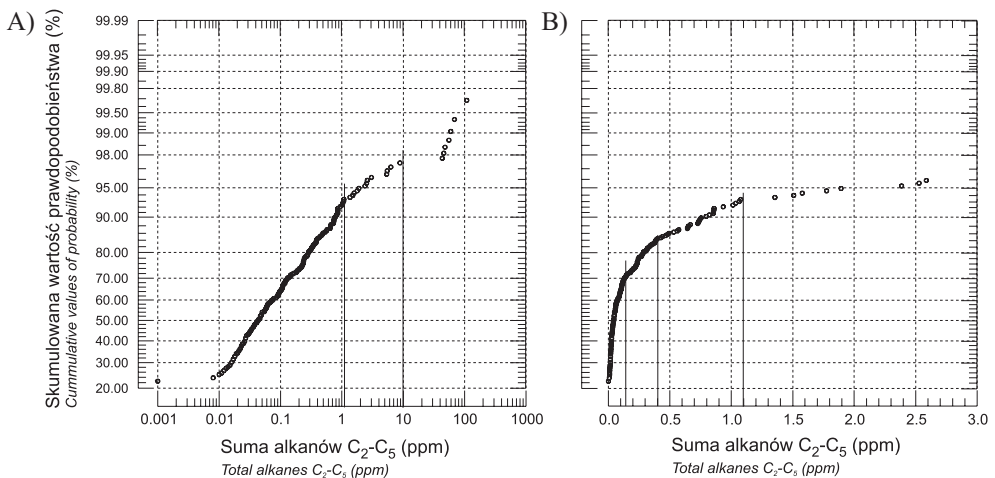
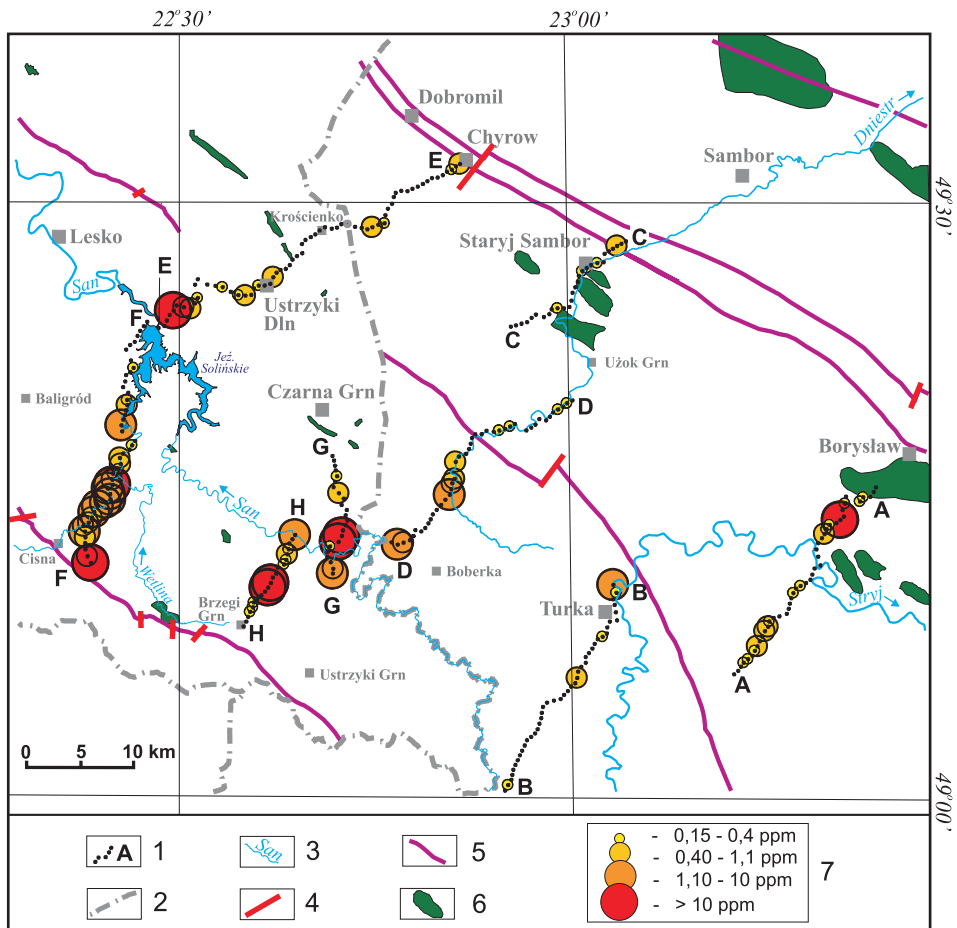


Fig. 4. Wykresy prawdopodobieństwa dla (A) zlogarytmowanych i (B) surowych stężeń sumy alkanów  $C_2-C_5$

Fig. 4. Cumulative frequency diagrams of logarithmic (A) and measured (B) values of total alkanes  $C_2-C_5$

Na podstawie wyznaczonych progów, przyjęto zakresy stężeń sumy alkanów  $C_2-C_5$ , których zmiany pokazano wzdłuż wykonanych profili (Fig. 5). Podwyższone stężenia sumy alkanów  $C_2-C_5$  zaznaczają się wzdłuż wszystkich profili. Z reguły podwyższenia te występują w kilkupunktowych strefach. Największe ich zagęszczenia ma miejsce w zachodniej i środkowej części badanego obszaru. Niektóre z nich położone są w sąsiedztwie rozpoznanych stref złożowych.

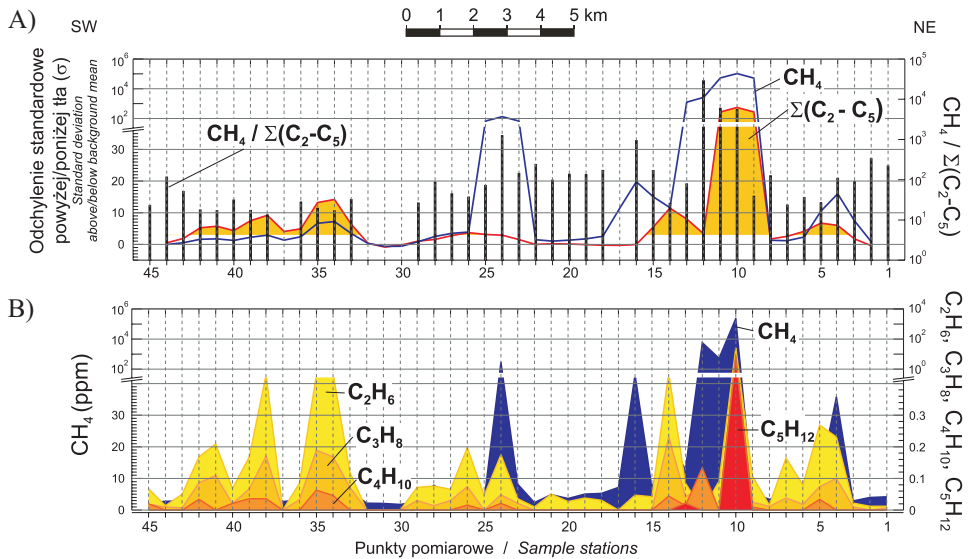




**Fig. 5.** Mapa rozkładu pomierzonych stężeń sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> na tle istniejącego modelu geologiczno-złożowego: 1 – punkty pomiarowe, 2 – granice państw, 3 – główne rzeki, 4 – uskoki, 5 – nasunięcia, 6 – rozpoznane złoża węglowodorów, 7 – zakresy stężeń sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>

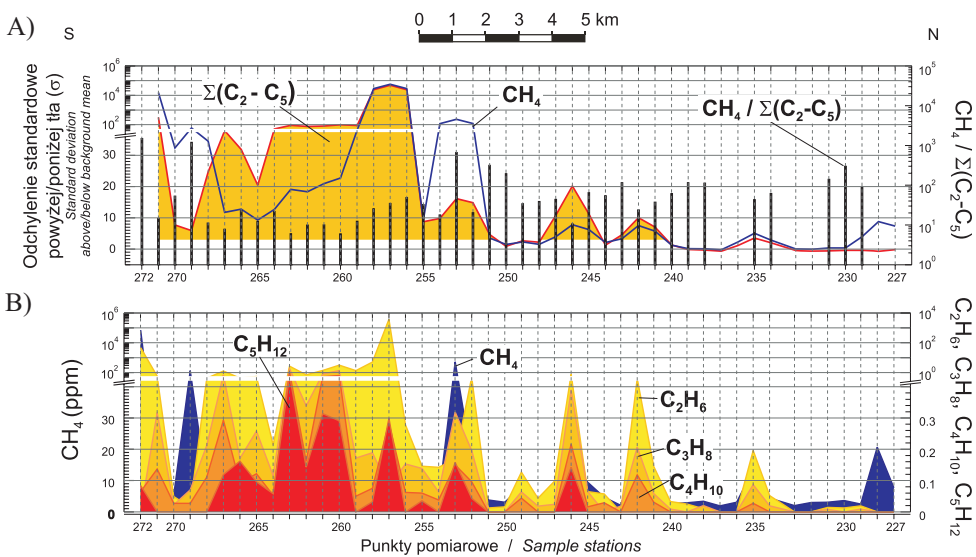
**Fig. 5.** Map of total alkanes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> concentrations presented against the background of the existing geological and reservoir model: 1 – sample stations, 2 – borders, 3 – main rivers, 4 – faults, 5 – overthrusts, 6 – oil/gas deposits, 7 – ranges of total alkanes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>

Spośród profili wykonanych na obszarze Ukrainy uwagę zwraca profil A-A (Fig. 6). Na profilu tym maksymalne stężenia metanu i sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> wynoszą odpowiednio: ok. 24% obj. i ok. 43 ppm. W jego obrębie wydzielić można dwie strefy anomalne. Rozciągają się one na długości kilku kilometrów i zlokalizowane są w SW i NE części profilu. W NE części profilu znormalizowane i przefiltrowane stężenia metanu osiągają wartość względną 10<sup>5</sup>, a sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> dochodzą do wielkości 10<sup>3</sup>. Strefa anomalna w NE części tego profilu potwierdza dotychczasowe rozpoznanie złożowe. Natomiast w części SW może wskazywać na obecność nierozpoznanych jeszcze głębokich akumulacji węglowodorów.



**Fig. 6.** Zmiany stężeń alkanów wzdłuż profilu A-A: A) wartości znormalizowane i przefiltrowane; B) wartości pomierzone (surowe)

**Fig. 6.** Changes of alkanes concentrations along A-A profile: A) normalized and filtered values; B) raw values



**Fig. 7.** Zmiany stężeń alkanów wzdłuż profilu F-F: A) wartości znormalizowane i przefiltrowane; B) wartości pomierzone (surowe)

**Fig. 7.** Changes of alkanes concentrations along F-F profile: A) normalized and filtered values; B) raw values

Na obszarze Polski uwagę zwraca profil F-F (Fig. 7). Na profilu tym maksymalne stężenia metanu i sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> wynoszą odpowiednio: ok. 13% obj. i ok. 0.4% obj. Południowa część profilu to wielka kilkukilometrowa strefa anomalna, w obrębie której znormalizowane i przefiltrowane stężenia metanu i sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> dochodzą do wartości 10<sup>5</sup>. Zarejestrowane wielkości anomalne świadczą o obecności wglębnych akumulacji. Duży udział cięższych homologów metanu może wskazywać na ich płytkie zaleganie.

Pełna interpretacja uzyskanych wyników badań geochemicznych możliwa będzie po opracowaniu i uściśleniu dotychczasowego rozpoznania geologicznego. Kompleksowa analiza wyników badań geologicznych, sejsmicznych i geochemicznych na tle dotychczasowego rozpoznania złożowego powinna udokładnić model geologiczno-złożowy badanego obszaru.

## PODSUMOWANIE

Wzdłuż wykonanych profili w ok. 30% pobranych próbek powietrza podglebowego stwierdzono anomalne stężenia składników alkanowych. Maksymalne pomierzone stężenie metanu wynosiło prawie 50% obj., a sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> – prawie 0.4% obj. Wyznaczone względne wielkości anomalne dla metanu przekraczały ponad 400 000 razy przyjętą wartość tła, a dla sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> – prawie 100 000 razy. Policzone i przyjęte wartości tła wynosiły dla metanu i sumy alkanów C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> odpowiednio ok. 3 ppm i ok. 0.03 ppm. Generalnie wszystkie analizowane homologii (od etanu do pentanów) miały anomalne stężenia. Wzajemne relacje składowe wartości anomalnych wskazują, że na badanym obszarze na niewielkich głębokościach zalegają wglębne akumulacje węglowodorów, prawdopodobnie głównie o charakterze ropno-gazowym. Pełniejszy i bardziej jednoznaczny obraz będzie można uzyskać po dokładnej analizie relacji pomiędzy wynikami powierzchniowych badań geochemicznych a przyjętym modelem geologiczno-złożowym.

*Badania sfinansowano ze środków projektu badawczego specjalnego 6/PBS/PUPW/2005-2008 pt. „Badania transgraniczne wglębnych struktur geologicznych brzeżnej strefy Karpat w aspekcie odkryć i udostępnienia nowych złóż ropy naftowej i gazu ziemnego”, realizowanego przez Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.*

*Składamy serdeczne podziękowania dr. inż. Jerzemu Mościckiemu za cenne uwagi krytyczne. Dziękujemy również mgr. inż. Julianowi Krachowi za wykonanie tłumaczeń abstraktu i streszczenia oraz mgr. inż. Grzegorzowi Machowskiemu i mgr inż. Monice Szczygiel za pomoc w przygotowaniu wyjazdu terenowego.*

## LITERATURA

- Celary M., Lenk T. & Szura T., 1961. Przykład powierzchniowego zdjęcia gazowego w warunkach karpaccich. *Nafta*, 8, 209–211.
- Duchscherer W., 1980. Geochemical methods of prospecting for hydrocarbons. *Oil and Gas Journal*, 78, 48, 194–209.

- Dzieńiewicz M., Kuśmierk J., Potera J. & Semyrka R., 1978. Perspektywy naftowe fałdu Suchych Rzek w świetle badań geochemicznych (Bieszczady). *Zeszyty Naukowe AGH Geologia*, 4, 3, 37–51.
- Dzieńiewicz M., Kuśmierk J. & Rusta T., 1979a. Optymalizacja techniki prowadzenia zdjęć gazowych w świetle badań eksperymentalnych. *Technika Poszukiwań Geologicznych*, 1, 37–42.
- Dzieńiewicz M., Kuśmierk J. & Rusta T., 1979b. Porównanie wyników powierzchniowych badań geochemicznych z budową struktur podmagurskich w południowo-zachodnim obrzeżeniu „okna tektonicznego” Mszany Dolnej. *Nafta*, 5, 145–149.
- Dzieńiewicz M. & Rusta T., 1979. *Możliwości prospekcyjne powierzchniowych metod geochemicznych dla określenia w Karpatach ropogazoności stref o skomplikowanej budowie geologicznej*. Biblioteka Główna AGH, Kraków (praca doktorska).
- Dzieńiewicz M. & Mościcki J.W., 1983. Opracowywanie wyników powierzchniowych zdjęć gazowych w geologii naftowej. *Technika Poszukiwań Geologicznych*, 4, 26–30.
- Dzieńiewicz M., Kuśmierk J. & Rusta T., 1985. Optimization of soil gas field collection techniques based on experimental studies. *APGE Bulletin*, 1, 43–56.
- Dzieńiewicz M., Sechman H. & Górecki W., 1996. *Zastosowanie powierzchniowego zdjęcia geochemicznego w prospekcji naftowej*. Projekt badawczy Komitetu Badań Naukowych w Warszawie nr 9 9238 92 03, Arch. ZSE AGH, Kraków (praca niepublikowana).
- Dzieńiewicz M. & Sechman H., 2001. Kowadło sondy udarowej do badania gruntu. Wzór użytkowy RP nr 58584, *WUP*, 05/2001
- Dzieńiewicz M. & Sechman H., 2002. Zestaw do ręcznego pobierania próbek gazowych z warstw przypowierzchniowych. Patent RP nr 184080, *WUP*, 08/2002.
- Głogoczowski J.J., 1963. Zagadnienia i kierunki współczesnej geochemii naftowej. *Nafta*, 11, 252–254.
- Horvitz L., 1985. Geochemical exploration for petroleum. *Science*, 229, 821–827.
- Karaskiewicz J., 1961. Współczesne zastosowanie mikrobiologii w poszukiwaniach złóż węglowodorów. *Nafta*, 8, 211–215.
- Karcew A.A., Tabasaranskij Z.M., Subbota M.I. & Mogilewskij G.A., 1954. *Geochemiczne metody poskows i razwiedki nieftianych i gazowych miestorożdienii*. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1–430.
- Klusman R.W., 1993. *Soil Gas and Related Methods for Natural Resource Exploration*. John Wiley & Sons, New York, 1–483.
- Krysicki W., Bartos J., Dyczka W., Królikowska K. & Wasilewski M., 1994. *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach. Część II – statystyka matematyczna*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 1–328.
- Olewicz Z.R., 1965. Korelacja w warunkach karpackich obserwacji geologicznych ze zdjęciem geochemicznym w północno-wschodnim rozszerzeniu okna Mszany Dolnej. *Geofizyka i Geologia Naftowa*, 1–3, 2–9.
- Philp R.P., 1987. Surface Prospecting Methods for Hydrocarbon Accumulations. W: Brooks J. & Welte D. (eds), *Advances in Petroleum Geochemistry*, 2, Academic Press, London, 209–250.

- Saunders D.F. Burson K.R. & Thompson C.K., 1991. Observed relation of soil magnetic susceptibility and soil gas hydrocarbon analyses to subsurface hydrocarbon accumulations. *AAPG Bulletin*, 75, 3, 389–408.
- Sechman H., 2004. *Wpływ wybranych parametrów środowiska opróbowania na gazowe wskaźniki przypowierzchniowe w prospekcyjnych naftowych badaniach geochemicznych*. Biblioteka Główna AGH, Kraków (praca doktorska).
- Sechman H., 2006. Głębokość poboru próbki gazu podglebowego w powierzchniowych badaniach geochemicznych – próba optymalizacji. *Geologia* (kwartalnik AGH), 32, 2, 117–139.
- Sokołow W.A. & Grigoriew G.G., 1962. *Mietodika i riezultaty gazowych gieochimicznych nieftiegazopiskowych rabot*. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1–403.
- Strzetelski J., 1955. Wyniki i interpretacja doświadczalnych badań geochemicznych. *Prace Instytutu Naftowego*, 40, 9–20.
- Sulimirski S. & Strzetelski J., 1951. Doświadczalny geochemiczny pomiar powierzchniowy z zastosowaniem wskaźnika bitumicznego. *Biuletyn Instytutu Naftowego – Nafta*, 2, 2.
- Szura T. & Klewski F., 1949. Pierwsze badania geochemiczne. *Nafta*, 12.
- Tedesco S.A. (ed.), 1995. *Surface Geochemistry in Petroleum Exploration*. Chapman & Hall Int. Thomson Publ. Co., New York, 1–206.

## Summary

The reconnaissance surface geochemical survey was carried out in selected areas of the Polish and Ukrainian Flysch Carpathians in September and October 2007. It intended to assess effects of current gas microemanations and basing on this, to appoint places of subsurface hydrocarbon accumulations which, in certain geologic and reservoir conditions, can represent interesting commercial hydrocarbon deposits.

The survey was conducted along selected measurement traverses, that is profiles which were running generally from NE to SW. The profile directions were determined by the following places: Boryslav – Turka – Uzhok Pass; Saryi Sambir – Hornyi Uzhok – Boberka; Lutowska – Brzegi Górne; Khyriv – Krościenko – Ustrzyki Dolne – Cisna. In sum, 315 soil gas samples were taken along approximately 150 km of the measurement traverses, of which 184 samples were taken in the Ukrainian territory and 131 in Poland (Fig. 1).

Field geochemical sampling was carried out with application of authors' own patented methodological solutions. In general, the sampling consisted in suction of the soil gas from the depth of approximately 1.2 m with the use of a special probe and a gas-tight syringe. In the samples, occurrence of 12 constituents was determined using the gas chromatography method, that is methane, its succeeding homologues (ethane, propane, i-butane, n-butane, neopentane, i-pentane, n-pentane), gaseous alkenes (ethylene, propylene, 1-butene), and helium. Maximum concentrations of methane, sum of alkanes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, and helium amounted, respectively, to approximately 50 vol. %, approximately 0.4 vol. % and 52 ppm (Tab. 1). Maximum concentration of the sum of alkenes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> was equal to about 132 ppm (Tab. 2).

The calculated values of statistical parameters and their mutual relations (Tabs 1 and 2) indicate that in the study area anomalous near-surface concentrations of alkanes and alkenes were recorded, which have come from subsurface accumulations. This is confirmed by the statistical distributions of measured concentrations of methane and sum of alkanes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> (Figs 2–4). The distribution of anomalous concentrations of the sum of alkanes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> along the profiles (Figs 5–7) confirms the previous recognition of oil and gas fields and is indicative of possibility occurrence of still undiscovered hydrocarbon accumulations.