

**ANALIZA WYNIKÓW
POWIERZCHNIOWYCH BADAŃ GEOCHEMICZNYCH
W TRANSGRANICZNEJ STREFIE
KARPAT POLSKICH I UKRAIŃSKICH**

**Analysis of results of surface geochemical surveys
in the transfrontier zone of the Polish and Ukrainian Carpathians**

Henryk SECHMAN & Marek DZIENIEWICZ

*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 latach 2007–2008 we wschodniej części polskich i zachodniej części ukraińskich Karpat Zewnętrznych, na północ od nasunięcia dukielskiego. Celem badań była ocena możliwości występowania wgłębných akumulacji węglowodorów w obszarze cechującym się powszechnym występowaniem wycieków ropnych na wychodniach intensywnie sfałdowanych i głęboko rozciętych przez erozję warstw. Badania wykonano wzdłuż 11 profili przebiegających poprzecznie do rozciągłości fliszowych jednostek strukturalno-facjalnych. Ogółem pobrano 890 próbek gazu glebowego, w których określono stężenia węglowodorów gazowych i helu. Stężenia metanu, sumy wyższych alkanów, gazowych alkenów i helu dochodziły odpowiednio do 50% obj., 0.4% obj., 132 ppm i 52 ppm. Anomalne stężenia alkanów, przedstawione graficznie na tle głównych jednostek tektonicznych Karpat oraz udokumentowanych akumulacji złożowych, generalnie potwierdziły obecność tych ostatnich. Inne anomalie wskazują na możliwość występowania nieudokumentowanych dotąd, wgłębných akumulacji węglowodorów.

Słowa kluczowe: Karpaty fliszowe, Polska, Ukraina, prospekcja naftowa, powierzchniowe badania geochemiczne, gaz glebowy, alkany

Abstract: The paper presents results of reconnaissance surface geochemical surveys carried out in the years 2007 and 2008 in the eastern Polish Carpathians and western Ukrainian Carpathians between the Carpathian Foredeep and Dukla Overthrust. The surveys intended to assess the possibility of occurrence of subsurface hydrocarbon accumulations in the area characterized by common occurrence of oil seeps at outcrops of beds, which had been intensely folded and deeply dissected by erosion. The surveys were conducted along 11 profiles. The profiles were running transversally to the strike of flysch structural-facies units. The geochemical surveys consisted in taking 890 soil-gas samples, in which concentrations of gaseous hydrocarbons and helium were determined. Concentrations of methane, higher alkanes, gaseous alkenes and helium reached to nearly 50 vol.%, 0.4 vol.%, 132 ppm and 52 ppm, respectively. The anomalous alkanes concentrations, graphically presented against the background of major Carpathian tectonic units and documented hydrocarbon deposits, have confirmed, in general, the existence of the deposits, whereas some of the concentrations have indicated possible occurrence of other, still undocumented subsurface hydrocarbon accumulations.

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

WSTĘP

Spośród znanych prospekcyjnych, powierzchniowych metod geochemicznych za podstawową w poszukiwaniach naftowych uznaje się metodę gazu wolnego. Polega ona na rejestracji i analizie obecności mikrokoncentracji węglowodorów gazowych w strefie przypowierzchniowej, będących między innymi efektem migracji z akumulacji wgłębnych do powierzchni terenu (Karcew *et al.* 1954, Sokołow & Grigoriew 1962, Dzieńiewicz *et al.* 1978, Dzieńiewicz & Rusta 1979, Klusman 1993, Tedesco 1995, Sechman 2004, Sechman & Dzieńiewicz 2007). Proces ciągłego rozpraszania węglowodorów z ich wgłębnych nagromadzeń ku powierzchni uzasadnia łączenie zarejestrowanych efektów geochemicznych z obecnością akumulacji (złoża) oraz umożliwia określenie ich głównych dróg migracji. Kompleksowe wykorzystanie wyników powierzchniowych badań geochemicznych oraz badań podstawowych (geologiczno-geofizycznych) może w znaczący sposób zwiększyć efektywność poszukiwań naftowych (Schumacher 2002).

Na obszarze polskich Karpat fliszowych pierwsze badania geochemiczne zostały wykonane w 1949 roku przez pracowników Instytutu Naftowego w Krakowie (Szura & Klewski 1949), w latach następnych były kontynuowane w różnych wariantach metodycznych (np. Strzetelski 1955, Celary *et al.* 1961, Karaskiewicz 1961, Głogoczowski 1963, Olewicz 1965, Matyasik 1994, Matyasik & Kupisz 1996). Powierzchniowe badania geochemiczne były również realizowane w szerokim zakresie regionalnym przez pracowników naszego Wydziału (poprzednio Wydziału Geologiczno-Poszukiwawczego AGH), obejmujący centralną i wschodnią część Karpat Zewnętrznych (np. Dzieńiewicz *et al.* 1978, 1979a, b, Dzieńiewicz & Rusta 1979).

W niniejszym artykule prezentowana jest całość wyników rekonesansowych badań geochemicznych wykonanych metodą gazu wolnego w latach 2007–2008 w ramach realizacji polsko-ukraińskiego projektu badawczego, ukierunkowanego na prospekcję naftową fliszowych jednostek strukturalno-facjalnych w międzyrzeczu Sanu i Stryja. Część wyników tych badań, obejmująca rezultaty uzyskane w 2007 roku, omówiona została w poprzedniej publikacji autorów (Dzieńiewicz & Sechman 2008).

W roku 2008 wykonano kolejne ciągi profili geochemicznych, w zachodniej części obszaru badań, oznaczone symbolami I, J, K (Fig. 1). Dodatkowo wykonano badania w strefach anomalii gazowych wykrytych w 2007 roku (tj. na profilach A – H) (Dzieńiewicz & Sechman 2008).

OBSZAR BADAŃ I ZAKRES WYKONANYCH PRAC

Obszar badań obejmuje głównie wychodnie serii fliszowych płaszczowin śląskiej i skolskiej pomiędzy Krosnem i Borysławiem oraz fragmenty jednostek strukturalno-facjalnych je obrzeżających, tj.: podśląskiej na NW od Sanoka (profile I i J) oraz borysławsko-pokuckiej i stebnickiej na SE od Przemyśla (profil E i K). W strefach tych badania wykonano wzdłuż wytypowanych ciągów pomiarowych – profili generalnie przebiegających

z NE na SW o łącznej długości ok. 380 km. Kierunki profili wyznaczały miejscowości: Borysław – Turka – przełęcz Użok, Stary Sambor – Łyżek Górny – Boberka – Lutowiska – Brzegi Górne, Chyrow – Krościenko – Ustrzyki Dolne – Cisna, Medyka – Zagórz – Komańcza, Zarzeczce – Krzemienna – Bukowsko, Husów – Brzozów – Jaśliśka.

Ogółem w wybranych obszarach polskich i ukraińskich Karpat fliszowych pobrano 889 próbek powietrza glebowego, w tym 315 próbek w roku 2007 oraz 574 próbki w roku 2008. Na obszarze Ukrainy pobrano 220 próbek, z czego 184 w roku 2007 i 36 w roku 2008. Na obszarze Polski pobrano 669 próbek, z czego 131 w roku 2007 i 538 w roku 2008 (Fig. 1).

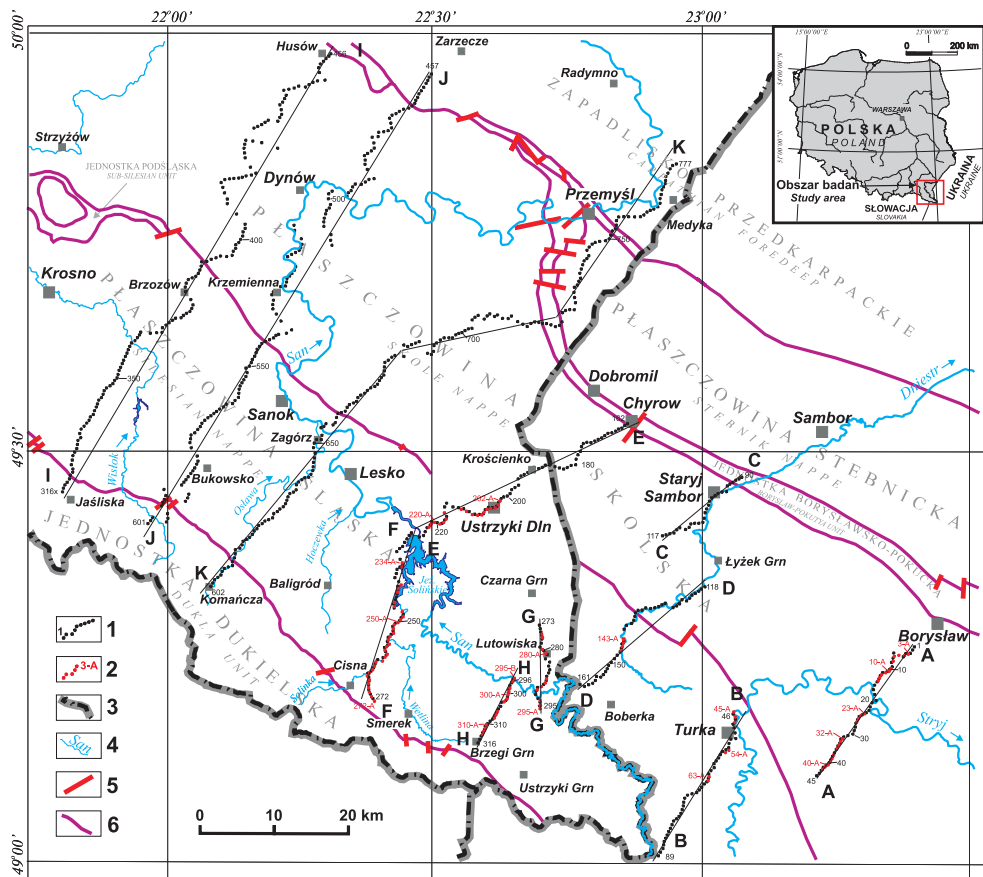


Fig. 1. Lokalizacja badań: 1 – punkty pomiarów geochemicznych wykonanych w latach 2007–2008, 2 – punkty dodatkowych pomiarów geochemicznych wykonanych w roku 2008, 3 – granice państw, 4 – główne rzeki, 5 – uskoki, 6 – nasunięcia

Fig. 1. Location of the survey area: 1 – points of geochemical measurements conducted in the years 2007–2008, 2 – points of additional geochemical measurements made in 2008, 3 – state borders, 4 – major rivers, 5 – faults, 6 – overthrusts

METODYKA BADAŃ TERENOWYCH I LABORATORYJNYCH

Badania terenowe zostały przeprowadzone we wrześniu i październiku 2007 r. oraz w okresie kwiecień – czerwiec 2008 r. Opróbowanie geochemiczne wykonano metodą gazu wolnego (Sokołow & Grigoriew 1962, Horvitz 1985, Philp 1987, Klusman 1993, Tedesco 1995).

Próbki gazu glebowego pobierano w punktach pomiarowych rozmieszczonych wzdłuż przejezdnych dróg. Położenie tych punktów określono przez wykonanie rzutów prostokątnych z linii wyznaczonych profili (trawersów), na których punkty te rozmieszczono w odstępach 500 m. Punkty pomiarowe lokalizowano w terenie na podstawie pomiarów odległości (odczyt licznika samochodu) i porównano z mapami topograficznymi w skali 1:100 000 oraz dokonywano odczytów współrzędnych geograficznych, wykorzystując urządzenie GPSmap 76S.

Powierzchniowe badania geochemiczne przeprowadzone w roku 2008 były rozszerzeniem i kontynuacją badań wykonanych w roku 2007 (Dzieńiewicz & Sechman 2008). Część z nich dotyczyła bardziej szczegółowego rozpoznania stref anomalnych wyznaczonych w roku 2007, a część wykonania powierzchniowych badań geochemicznych wzdłuż kolejnych wyznaczonych trzech profili. Te pierwsze polegały na dwukrotnym zagęszczeniu kroku pomiarowego w strefie anomalnej. Sprowadzało się to do poboru próbek gazu wolnego pomiędzy punktami pomiarowymi, w których wcześniej zarejestrowano podwyższone stężenia węglowodorów w powietrzu glebowym (Dzieńiewicz & Sechman 2008). W ten sposób pobrano 113 próbek, w tym na obszarze Polski – 77, a na obszarze Ukrainy – 36. W rezultacie w wybranych strefach informacje dotyczące przypowierzchniowych stężeń węglowodorów gazowych pochodziły z punktów pomiarowych rozmieszczonych co 250 m.

Zarówno sposób opróbowania punktów pomiarowych, jak i metodykę badań laboratoryjnych oparto na założeniach szczegółowo przedstawionych w pracy dotyczącej wyników badań z roku 2007 (Dzieńiewicz & Sechman 2008).

METODYKA ANALIZ STATYSTYCZNYCH I SPOSÓB PRZEDSTAWIENIA WYNIKÓW

W celu przeprowadzenia wstępnej oceny statystycznej uzyskanych zbiorów stężeń wyznaczono i policzono wartości minimalne, maksymalne, średnie, odchylenia standardowe i mediany. Poza tym podano liczbę próbek, w których stężenia były większe od 0, oraz obliczono ich procentowe udziały w stosunku do wszystkich pobranych próbek. Wymienione parametry statystyczne wyznaczono i policzono dla metanu, etanu, propanu, i-butanu, n-butanu, neopentanu, i-pentanu, n-pentanu, sumy alkanów C_2-C_5 i helu, a także etylenu, propylenu, 1-butenu i sumy alkenów C_2-C_4 . W obliczeniach uwzględniono łącznie wyniki pomiarów z lat 2007 i 2008.

W celu przeprowadzenia ogólnej oceny postaci rozkładów metanu i sumy alkanów C_2-C_5 skonstruowano histogramy. Liczbę klas wyznaczono jako zaokrągloną wartość pierwiastka kwadratowego z liczby danych (Krysicki *et al.* 1994). Ze względu na duży zakres zmienności analizowanych wartości ostatnie klasy pozostawiono jako otwarte. W celu wy-

dzielenia wyróżniających się podzbiorów w populacjach pomierzonych stężeń metanu i sumy alkanów C_2-C_5 skonstruowano wykresy obrazujące rozkłady prawdopodobieństwa tych populacji. Sposób wykonania tych wykresów polegał na uszeregowaniu rosnąco stężeń danego zbioru, policzeniu prawdopodobieństwa występowania pomierzonych wartości oraz ich wielkości skumulowanych.

Na podstawie rozkładów statystycznych analizowanych zbiorów stężeń metanu i sumy alkanów C_2-C_5 wydzielono charakterystyczne podzbiory. Granice wydzielonych podzbiorów wykorzystano do przedstawienia rozkładów powierzchniowych pomierzonych stężeń. Zmiany stężeń metanu i sumy alkanów przedstawiono w formie kół o zróżnicowanych średnicach i kolorystyce. Zmiany te zobrazowano na tle głównych elementów tektonicznych obszaru oraz rozpoznanych akumulacji węglowodorowych (Karnkowski 1999, Marcinkowski & Szewczyk 2008).

Na podstawie pomierzonych stężeń metanu i jego homologów policzono współczynniki CH_4/C_2H_6 (C_1/C_2) oraz C_2H_6/C_3H_8 (C_2/C_3). Pozwalają one na ocenę charakteru węglębnych źródeł rozpraszania (Pixler 1969, Nikanov 1971, Starobiniec 1986, Sundberg 1994, Belt & Rice 2002). Poza tym wielkości tych współczynników mogą sugerować także względną głębokość zalegania akumulacji węglowodorowych (Sokołow & Grigoriew 1962, Starobiniec 1986). Zbiory policzonych współczynników scharakteryzowano, obliczając wartości minimalne, maksymalne, średnie, odchylenia standardowe, mediany, liczbę i procentowe udziały próbek z policzonymi wielkościami. Ponadto dla zbiorów policzonych współczynników C_1/C_2 oraz C_2/C_3 skonstruowano histogramy i wykresy prawdopodobieństwa. Umożliwiły one scharakteryzowanie postaci rozkładów oraz wydzielenie wyróżniających się podzbiorów. W odniesieniu do tych ostatnich przeanalizowano relacje pomiędzy metanem i etanem oraz etanem i propanem, które przedstawiono w kartezyjańskim układzie współrzędnych XY .

W celu zobrazowania efektów szczegółowego rozpoznania stref anomalnych wyznaczonych w roku 2007 przedstawiono graficznie zmiany stężeń pomierzonych składników alkanowych wzdłuż profilu A-A.

ANALIZA I INTERPRETACJA WYNIKÓW BADAŃ

Wśród przedstawionych w tabeli 1 parametrów statystycznych dla zbioru stężeń metanu uwagę zwraca jego maksymalne stężenie (prawie 50% obj.) zanotowane w punkcie 209 (Fig. 3), średnia arytmetyczna wyższa od mediany o trzy rzędy wielkości, a także relatywnie wysokie odchylenie standardowe. Parametry te wskazują, że w pomierzonych stężeniach metanu znaczący udział mają wielkości anomalne (Tab. 1). Podobne relacje, ale w nieco mniejszych zakresach, obserwuje się także w przypadku zbioru stężeń sumy alkanów C_2-C_5 . Wskazuje to na fakt, że również w tym przypadku mamy do czynienia ze znaczącym udziałem wartości anomalnych (Tab. 1).

Udziały próbek ze stwierdzonymi stężeniami poszczególnych homologów alkanowych maleją wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce. Oznacza to, że zarejestrowane przy powierzchni składniki węglowodorowe są wynikiem naturalnej migracji z ich węglębnych nagromadzeń (Sokołow & Grigoriew 1962, Pixler 1969, Jones & Drozd 1983).

Równocześnie relatywnie duże udziały wyższych homologów metanu sugerują, że w badanych obszarach mamy do czynienia z przewagą płytko zalegających akumulacji o charakterze ropno-gazowym (Sokołow & Grigoriew 1962, Pixler 1969, Jones & Drozd 1983). Próbkami, w których stwierdzono wyższe stężenia pentanów niż butanów i propanu, mogą sugerować, że lokalnie zarejestrowano obecność zanieczyszczeń antropogenicznych (Tab. 1).

Tabela (Table) 1

Podstawowe parametry statystyczne obliczone dla stężeń alkanów i helu oznaczonych w 890 próbkach gazu glebowego pobranych w wybranych obszarach polskich i ukraińskich Karpat fliszowych. Min – wartość minimalna, Max – wartość maksymalna, X_{sr} – wartość średnia, S – odchylenie standardowe, M_e – mediana, N – liczba próbek z pomierzonym składnikiem >0, U – procentowy udział próbek z pomierzonym składnikiem >0

Principal statistical parameters of alkanes and helium concentrations measured in 890 soil gas samples from the selected areas of Polish and Ukrainian Flysch Carpathians. Min – minimum value, Max – maximum value, X_{sr} – mean value, M_e – median value, S – standard deviation, N – number of samples with measured values >0, U – percentage of samples with measured values >0

Parametr statystyczny <i>Statistical parameter</i>	Alkany / Alkanes								Suma alkanów C ₂ -C ₅ <i>Total alkanes C₂-C₅</i>	Hel <i>Helium</i>
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> C ₄ H ₁₀	<i>n</i> C ₄ H ₁₀	neo-C ₅ H ₁₂	<i>i</i> C ₅ H ₁₂	<i>n</i> C ₅ H ₁₂		
Min [ppm]	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Max [ppm]	498000.0	3748.6	4.13	5.39	2.26	1.27	13.4	1.31	3749.2	52.0
X_{sr} [ppm]	3746.4	5.188	0.065	0.025	0.023	0.002	0.035	0.007	5.35	0.883
S [ppm]	30019.9	126.0	0.221	0.192	0.107	0.043	0.494	0.050	126.0	3.96
M_e [ppm]	3.5	0.027	0.008	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.037	0.0
N	889	655	466	252	263	10	92	79	703	56
U [%]	100.0	73.7	52.4	28.3	29.6	1.1	10.3	8.9	79.1	6.3

Hel stwierdzony w 6.3% badanych prób potwierdza istnienie wglębnych rozłamów (Tab. 1).

Parametry statystyczne charakteryzujące stężenia kolejnych homologów alkenowych zmieniają się podobnie jak w przypadku alkanów. Maleją one wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce (Tab. 2). Relacje te sugerują ich związek z alkanami. Mogą one powstawać z alkanów w czasie relatywnie długiej ich migracji do powierzchni (Saunders *et al.* 1999). Jednak wyraźnie mniejsze stężenia alkenów w porównaniu z alkanami (Tab. 1, 2) sugerują relatywnie szybkie przenikanie tych ostatnich.

Rozkład statystyczny pomierzonych stężeń metanu jest prawostronnie asymetryczny z wyraźnym ogonem anomalnym zaczynającym się od ok. 6 ppm (Fig. 2A). Natomiast granice wyróżniających się podzbiorów metanu, wydzielonych na podstawie rozkładów prawdopodobieństwa (Fig. 2C), wynoszą: 5 ppm, 28 ppm, 56 ppm, 1000 ppm i 100 000 ppm.

Tabela (Table) 2

Podstawowe parametry statystyczne obliczone dla stężeń alkenów oznaczonych w 890 próbkach gazu glebowego pobranych w wybranych obszarach polskich i ukraińskich Karpat fliszowych. Min – wartość minimalna, Max – wartość maksymalna, X_{sr} – wartość średnia, S – odchylenie standardowe, M_e – mediana, N – liczba próbek z pomierzonym składnikiem >0, U – procentowy udział próbek z pomierzonym składnikiem >0

Principal statistical parameters of alkenes concentrations measured in 890 soil gas samples from the selected areas of Polish and Ukrainian Flysch Carpathians. Min – minimum value, Max – maximum value, X_{sr} – mean value, M_e – median value, S – standard deviation, N – number of samples with measured values >0, U – percentage of samples with measured values >0

Parametr statystyczny <i>Statistical parameter</i>	Alkeny / <i>Alkenes</i>			Suma alkenów C ₂ -C ₅ <i>Total alkenes C₂-C₅</i>
	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	1-C ₄ H ₈	
Min [ppm]	0.0	0.0	0.0	0.0
Max [ppm]	131.5	1.020	0.235	31.6
X_{sr} [ppm]	0.199	0.016	0.003	0.217
S [ppm]	4.418	0.057	0.016	4.421
M_e [ppm]	0.010	0.0	0.0	0.013
N	468	211	68	513
U [%]	52.6	23.7	7.6	57.7

Rozkład pomierzonych stężeń sumy alkanów C₂-C₅ jest również prawostronnie asymetryczny z widocznym ogonem anomalnym (Fig. 2B). Generalnie rozkład ten jest podobny do rozkładu pomierzonych stężeń metanu. Podobieństwo to wskazuje na wspólne źródła ich pochodzenia. W zbiorze pomierzonych stężeń sumy alkanów C₂-C₅ można wydzielić wyróżniające się podzbiory o następujących granicach: ok. 0.07 ppm, 0.5 ppm, 1.26 ppm, 4 ppm, 25 ppm (Fig. 2B, C).

Na podstawie wyznaczonych progów przyjęto zakresy stężeń metanu i sumy alkanów C₂-C₅, których zmiany przedstawiono wzdłuż wykonanych profili (Fig. 3, 4). Podwyższone stężenia metanu i sumy alkanów C₂-C₅ zaznaczają się na wszystkich profilach. Z reguły występują one w strefach obejmujących kilka punktów pomiarowych. Generalnie podwyższone stężenia metanu są potwierdzone przez podwyższone stężenia sumy alkanów C₂-C₅. Najwięcej stref anomalnych zarejestrowano w obrębie płaszczowiny śląskiej lub w sąsiedztwie ograniczających ją stref nasunięć. Niektóre strefy o anomalnych stężeniach alkanów potwierdzają rozpoznane obszary złóżowe. Spośród nich uwagę zwraca profil A-A (Fig. 3, 4). Potwierdza on istniejące akumulacje węglowodorowe w rejonie Borysławia. Natomiast strefa anomalna występująca w południowej części tego profilu wskazuje prawdopodobnie na obecność nierozpoznanych wiertniczo akumulacji węglowodorowych. Podobne sugestie wynikają z rozmieszczenia anomalii alkanowych na profilach F-F, H-H i południowych częściach profili G-G, I-I, J-J K-K (Fig. 3, 4). Wyjaśnienia wymaga brak podwyższonych stężeń metanu na profilu K-K nad złożem gazu ziemnego Przemyśl.

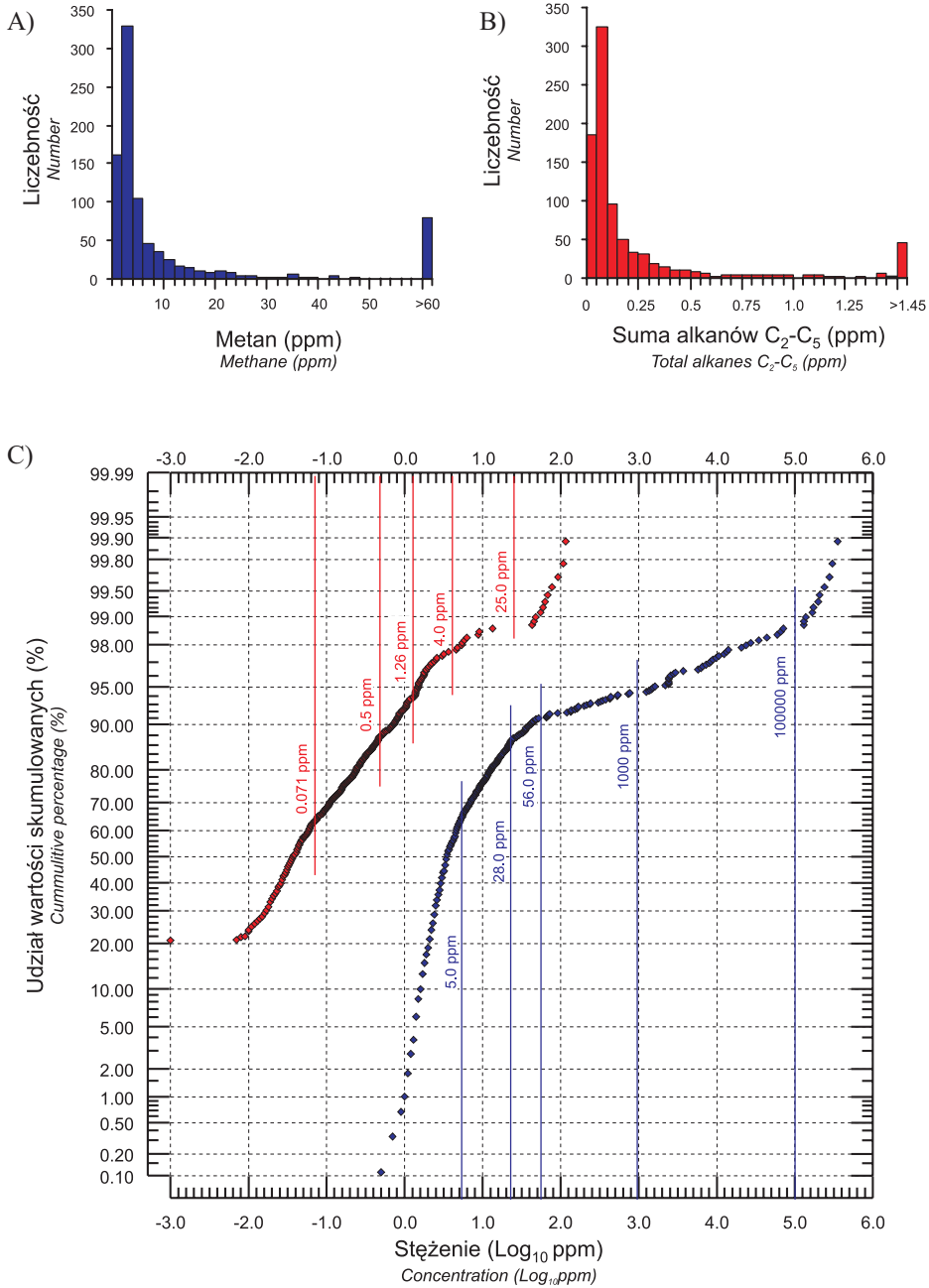


Fig. 2. Histogramy stężeń metanu (A) i sumy alkanów C₂-C₅ (B) oraz ich wykresy prawdopodobieństwa (C)

Fig. 2. Histograms of methane (A) and total alkanes C₂-C₅ concentration (B) and their cumulative frequency diagrams (C)

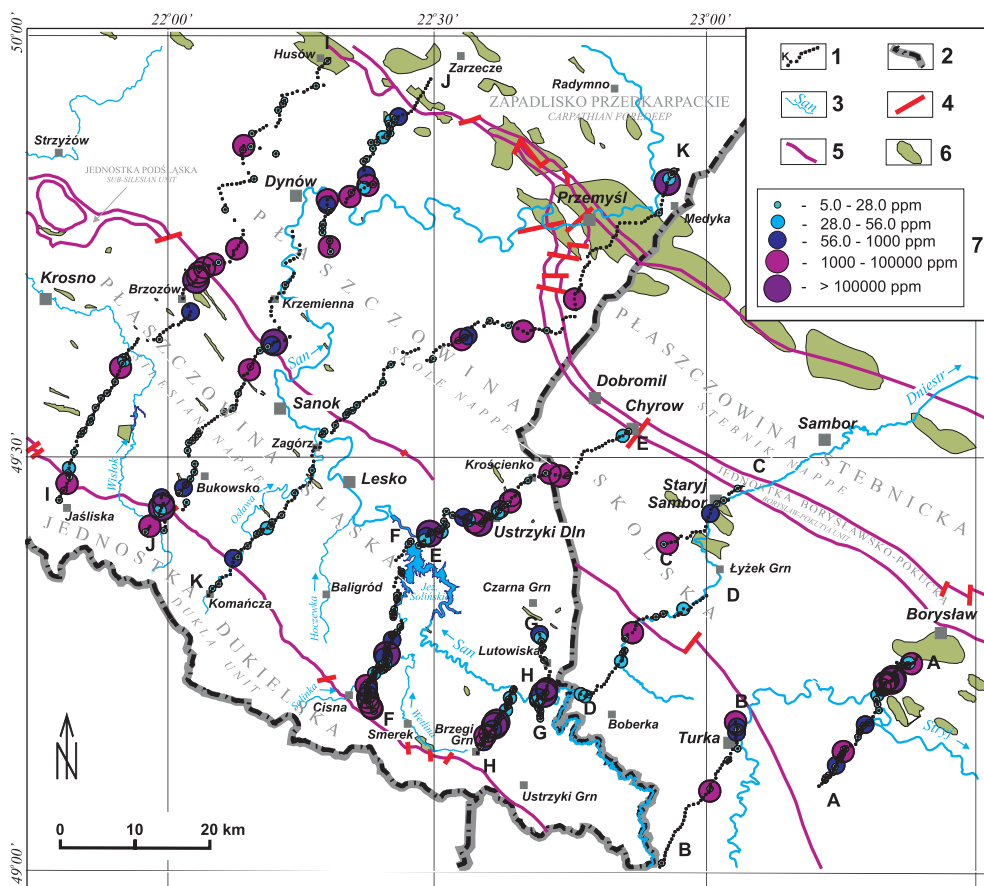


Fig. 3. Rozkład pomierzonych stężeń metanu na tle istniejącego modelu geologiczno-łożowego: 1 – punkty pomiarowe, 2 – granice państw, 3 – główne rzeki, 4 – główne uskoki, 5 – nasunięcia, 6 – rozpoznane złoża węglowodorów, 7 – zakresy stężeń metanu

Fig. 3. Distribution of methane concentrations presented against the background of the existing geological and reservoir model: 1 – sample stations, 2 – borders, 3 – main rivers, 4 – main faults, 5 – overthrusts, 6 – oil/gas deposits, 7 – ranges of methane concentrations

Na odcinku tego profilu przebiegającym ponad strefą złożową w jego południowej części zarejestrowano podwyższone stężenia cięższych homologów metanu (Fig. 4). Jednak ich pochodzenia na obecnym etapie badań nie można wiązać ze złożem Przemysł. Brak podwyższonych stężeń metanu nad złożem można wytłumaczyć jego kilkudziesięcioletnią eksploatacją, w wyniku której nastąpiło zaburzenie pola migracji węglowodorów z akumulacji wglębnych do powierzchni (Tedesco 1995). Inną przyczyną takiego stanu rzeczy może być proces bakteryjnego utleniania metanu do dwutlenku węgla. Należy zaznaczyć, że tego typu zjawiska zanotowano nad złożami Jarosław, Miocin i Radymno (Dzieniewicz & Sechman 2004, Sechman *et al.* 2005).

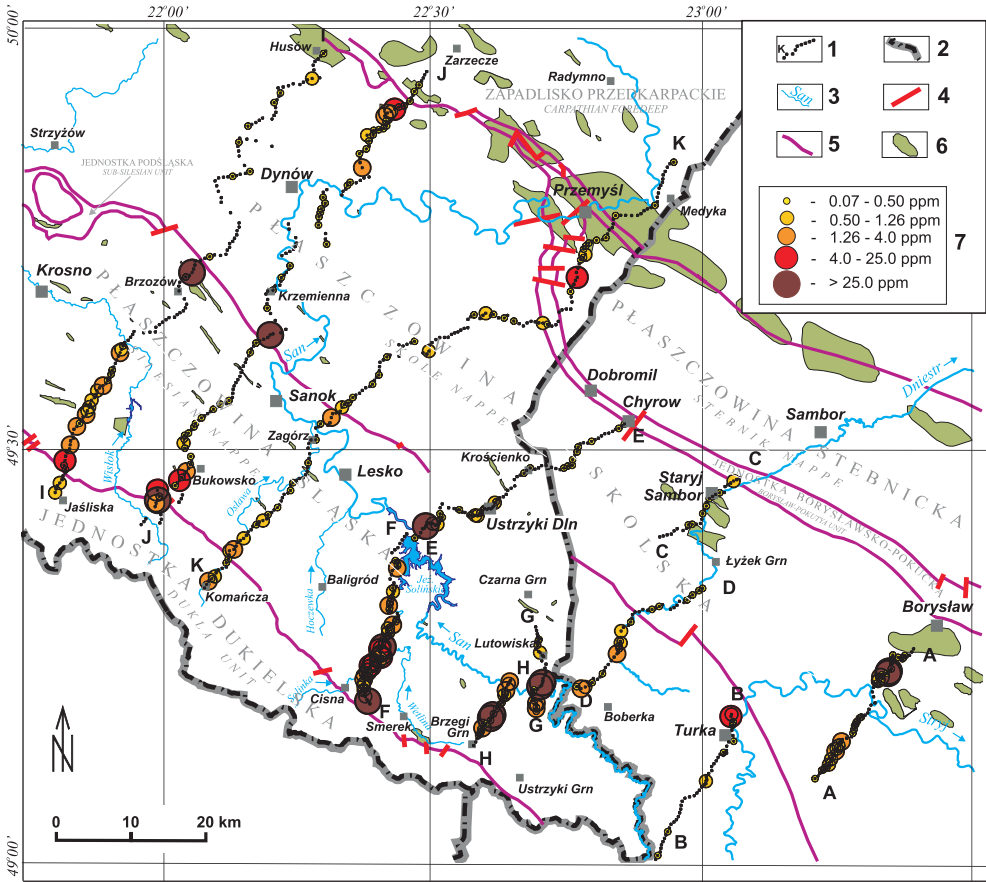


Fig. 4. Rozkład pomierzonych stężeń sumy alkanów C_2-C_5 na tle istniejącego modelu geologiczno-złożowego: 1 – punkty pomiarowe, 2 – granice państw, 3 – główne rzeki, 4 – uskoki, 5 – nasunięcia, 6 – rozpoznane złoża węglowodorów, 7 – zakresy stężeń sumy alkanów C_2-C_5

Fig. 4. Distribution of methane 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_2-C_5 concentrations

Wysokie stężenia alkanów przy relatywnie dużym udziale cięższych homologów wskazywać mogą również na stosunkowo szybkie przenikanie węglowodorów do powierzchni lub efekty pochodzące z płytko zalegających źródeł (np. z wychodni skał macierzystych lub zbiornikowych) (Sokołow & Grigoriew 1962, Tedesco 1995).

Duże zakresy zmienności, wysokie odchylenia standardowe i wyraźne różnice pomiędzy wartościami średnimi i medianami dla policzonych wartości współczynników C_1/C_2 i C_2/C_3 (Tab. 3) wskazują na obecność, zróżnicowanych pod względem składu, źródeł rozpraszania (Sundberg 1994, Belt & Rice 2002).

Tabela (Table) 3

Podstawowe parametry statystyczne obliczone dla wartości współczynników C_1/C_2 i C_2/C_3 policzonych na podstawie stężenia alkanów oznaczonych w próbkach gazu glebowego pobranych w wybranych obszarach polskich i ukraińskich Karpat fliszowych. Min – wartość minimalna, Max – wartość maksymalna, X_{sr} – wartość średnia, S – odchylenie standardowe, M_e – mediana, N – liczba próbek z policzoną wartością współczynnika, U – procentowy udział próbek z policzoną wartością współczynnika

Principal statistical parameters of C_1/C_2 and C_2/C_3 ratios calculated by alkanes concentrations measured in soil gas samples from the selected areas of Polish and Ukrainian Flysch Carpathians. Min – minimum value, Max – maximum value, X_{sr} – mean value, M_e – median value, S – standard deviation, N – number of samples with calculated ratio values, U – percentage of samples with calculated ratio values

Parametr statystyczny <i>Statistical parameter</i>	Współczynnik / Ratio	
	$\frac{C_1}{C_2}$	$\frac{C_2}{C_3}$
Min	9.9	0.1
Max	135 111.1	48 058.8
X_{sr}	552.1	122.6
S	5 488.8	2 318.1
M_e	73.5	2.2
N	655	431
U [%]	73.7	48.5

Rozkład statystyczny wartości współczynnika C_2/C_3 jest jednomodalny (Fig. 5A). Klasa modalna zawarta w przedziale 1.4–1.8 wskazuje na przewagę akumulacji o charakterze ropnym (Jones & Drozd 1983, Belt & Rice 2002). Rozkład ten posiada prawostronną asymetrię i „ogon anomalny” (Fig. 5A). Na wykresie prawdopodobieństwa tego współczynnika wyróżnić można pięć podzbiorów wartości: <0.89; 0.89–3.8; 3.8–6.8; 6.8–11.2 i >11.2 (Fig. 5C). Widoczne na histogramach wartości anomalne oraz wyróżniające się podzbiory na wykresach prawdopodobieństwa wskazują, że poza dominującymi akumulacjami ropnymi rejestruje się również sygnały od źródeł o charakterze gazowym. Potwierdza to również histogram i wykres prawdopodobieństwa wartości współczynnika C_1/C_2 (Fig. 5B, C).

Relacje pomiędzy stężeniami metanu i etanu, przedstawione w kartezyńskim układzie współrzędnych, wskazują na słabą korelację liniową (Fig. 6A). Wynika to z obecności więcej niż jednego zbioru punktów, co wskazuje na rozpraszanie metanu i etanu z różnych źródeł (Belt & Rice 2002). Natomiast korelacje liniowe pomiędzy stężeniami metanu i etanu, dla podzbiorów wydzielonych na podstawie wykresów prawdopodobieństwa współczynnika C_1/C_2 , są bardzo wysokie (Fig. 6B). Potwierdza to wcześniejsze sugestie na temat obecności różnych pod względem składu źródeł emanacji.

Relacje pomiędzy stężeniami etanu i propanu wskazują również na obecność wglębnych źródeł emanacji o różnym składzie (Fig. 7). Natomiast bardzo wysoka wartość współczynnika determinacji ($R^2 = 0.93$) w przypadku najliczniejszego zbioru punktów wskazuje, że w badanym obszarze przeważają akumulacje wglębne o charakterze ropnym (Fig. 7B).

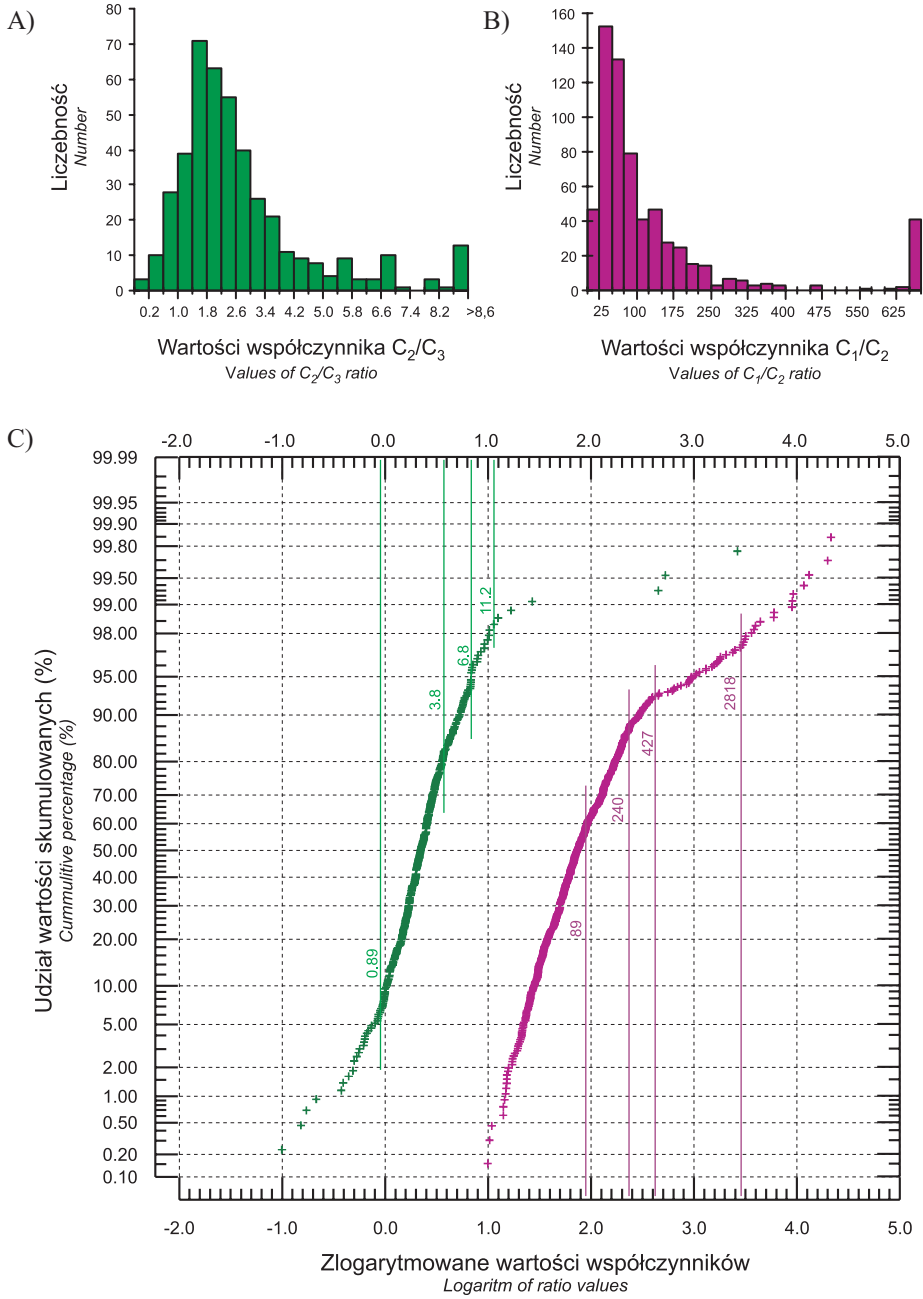


Fig. 5. Histogramy wartości współczynnika C_2/C_3 (A) i współczynnika C_1/C_2 (B) oraz ich wykresy prawdopodobieństwa (C)

Fig. 5. Histograms of C_2/C_3 ratio (A) and C_1/C_2 ratio (B) and their cumulative frequency diagrams (C)

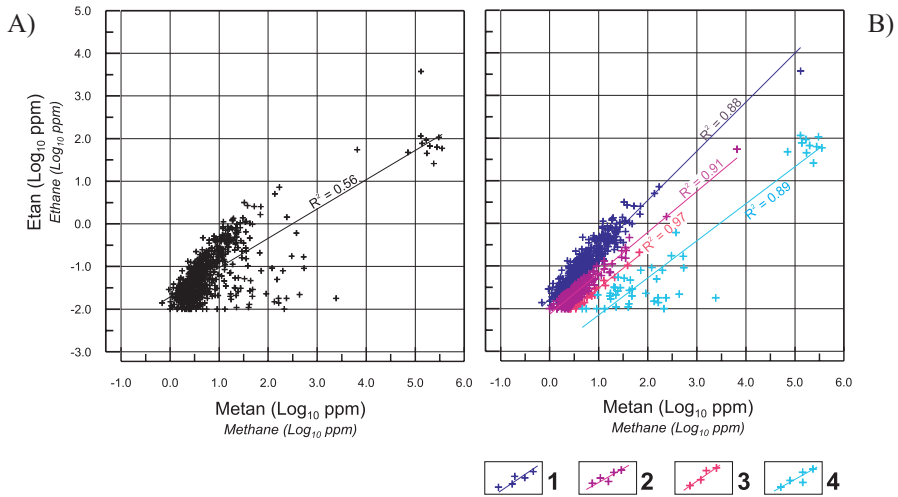


Fig. 6. Zależności pomiędzy stężeniami metanu i etanu dla: A) zbioru wszystkich punktów; B) podzbiorów wydzielonych na podstawie wartości współczynnika C_1/C_2 (podzbiory, dla których C_1/C_2 wynosi: 1 – poniżej 89, 2 – od 89 do 240, 3 – od 240 do 427, 4 – powyżej 427)

Fig. 6. Relationships between methane and ethane concentrations for: A) the set of all points; B) subset distinguished basing on values of the C_1/C_2 ratio (subsets for which C_1/C_2 amounts to: 1 – less than 89.3, 2 – from 89.3 to 240, 3 – from 240 to 427, 4 – more than 427)

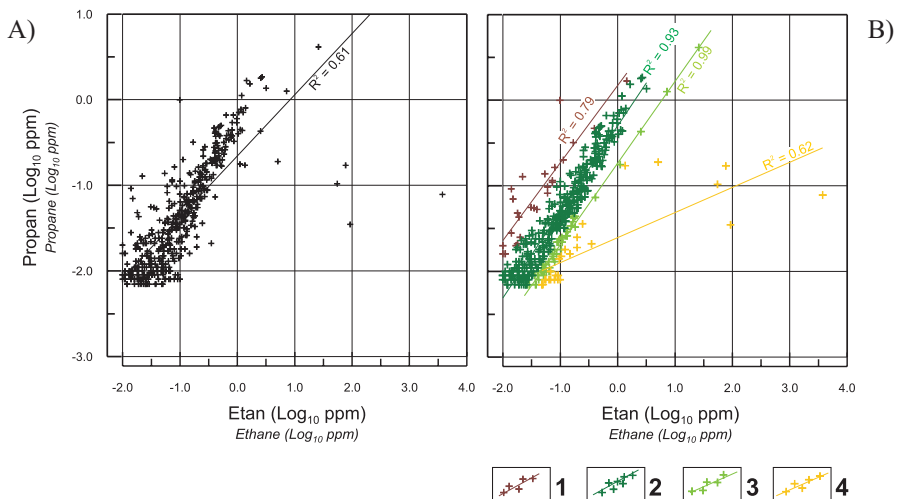


Fig. 7. Zależność pomiędzy stężeniami etanu i propanu dla: A) zbioru wszystkich punktów; B) podzbiorów wydzielonych na podstawie wartości współczynnika C_2/C_3 (podzbiory, dla których C_2/C_3 wynosi: 1 – poniżej 0.89, 2 – od 0.89 do 3.8, 3 – od 3.8 do 6.76 i 4 – powyżej 6.76)

Fig. 7. Relationship between ethane and propane concentrations for: A) the set of all points; B) sets distinguished basing on values of the C_2/C_3 ratio (subsets for which C_2/C_3 amounts to: 1 – less than 0.89, 2 – from 0.89 to 3.8, 3 – from 3.8 to 6.76, 4 – more than 6.76)

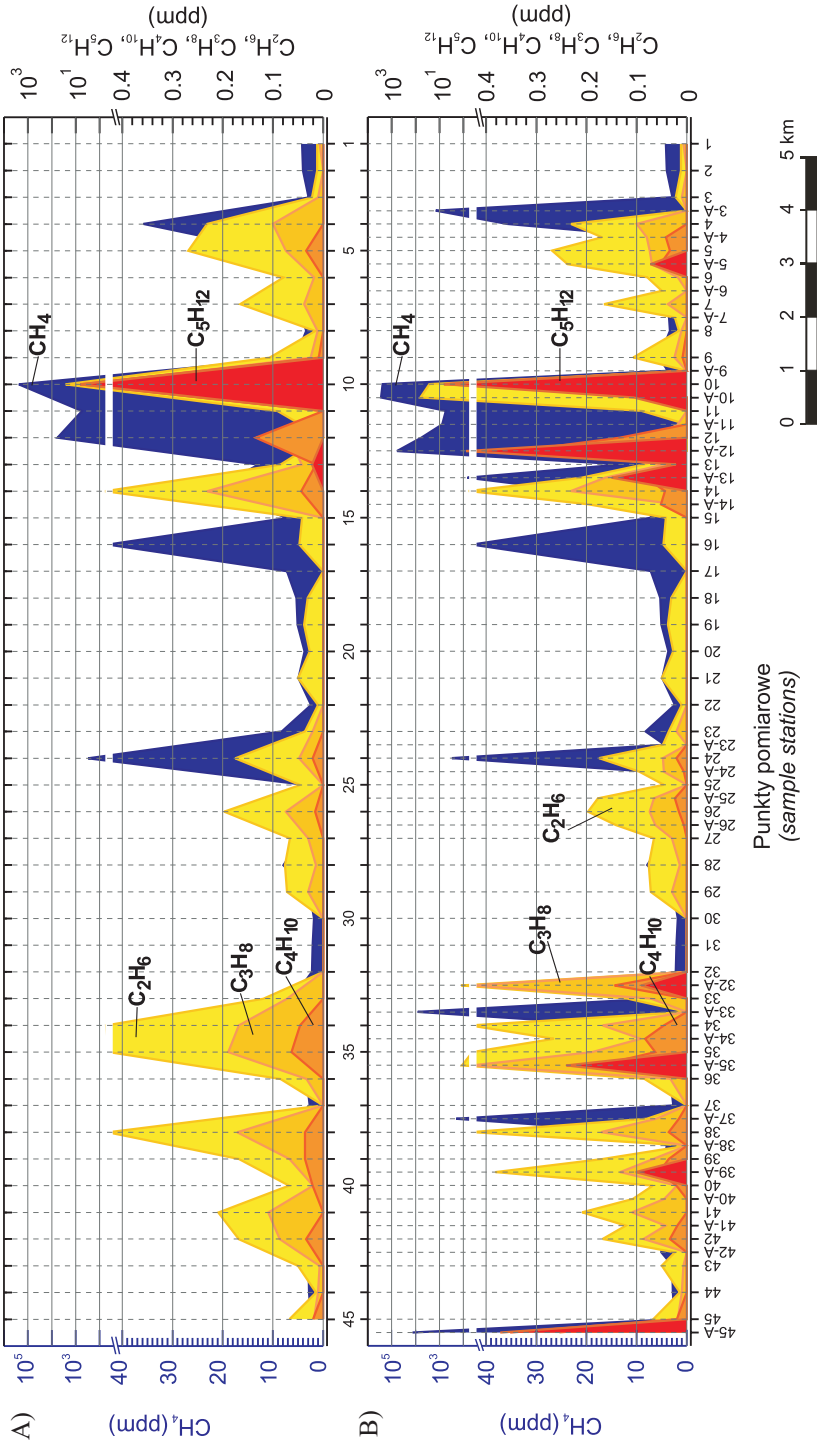


Fig. 8. Stężenia alkanów pomierzone wzdłuż profilu A-A: A) w roku 2007; B) po wykonaniu dodatkowych pomiarów w roku 2008

Fig. 8. Alkanes concentration measured along A-A profile: A) in 2007; B) after additional measurements made in 2008

Badania przeprowadzone w celu bardziej szczegółowego rozpoznania stref anomalnych w bardzo dużym stopniu potwierdziły ich istnienie. W badanych strefach w roku 2008 stężenia alkanów generalnie były niższe niż w roku 2007. W roku 2008 maksymalne stężenie metanu wynosiło 27.8% obj., przy średniej 0.4% obj. Natomiast w roku 2007 wartości te wynosiły odpowiednio 49.8% obj. i 1.8% obj. W roku 2008 maksymalne stężenie sumy alkanów C_2-C_5 wynosiło 63.2 ppm, przy średniej 0.9 ppm. Natomiast w roku 2007 wartości te wynosiły odpowiednio 3750 ppm i 38.2 ppm. Istniejące zróżnicowanie pomierzonych stężeń w roku 2007 i 2008 można wytłumaczyć zmieniającymi się czynnikami atmosferycznymi. Pomimo występujących różnic podwyższone stężenia metanu (powyżej 28 ppm) generalnie zostały potwierdzone prawie w 80% punktów pomiarowych. Natomiast podwyższone stężenia sumy alkanów C_2-C_5 (powyżej 1.26 ppm) w ok. 74%. Należy zaznaczyć, że na niektórych odcinkach profili wyznaczone wcześniej strefy anomalne zostały nie tylko potwierdzone w 100%, ale również wykryto więcej miejsc o stężeniach anomalnych powyżej przyjętych granic. Relacje takie przedstawia przykład zmian stężeń alkanów w strefach anomalnych na profilu A-A (Fig. 8).

PODSUMOWANIE

Powierzchniowe badania geochemiczne wykonane w latach 2007–2008 w wybranych rejonach polskich i ukraińskich Karpat fliszowych obejmowały pobór i analizę chromatograficzną 890 próbek powietrza glebowego z miejsc rozmieszczonych wzdłuż 11 profili o łącznej długości ok. 380 km. Badaniami objęto obszar pomiędzy południkami Borysławia na wschodzie i Krosna na zachodzie.

Maksymalne stężenie metanu stwierdzone w punkcie 209 wynosiło prawie 50% obj., sumy alkanów C_2-C_5 prawie 0.4% obj. (punkt 257), sumy alkenów C_2-C_4 ok. 0.013% obj. (punkt 209) i helu ok. 0.0052% obj. (punkt 306). Przeprowadzone analizy statystyczne wykazały, że w znaczącej liczbie próbek zarejestrowano anomalne stężenia alkanów. Zaznaczają się one na wszystkich profilach i przeważnie występują w strefach obejmujących kilka punktów. Generalnie, podwyższone stężenia metanu są potwierdzone przez podwyższone stężenia sumy alkanów C_2-C_5 . Najwięcej stref anomalnych zarejestrowano w obrębie płaszczowiny śląskiej lub w sąsiedztwie ograniczających ją stref nasunięciowych. Niektóre anomalie powierzchniowe potwierdzają udokumentowane obszary złożowe, natomiast inne wskazują na prawdopodobną obecność nierozpoznanych jeszcze akumulacji. Relatywnie wysokie stężenia wyższych homologów metanu oraz relacje pomiędzy nimi wskazują, że są one w głównej mierze wynikiem naturalnej migracji z ich wgłębnych nagromadzeń o charakterze ropnym. Pojawiające się ekstremalnie wysokie wartości stężeń alkanów i relatywnie duży udział cięższych homologów sugerować mogą również ich rozpraszanie ze źródeł płytko zalegających (np. wychodni skał macierzystych). Obecność helu w niektórych próbkach wskazuje na migrację węglowodorów do powierzchni także wzdłuż wgłębnych rozłamów. Sporadycznie pojawiają się również efekty pochodzące ze współczesnych procesów biochemicznych i zanieczyszczeń antropogenicznych. O pierwszym z nich może świadczyć obecność samego metanu (np. w punktach: 116, 140, 355, 509, 599). Natomiast o drugim – wzrastający udział coraz to cięższych jego homologów (np. 12-A, 13-A, 46).

Badania przeprowadzone w celu bardziej szczegółowego rozpoznania stref anomalnych nie tylko potwierdziły ich istnienie, ale również w niektórych przypadkach pozwoliły na ich udokumentowanie większą liczbą punktów.

Pełniejszy i bardziej jednoznaczny obraz będzie można uzyskać po dokładnej, kompleksowej analizie relacji pomiędzy wynikami powierzchniowych badań geochemicznych a modelami systemów naftowych, rekonstruowanymi obecnie dla omawianego obszaru (Maćkowski *et al.* 2009).

Autorzy składają serdeczne podziękowanie prof. dr. hab. inż. Janowi Kuśmierkowi za cenne uwagi do wczesnej wersji artykułu. Za recenzję oraz wszystkie uwagi krytyczne dziękujemy dr. inż. Dariuszowi Więclawowi. Dziękujemy również mgr. inż. Julianowi Krachowi za wykonanie tłumaczeń abstraktu i streszczenia.

Badania zostały sfinansowane ze środków projektu badawczego specjalnego PBS/PUPW/6/2005 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.

LITERATURA

- Belt J.Q. & Rice G.K., 2002. Application of statistical quality control measures for near-surface geochemical petroleum exploration. *Computers & Geosciences*, 28, 243–260.
- Celary M., Lenk T. & Szura T., 1961. Przykład powierzchniowego zdjęcia gazowego w warunkach karpaccich. *Nafta*, 8, 209–211.
- Dzieńiewicz M. & Rusta T., 1979. *Możliwości prospekcyjne powierzchniowych metod geochemicznych dla określenia w Karpatach ropogazonośności stref o skomplikowanej budowie geologicznej*. Biblioteka AGH, Kraków (praca doktorska).
- Dzieńiewicz M. & Sechman H., 2004. Możliwości prospekcyjne gazowych przypowierzchniowych wskaźników geochemicznych w rejonie Radymna (zapadlisko przedkarpaccie). *Polish Journal of Mineral Resources*, 8, 125–130.
- Dzieńiewicz M. & Sechman H., 2008. Powierzchniowe badania geochemiczne w wybranych obszarach polskich i ukraińskich Karpat fliszowych. *Geologia* (kwartalnik AGH), 34, 3, 489–502.
- Dzieńiewicz M., Kuśmierk J., Potera J. & Semyrka R., 1978. Perspektywy naftowe fałdu Suchych Rzek w świetle badań geochemicznych (Bieszczady). *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.

- 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.
- Jones V.T. & Drozd R.J. 1983. Prediction of oil or gas potential by near-surface geochemistry. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, 67, 6, 932–952.
- Karaskiewicz J., 1961. Współczesne zastosowanie mikrobiologii w poszukiwaniach złóż węglowodorów. *Nafta*, 8, 211–215.
- Karcew A.A., Tabasarskij Z.M., Subbota M.I. & Mogilewskij G.A., 1954. *Geochemiczne metody poszukiwania i rozwiadki ropy naftowej i gazowych miastorozdzenii*. Gostoptiechizdat, Moskwa.
- Karnkowski P., 1999. *Oil and Gas Deposits in Poland*. Geosynoptics Society „Geos”, Cracow.
- Klusman R.W., 1993. *Soil Gas and Related Methods for Natural Resource Exploration*. John Wiley & Sons, New York.
- Krysicki W., Bartos J., Dyczka W., Królikowska K. & Wasilewski M., 1994. *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach. Część II. Statystyka matematyczna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Maćkowski T., Kuśmierk J., Reicher B., Baran U., Kosakowski P., Łapinkiewicz A.P., Machowski G., Papiernik B., Szczygieł M., Zając A. & Zych I., 2009. Dwuwymiarowe modele termicznego przeobrażenia materii organicznej i ekspulsji węglowodorów w transgranicznej strefie Karpat polsko-ukraińskich. *Geologia* (kwartalnik AGH), 35, 4/1.
- Marcinkowski A. & Szewczyk E., 2008. Produktywność karpaccich skał zbiornikowych w świetle wydobycia węglowodorów. *Geologia* (kwartalnik AGH), 34, 3, 405–421.
- Matyasik I., 1994. Badania geochemiczne realizowane w IGNiG dla potrzeb górnictwa naftowego. *Symposium pt. „Badania geochemiczne i petrofizyczne w poszukiwaniach ropy naftowej i gazu ziemnego”, Balice k. Krakowa 27–28.06.1994*, 140–152.
- Matyasik I. & Kupisz L., 1996. Geologiczno-geochemiczne uwarunkowania generacyjne warstw menilitowych depresji strzyżowskiej. *Nafta-Gaz*, 11, 649–480.
- Nikanov V.F., 1971. Distribution of methane homologs in gas and oil fields. *Akademija Nauk SSSR Doklady*, 206, 234–246.
- Olewicz Z.R., 1965. Korelacja w warunkach karpaccich 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.
- Pixler B.O., 1969. Formation evaluation by analysis of hydrocarbon ratios. *Journal of Petroleum Technology*, 21, 665–670.
- Saunders D.F., Burson K.R. & Thompson C.K., 1999. Model for hydrocarbon microseepage and related near-surface alterations. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, 83, 1, 170–184.

- Schumacher D., 2002. Managing exploration risks – lessons learned from surface geochemical surveys and post-survey drilling results. *American Association of Petroleum Geologist Oral Presentation*, AAPG Convention, Houston, TX.
- 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., Dzieńiewicz M. & Górecki W., 2005. Results of surface geochemical survey in the Radymno area (the Carpathian Foredeep). *67th EAGE [European Association of Geoscientists & Engineers] conference & exhibition, Madrid 13–16.06.2005*, P231.
- Sechman H. & Dzieńiewicz M., 2007. Influence of soil moisture on the results of surface geochemical survey applied to petroleum exploration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 56, 4, 267–282.
- Sundberg K.R., 1994. Surface geochemistry applications in oil and gas exploration. *Oil and Gas Journal*, 6, 47–58.
- Sokołow W.A. & Grigoriew G.G., 1962. *Mietodika i riezultaty gazowych gieochimicznych nieftiegazonostykh rabot*. Gostoptiechizdat, Moskwa.
- Starobiniec I.S., 1986. *Gazochimicheskiye pokazateli nieftiegazonosti i prognoz sostawa ugliwodorodnykh skoplieniij*. Nedra, Moskwa.
- Strzetelski J., 1955. Wyniki i interpretacja doświadczalnych badań geochemicznych. *Prace Instytutu Naftowego*, 40, 9–20.
- Szura T. & Klewski F., 1949. Pierwsze badania geochemiczne. *Nafta*, 12, 342–347.
- Tedesco S.A. (Ed.), 1995. *Surface Geochemistry in Petroleum Exploration*. Chapman & Hall Int. Thomson Publ. Co., New York.

Summary

The paper presents results of reconnaissance surface geochemical surveys carried out in the years 2007 and 2008 in the eastern Polish Carpathians and western Ukrainian Carpathians between the Carpathian Foredeep and Dukla Overthrust. The surveys intended to assess the possibility of occurrence of subsurface hydrocarbon accumulations in the area characterized by common occurrence of oil seeps at outcrops of beds, which had been intensely folded and deeply dissected by erosion. The surveys were conducted along 11 profiles which had total length of approximately 380 km. The profiles were running transversally to the strike of flysch structural-facies units, with reference to lines of regional petroleum-geologic traverses, which were constructed for recognition of petroleum systems in the near-border zone. The profile directions were determined by the following places: Boryslav – Turka – Uzhok Pass; Staryi Sambir – Hornyi Łyżek – Boberka – Lutowska – Brzegi Górne; Khyriv – Krościenko – Ustrzyki Dolne – Cisna; Medyka – Zagórz – Komańcza; Zarzecze – Krzemienna – Bukowsko; and Husów – Brzozów – Jaśliska (Fig. 1).

Moreover, in 2008 more detailed recognition of anomalous zones appointed in 2007 was obtained.

Field geochemical sampling was carried out with application of authors' own patented methodological solutions. In general, the sampling consisted in suction of the soil air from the depth of approximately 1.2 m with the use of a special probe and a gas-tight syringe. In sum, 890 samples of the soil gas were taken. 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, neo-pentane, i-pentane, and n-pentane), gaseous alkenes (ethylene, propylene, 1-butene), and helium. Maximum concentrations of methane, sum of alkanes C₂-C₅, and helium amounted to approximately 50 vol.%, approximately 0.4 vol.% and 52 ppm, respectively (Tab. 1). Maximum concentration of the sum of alkenes C₂-C₄ was equal to about 132 ppm (Tab. 2). To assess the character of dissipative sources, values of the C₁/C₂ and C₂/C₃ ratios were calculated (Tab. 3).

The measured concentration sets and values of the ratios were statistically analyzed. Within this sphere, the character of changes of the analyzed magnitudes was assessed, outstanding subsets were distinguished, their mutual relations were determined, and correlations between selected magnitudes were made. These analyzes were carried out based on histograms (Figs 2A, B, 5A, B), probability diagrams (Figs 2C, 5C) and correlation diagrams (Figs 6 and 7).

Changes of concentrations of methane and the sum of alkanes C₂-C₅ within the range of the distinguished subsets were shown along the recorded profiles against the background of major tectonic units and documented hydrocarbon deposits (Figs 3, 4).

An example of investigation results regarding more detailed recognition of the anomalous zones is presented in figure 8.

The statistical analyses have evidenced that anomalous concentrations of alkanes were recorded in considerable amount of samples. Such concentrations appear along all the profiles and occur mostly in several points' zones. In general, the increased methane concentrations are confirmed by increased concentrations of the sum of alkanes C₂-C₅. The largest number of the anomalous zones was recorded within the limits of the Silesian Nappe or in the vicinity of encompassing thrust zones. Some surface anomalies confirm the documented zones of hydrocarbon deposits, whereas other anomalies imply presence of still unrecognized accumulations. Relatively high concentrations of methane homologues, which were recorded in the near-surface zone, as well as relations between them indicate that they result mostly from natural migration from subsurface accumulations of oil. The appearing extremely high values of the alkane concentrations and relatively high proportion of heavier homologues may also suggest their dissipation from shallow sources (e.g. outcrops of source rocks). Presence of helium in some of the samples indicates hydrocarbon migration to the surface also along deep-seated fractures. Sporadically, also effects of recent biochemical processes and anthropogenic pollution appear. The former may be evidenced by the presence of methane alone, whereas the latter may be evidenced by increasing proportion of methane homologues.

The investigations carried out for more detailed recognition of anomalous zones not only confirmed their existence but, in some cases, allowed the authors to document them with larger amount of points.