

Inkluzje fluidalne w halicie oraz bituminy w solach ewaporatów miocenijskich ukraińskiego Przedkarpacia jako wskaźnik występowania nagromadzeń węglowodorów w nizej leżących utworach

Dariusz Więclaw¹, Stanislav F. Lytvyniuk², Volodymyr M. Kovalevych², Tadeusz M. Peryt³



D. Więclaw S.F. Lytvyniuk V.M. Kovalevych T.M. Peryt

Fluid inclusions in halite and bitumens in rock salt from Miocene evaporites in the Ukrainian Fore-Carpathian region: as indicators of hydrocarbon accumulations in the underlying strata. *Prz. Geol.*, 56: 837–841.

Abstract. Fluid inclusions in halite from Miocene rock salt of the Ukrainian Carpathian Foredeep Basin in locations where evaporites overlie oil and gas reservoir rocks are characterized by their high methane content and the presence of oil droplets in some of them. They are thus similar to fluid inclusions reported from geochemical aureoles around oil and gas accumulations in the

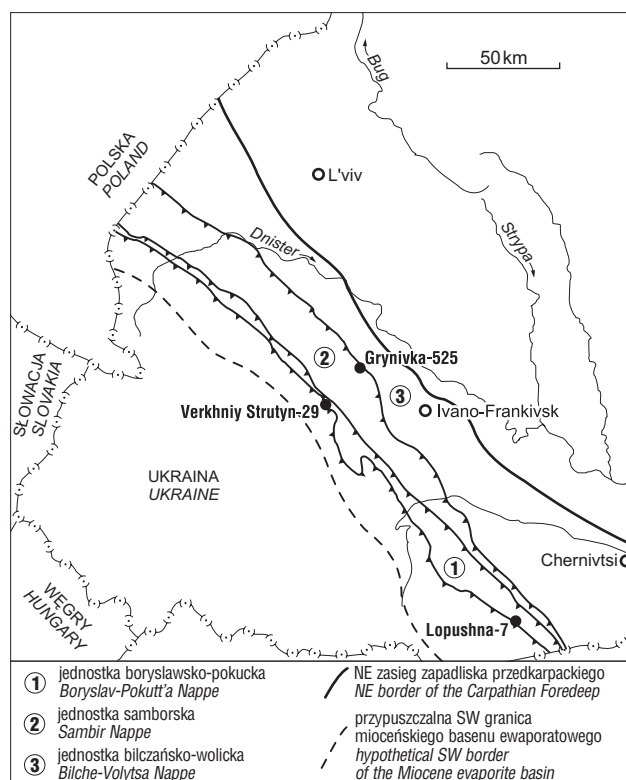
Zechstein (Upper Permian) of western Poland (Kovalevych et al., 2008). Geochemical analyses of bitumen in bulk samples of rock salt (including content and distribution of n-alkanes and isoprenoids, carbon isotope ratios) suggest a varied origin: hydrocarbon extracted from halite from boreholes located in proximity (proved or assumed) of oil and gas deposits (Lopushna-7, Grynivka-525) are probably related to organic material dispersed within the rock salt itself, and those from the barren areas (Verkhniy Strutyn-29) are most probably cogenetic with oil accumulated in the deposits of the Boryslav-Pokuttya Nappe.

Keywords: fluid inclusions, bitumens, stable carbon isotopes, biomarkers, Miocene, Carpathian Foredeep, evaporites

Wyniki badań inkluzji fluidalnych w halicie oraz bituminów w solach z cechsztyńskich ewaporatów zachodniej Polski dowiodły, że w profilach soli nad złożami węglowodorów inkluzje gazowo-płynne w halicie cechują się wysoką zawartością metanu oraz obecnością — w niektórych z nich — globuli twardych bituminów. Bituminy rozsiane w solach (włączając w to także globule w inkluzjach) są genetycznie powiązane z bituminami w ropie naftowej złóż (Kovalevych i in., 2008). Tym samym uzyskano nowy wskaźnik prognozujący obecność złóż węglowodorów w nizej występujących utworach badanego regionu. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki podobnych badań, wykonanych na obszarze przedkarpackiej prowincji ropo-gazonośnej, cechującej się dużo bardziej złożoną tektoniką.

Objekt i metodyka badań

Badane próbki soli (tab. 1 i 2) pochodziły z trzech stref zapadliska przedkarpackiego (ryc. 1): zewnętrznej (bilczańsko-wolickiej), środkowej (płaszczowiny samborskiej nasuniętej na przedpole) oraz wewnętrznej (płaszczowiny borysławsko-pokuckiej, nasuniętej na płaszczowinę samborską i podścielajace ją przedpole). W strefie borysławsko-pokuckiej ewaporaty miocenijskie występują w eggenburgu, w strefie bilczańsko-wolickiej w badenie, a w strefie samborskiej w eggenburgu, badenie i być może także w karpacie (zob. dyskusja w Wójtowicz i in., 2003; Hryniv i in., 2007).



Ryc. 1. Lokalizacja badanych otworów z solami miocenijskimi
Fig. 1. Location of the samples studied of Miocene salts

Próbka z otworu Lopushna-7 została pobrana z dużej głębokości, 14 m nad złożem ropy, stwierdzonym w tym wierceniu. Halit w tej próbce był całkowicie przekrystalizowany i zawierał pojedyncze gazowo-ciekłe inkluzje o wysokim wewnętrznym ciśnieniu. W otworze Grynivka-525, w którym sól stwierdzono na stosunkowo niewielkiej głębokości, zakłada się występowanie złoża węglowodorów w

¹Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

²Institute of Geology and Geochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Naukova 3A, 79060 Lviv, Ukraina

³Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

podścielających utworach. W solach z tego wiercenia, skąd do badań pobrano dwie próbki, stwierdzono wcześniej pierwotne struktury szewronowe, utworzone przez jednofazowe inkluzje ciekłe, oraz inkluzje wtórne (związane z zabliźnionymi szczelinami) z kropelkami ropy w solankach o wysokim ciśnieniu wewnętrznym (Galamay & Baranenko, 2004). Także z niewielkiej głębokości została pobrana jedna próbka z otworu Verkhniy Strutyn-29, w profilu którego nie stwierdzono złoża węglowodorów. Halit w tej próbce jest prawie całkowicie przekrystalizowany, z wyjątkiem bardzo rzadkich reliktyw pierwotnych struktur szewronowych, utworzonych przez jednofazowe inkluzje solanek.

Skład gazów występujących w inkluzjach analizowano za pomocą spektrometru mas w Instytucie Geologii i Geochemii Paliw Kopalnych Narodowej Akademii Nauk we Lwowie (analityk: O. Jarynych). Tam też pomierzono temperaturę homogenizacji inkluzji (metodykę badań inkluzji stosowaną w tym ośrodku naukowym przedstawili Kovalevych i in., 2008).

W celu geochemicznego scharakteryzowania bituminów obecnych w solach i ich korelacji z rozproszoną materią organiczną próbki zostały oczyszczone mechanicznie ze śladów płuczki, skruszone do frakcji poniżej 1 mm, a następnie wyekstrahowane dichlorometanem (DCM). Otrzymane bituminy zostały rozdzielone na frakcje: węglowodorów nasyconych, węglowodorów aromatycznych i żywicy, które wydzielono na kolumnie chromatograficznej, używając jako eluentów odpowiednio *n*-heksanu, toluenu i mieszaniny toluen:metanol (1:1) oraz asfaltenów, które zostały wytracone za pomocą *n*-heksanu przed rozdzieleniem na kolumnie. Dystrybucja węglowodorów nasyconych C_{15+} (*n*-alkanów i izoprenoidów) została oznaczona na chromatografii gazowej Hewlett Packard 5890 Seria II. Analizę składu trwałych izotopów węgla wykonano metodą *on-line* na aparacie *Finigan Delta Plus* sprzęgniętym z analizatorem elementarnym *Carlo Erba 1108 EA* i podano w konotacji względem wzorca PDB. Dokładność pomiaru ^{13}C wynosiła $\pm 0,2\%$. Wszystkie te badania wykonano w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Wyniki

Na podstawie wyników analizy składu gazów w inkluzjach stwierdzono, że w próbce soli pobranej sponad złoża ropy w profilu otworu Lopushna-7 oraz w dwóch próbkach z otworu Grynivka-525 (zawierających inkluzje fluidalne z kropelkami ropy) w składzie gazu dominuje metan, nato-

miast w gazie z inkluzji w próbce pobranej z profilu otworu Verkhniy Strutyn-29 przeważa N_2 (jest go dwukrotnie więcej niż CH_4). W inkluzjach próbek z otworów Lopushna-7 i Grynivka-525 stwierdzono niewielką zawartość CO_2 i H_2 , natomiast w inkluzjach soli z otworu Verkhniy Strutyn-29 zawartość tych gazów, a zwłaszcza CO_2 , była dużo większa (tab. 1).

Wyniki geochemicznych badań bituminów obecnych w solach przedstawiono w tab. 2. Zawartość bituminów wynosi od 30 (Verkhniy Strutyn-29) do 110 ppm (Lopushna-7). W składzie bituminów dominują żywice — od 41 (Lopushna-7) do 57% wag. (Grynivka-525, na gł. 489 m) oraz węglowodory nasycone (od 23 do 39% wag.). Najmniej jest asfaltenów, których zawartość nie przekracza 5% wag. Wartości wskaźników preferencji węglowodorów nieparzystowęgłowych nad parzystowęgłowymi zmieniają się w szerokim zakresie: $CPI_{(17-31)}$ od 1,05 do 1,34, $CPI_{(17-23)}$ od 0,91 do 1,08, a $CPI_{(25-31)}$ od 1,21 do 1,87. Wskaźniki obliczone na podstawie dystrybucji *n*-alkanów i izoprenoidów wynoszą: Pr/Ph od 0,06 do 0,26; Pr/*n*- C_{17} od 2,49 do 7,02; Ph/*n*- C_{18} od 2,07 do 18,9. Skład trwałych izotopów węgla wyekstrahowanych bituminów i ich poszczególnych frakcji, podobnie jak wartości wskaźników biomarkerynych, jest bardzo zmienny: węglowodory nasycone od $-28,7$ do $-26,9\%$ (różnica 1,8‰), bituminy od $-28,4$ do $-25,0\%$ (różnica 3,4‰), węglowodory aromatyczne od $-28,6$ do $-26,1\%$ (różnica 2,5‰), żywice od $-28,2$ do $-23,5\%$ (różnica 4,7‰), asfalteny od $-28,4$ do $-25,0\%$ (różnica 3,4‰).

Temperaturę homogenizacji próbki halitu z otworu Lopushna-7 na podstawie 8 pomiarów oszacowano na 67 do 70°C.

Dyskusja

Temperatura homogenizacji inkluzji gazowo-solankowych w próbce z wiercenia Lopushna-7 była nieco niższa ($\sim 70^\circ C$) w porównaniu ze współczesną temperaturą na odpowiedniej głębokości (97°C), co jest typowe dla inkluzji występujących w solach (Kovalevich, 1978).

Zawartość bituminów w badanych solach jest bardzo mała i maksymalnie wynosi 110 ppm w próbce pobranej z odwiertu Lopushna-7 (tab. 2). Skład bituminów charakteryzuje się bardzo małym udziałem frakcji asfaltenowej przy dość znacznej zawartości węglowodorów nasyconych, co może wskazywać na ich migracyjne pochodzenie lub genetyczne powiązanie z kerogenem algowym (Hunt, 1996). Duża zawartość frakcji żywicznej ($> 40\%$ wag.) świadczy o niskim stopniu przeobrażenia macierzystej

Tab. 1. Wyniki analiz spektrometrii mas składu gazu w inkluzjach fluidalnych w ewaporatach miocenicznych ukraińskiej części zapadliska przedkarpacciego (dane z otworu Grynivka-525 wg Galamaya & Baranenko, 2004)

Table 1. Mass spectrometric analyses of gas composition (in %) in fluid inclusions in halite from Miocene evaporites of the Ukrainian Carpathian foredeep (data from borehole Grynivka-525 after Galamay & Baranenko, 2004)

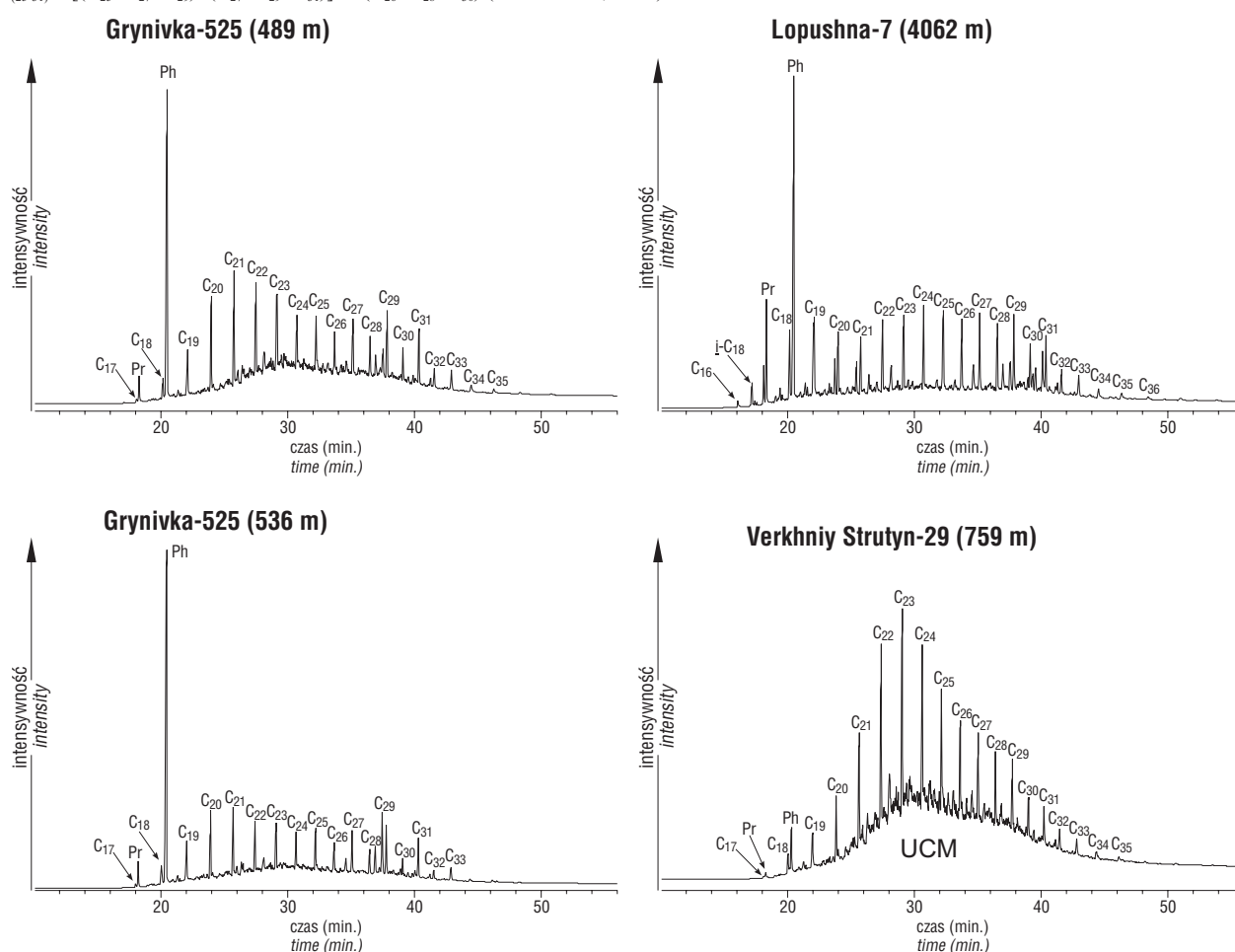
Wiercenie <i>Borehole</i>	Głębokość [m] <i>Depth [m]</i>	Strefa zapadliska przedkarpacciego <i>Zone of Carpathian Foredeep</i>	Skład gazu [%] <i>Gas content [%]</i>			
			CH_4	N_2	CO_2	H_2
Lopushna-7	4061	strefa bilczańsko-wolica <i>Bilche-Volytsa Zone</i>	52,8	42,8	3,8	0,6
Grynivka-525	444–448	strefa samborska <i>Sambir Zone</i>	97,8	1,4	0,6	0,2
Verkhniy Strutyn-29	759	strefa borysławsko-pokucka <i>Boryslav-Pokutt'a Zone</i>	26,1	52,2	20,3	1,4

Tab. 2. Zawartość, skład grupowy i trwałych izotopów węgla bituminów i ich poszczególnych frakcji oraz wskaźniki obliczone na podstawie dystrybucji *n*-alkanów i izoprenoidów

Table 2. Bitumen content and fractions, and stable carbon isotope composition of bitumens and their fractions, and indices calculated from distribution of the *n*-alkanes and isoprenoids

Wiercenie Borehole	Głębokość Depth [m]	TE [ppm]	Frakcje [% wag.] Fractions [wt. %]				Skład trwałych izotopów węgla Stable carbon isotope composition [‰]					Wskaźniki biomarkerowe Biomarker indices					
			Nas.	Aro.	Żyw.	Asf.	Nas.	Bit.	Aro.	Żyw.	Asf.	CPI ₍₁₇₋₃₁₎	CPI ₍₁₇₋₂₃₎	CPI ₍₂₅₋₃₁₎	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈
Lopushna-7	4062	110	39	16	41	4	-26,9	-26,6	-26,1	-26,5	-26,6	1,05	0,91	1,21	0,26	2,49	4,93
Grynivka-525	489	50	23	17	57	3	-27,9	-26,1	-26,7	-25,3	-26,1	1,21	1,04	1,42	0,08	7,02	15,0
Grynivka-525	536	80	28	16	54	2	-27,3	-25,0	-26,2	-23,5	-25,0	1,34	1,08	1,87	0,06	6,55	18,9
Verkhniy Strutyn-29	759	30	33	17	45	5	-28,7	-28,4	-28,6	-28,2	-28,4	1,19	0,99	1,39	0,21	2,61	2,07

TE — zawartość bituminów, *bitumen content*; **Nas.** — węglowodory nasycone, *saturated hydrocarbons*; **Aro.** — węglowodory aromatyczne, *aromatic hydrocarbons*; **Żyw.** — żywice, *resins*; **Asf.** — asfalteny, *asphaltenes*; **Bit.** — bituminy, *bitumen*; **Pr** — pristan, *pristane*; **Ph** — fitan, *phytane*
 $CPI_{(17-31)} = [(C_{17}+C_{19}+...+C_{27}+C_{29})+(C_{19}+C_{21}+...+C_{29}+C_{31})]/2 \times (C_{18}+C_{20}+...+C_{28}+C_{30})$ (Kotarba i in., 1994)
 $CPI_{(17-23)} = [(C_{17}+C_{19}+C_{21})+(C_{19}+C_{21}+C_{23})]/2 \times (C_{18}+C_{20}+C_{22})$ (Kotarba i in., 1994)
 $CPI_{(25-31)} = [(C_{25}+C_{27}+C_{29})+(C_{27}+C_{29}+C_{31})]/2 \times (C_{26}+C_{28}+C_{30})$ (Kotarba i in., 1994)



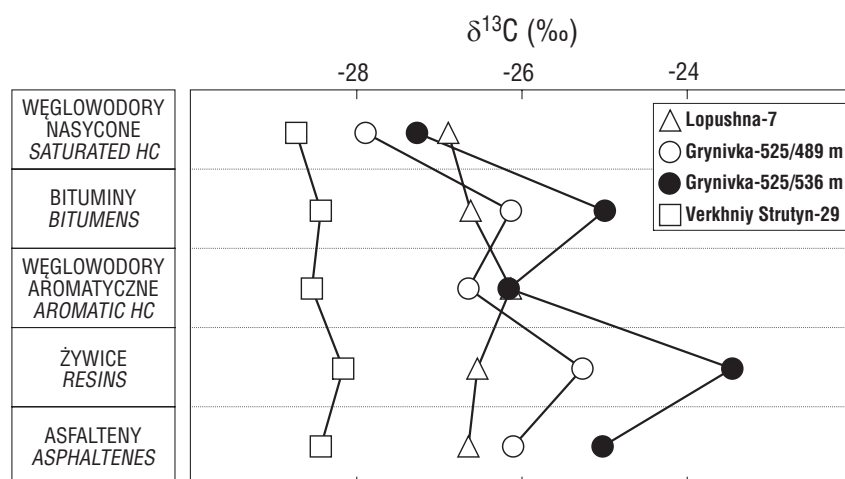
Ryc. 2. Dystrybucja *n*-alkanów i izoprenoidów w bituminach wyekstrahowanych z soli mioceńskich: Pr — pristan; Ph — fitan; UCM — nieidentyfikowalna mieszanina związków

Fig. 2. *n*-alkanes and isoprenoids distribution in bitumens extracted from Miocene salt sections: Pr — pristane; Ph — phytane; UCM — unresolved complex mixture

materii organicznej lub wtórnych procesach, którym uległy bituminy w czasie migracji. Bituminy charakteryzujące się podobnym składem grupowym stwierdzono w solach utworów cechsztyńskich w zachodniej Polsce (Kovalevych i in., 2008).

Trzy spośród badanych czterech próbek bituminów (oprócz próbki pobranej z profilu odwiertu Verkhniy Stru-

ty-29) charakteryzują się zbliżonym składem *n*-alkanów i izoprenoidów, co przemawia za ich wspólną genezą. W dystrybucji węglowodorów parafinowych tych próbek obserwuje się wyraźną bimodalność: pierwsze maksimum występuje w zakresie krótkołańcuchowym, między C₁₉ a C₂₂, a drugie w zakresie długołańcuchowym, od C₂₇ do C₃₁ (ryc. 2).



Ryc. 3. Skład trwałych izotopów węgla w bituminach i ich poszczególnych frakcjach
Fig. 3. Stable carbon isotope composition of bitumens and their fractions

Maksimum związane z węglowodorami długołańcuchowymi i przewaga węglodorów nieparzystowęglowych ($CPI_{(25-31)} > 1$) wskazują na genetyczne powiązanie bituminów ze słabo przeobrażoną lądową substancją organiczną (Peters i in., 2005). Duża zawartość steranów i hopanów, wyraźnie widoczna na chromatogramach, potwierdza niski stopień dojrzałości termicznej badanych utworów. Wartości wskaźnika Pr/n-C₁₇ są znacznie wyższe od 1 (tab. 2), co jest typowe dla środowiska lądowego (Didyk i in., 1978). Wyniki dotychczasowych badań materii organicznej rozproszonej w utworach miocenu polskiej i ukraińskiej części zapadliska przedkarpackiego (Kotarba i in., 1987, 1995, 1998, 2005a; Kotarba & Koltun, 2006) wskazują na obecność w nich lądowego kerogenu III typu, będącego na etapie przemian mikrobialnych.

Maksimum w przedziale węglodorów krótkołańcuchowych w bituminach próbek pobranych z odwiertów Grynivka-525 i Lopushna-7 wskazuje na powiązanie genetyczne z morską substancją organiczną, której lokalne wtrącenia w utworach mioceńskich opisywał wcześniej Kotarba i in. (2005b). Jednocześnie bardzo duża zawartość fitanu w tych trzech próbkach (ryc. 2) jest wskaźnikiem powiązania bituminów z bardzo słabo przeobrażoną materią organiczną, prawdopodobnie zdeponowaną w utworach mioceńskich.

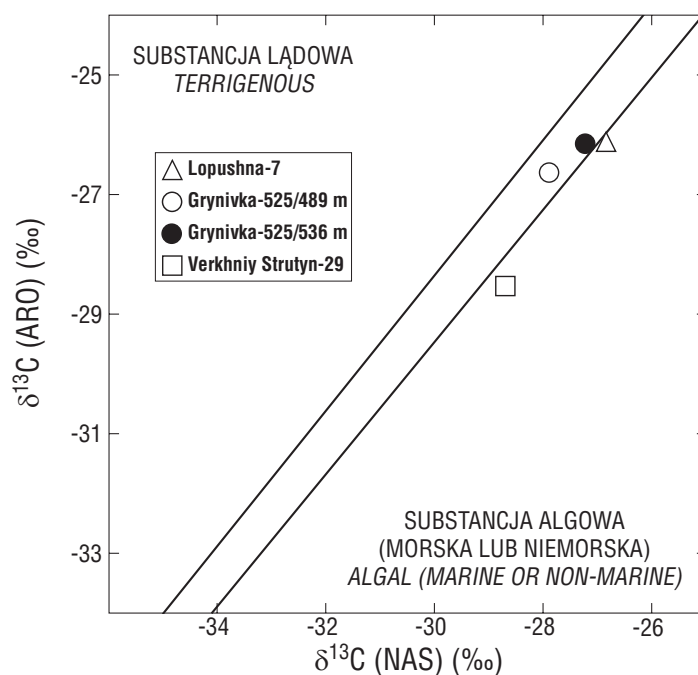
Wartości wskaźnika Pr/Ph wszystkich czterech próbek są niższe od 0,3, wskazując na hipersalinarnie środowisko depozycji materii organicznej (Didyk i in., 1978). Podobne rozkłady *n*-alkanów i izoprenoidów i obliczone na ich podstawie wartości wskaźników biomarkerowych były wcześniej notowane w utworach miocenu w polskiej części zapadliska przedkarpackiego przez Kotarbę i in. (1987, 1995, 1998, 2005a), co świadczy o prawdopodobnej syngenetyczności bituminów obecnych w solach profili odwiertów Grynivka-525 i Lopushna-7 z rozproszoną tam materią organiczną. Jednak nie można wykluczyć, że stwierdzona podwyższona zawartość węglodorów krótkołańcuchowych jest pochodzenia migracyjnego.

Rezultaty badań składu trwałych izotopów węgla w bituminach i ich poszczególnych frakcjach

(tab. 2, ryc. 3) wskazują na bezpośrednie powinowactwo bituminów obecnych w próbkach soli pobranych z profilu odwiertu Grynivka-525. Drobne różnice w składzie izotopowym są prawdopodobnie wynikiem niewielkich zmian facjalnych. Bituminy wyekstrahowane z próbki soli pochodzącej z odwiertu Lopushna-7 mają nieco odmienny skład izotopowy — podobny do bituminów uzyskanych z próbki pobranej z profilu odwiertu Verkhniy Strutyn-29 (ryc. 3). We wszystkich badanych próbkach asfaltyny charakteryzują się lżejszym składem izotopowym od żywic, co według kryteriów Galimowa (1980) wskazuje na powiązanie z morską materią organiczną. Potwierdzeniem tego wniosku jest korelacja

składu trwałych izotopów węgla w węglodorach aromatycznych i węglodorach nasyconych według kryteriów Sofera (1984) — ryc. 4.

Próbka soli pobranej z profilu odwiertu Verkhniy Strutyn-29 zawiera bituminy zdecydowanie różniące się od bituminów w pozostałych próbkach (tab. 2, ryc. 2–4). W składzie tych bituminów nie występują *n*-alkany krótkołańcuchowe, co może być wskaźnikiem frakcjonowania związanego z odparowaniem frakcji wrzących w niższych temperaturach, najprawdopodobniej podczas ich migracji. Wcześniejsze badania składu biomarkerów w bituminach obecnych w solach (Shanina, 2003) ukazały brak niskocząsteczkowych *n*-alkanów we wszystkich próbkach, niezależnie od ich pochodzenia (syn- lub epigenetyczne).



Ryc. 4. Charakterystyka genetyczna bituminów ekstrahowanych z badanych poziomów soli mioceńskich na podstawie korelacji składu trwałych izotopów węgla w węglodorach nasyconych i węglodorach aromatycznych. Klasyfikacja genetyczna według Sofera (1984)

Fig. 4. Genetic characteristics of bitumens from Miocene salt in terms of $\delta^{13}C$ (saturated hydrocarbons) and $\delta^{13}C$ (aromatic hydrocarbons) according to the categories of Sofer (1984)

Podobny obraz dystrybucji węglowodorów parafinowych uzyskano w niektórych próbkach analizując bituminy obecne w cechsztyńskim kompleksie solnym nad złożami ropy naftowej w zachodniej Polsce (Kovalevych i in., 2008). Dodatkowym wskaźnikiem procesów degradacyjnych jest obecność na chromatogramie charakterystycznego „garba” nieidentyfikowalnej mieszaniny związków (ryc. 2). Bituminy w próbce pochodzącej z otworu Verkhniy Strutyn-29 zostały wygenerowane z materii organicznej o wyższym stopniu dojrzałości termicznej, o czym świadczy brak na chromatogramie steranów i hopanów obecnych w pozostałych próbkach (ryc. 2).

Skład trwałych izotopów węgla w bituminach i ich poszczególnych frakcjach potwierdza tezę, że bituminy te mają inną genezę niż bituminy z pozostałych próbek (ryc. 3 i 4). Najprawdopodobniej są one genetycznie związane z ropą naftową akumulowaną w utworach jednostki borysławsko-pokuckiej. Porównanie składu izotopowego tych rop naftowych (Kotarba i in., 2005b, 2007) i badanych bituminów prowadzi do wniosku o braku korelacji genetycznej pomiędzy nimi. Zmiany w składzie izotopowym są spowodowane procesami odparowania i frakcjonowania izotopowego podczas migracji, który to efekt opisano z innych basenów (np. Napitupulu i in., 2000; Masterson i in., 2001; Kovalevych i in., 2008).

Wnioski

Inkluzje w halicie z profili soli miocenkich zapadliska przedkarpacciego nad odkrytymi lub przypuszczalnymi złożami węglowodorów cechują się podwyższoną zawartością metanu (ponad 50%) i niekiedy obecnością mikrokropelek ropy. Inkluzje te są zatem podobne do wcześniej opisanych inkluzji z cechsztynu zachodniej Polski, występujących w solach nad złożami węglowodorów (Kovalevych i in., 2008). Jest rzeczą możliwą, że w regionie przedkarpaccim przenikanie węglowodorów w solach może mieć znacznie grubszą aureolę, zwłaszcza w strefach intensywnej tektoniki.

Badane bituminy obecne w solach utworów miocenu ukraińskiej części zapadliska przedkarpacciego mają różną genezę, na co wskazują wyniki badań dystrybucji prostych biomarkerów (*n*-alkanów i izoprenoidów) i składu trwałych izotopów węgla. Węglowodory wyekstrahowane z soli pobranych z profili odwiertów Grynivka-525 i Lopushna-7 są najprawdopodobniej genetycznie związane z rozproszoną tam materią organiczną. Jednocześnie nie można wykluczyć, że bituminy te, a zwłaszcza obecne w soli pobranej z odwiertu Lopushna-7, są mieszaniną węglowodorów migracyjnych i wygenerowanych *in situ*. Sól pobrana z profilu odwiertu Verkhniy Strutyn-29 zawiera bituminy pochodzenia migracyjnego, które najprawdopodobniej są współgenetyczne z ropą naftową akumulowaną w utworach jednostki borysławsko-pokuckiej.

Praca powstała w związku z realizacją projektu specjalnego MNiSW nr 1159/UKR/2007/01.

Literatura

DIDYK B.M., SIMONEIT B.R.T., BRASSEL S.C. & EGLINTON G. 1978 — Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272: 216–222.

GALAMAY A.R. & BARANENKO O.B. 2004 — Proyavy vuhlevodniv u badenskykh solyakh Peredkarpatty. *Mineral. zbirnyk*, 54: 132–136.

GALIMOV E.M. 1980 — C^{13}/C^{12} in kerogen. [In:] *Kerogen*, Durand B. (ed.), Technip, Paris: 271–299.

HRYNIV S.P., DOLISHNIY B.V., KHMELEVSKA O.V., POBEREZHSHKYY A.V. & VOVNYUK S.V. 2007 — Evaporites of Ukraine: a review. *Geol. Soc., London, Spec. Publ.*, 285: 309–334.

HUNT J.M. 1996 — *Petroleum geochemistry and geology*. W.H. Freeman and Company, New York.

KOTARBA M.J. & KOLTUN Y. 2006 — Origin and habitat of hydrocarbons of the Polish and Ukrainian parts of the Carpathian Province. *AAPG Memoir*, 84: 321–368.

KOTARBA M., SZAFRAN S. & ESPITALIÉ J. 1987 — A study of organic matter and natural gases of the Miocene sediments in Polish part of the Carpathian Foredeep. *Chem. Geol.*, 64: 197–207.

KOTARBA M., KOWALSKI A. & WIĘCŁAW D. 1994 — Nowa metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji *n*-alkanów i izoprenoidów w prospekcji naftowej. *Mat. Symp. Badania geochemiczne i petrofizyczne w poszukiwaniach ropy naftowej i gazu ziemnego*. Balice k. Krakowa, 27–28.06.1994. Wyd. IGNiG Kraków: 82–92.

KOTARBA M., KOSAKOWSKI P. & BOTOR D. 1995 — Habitat of hydrocarbons in the Miocene strata of the Polish part of the Carpathian Foredeep. [In:] *Extended abstracts of Conference and exhibition "Modern Exploration and Improved Oil and Gas Recovery Methods"*, Cracow: 161–164.

KOTARBA M., WILCZEK T., KOSAKOWSKI P., KOWALSKI A. & WIĘCŁAW D. 1998 — A study of organic matter and habitat of gaseous hydrocarbons in the Miocene strata of the Polish part of the Carpathian Foredeep. *Prz. Geol.*, 46: 742–750.

KOTARBA M.J., WIĘCŁAW D., KOSAKOWSKI P. & KOWALSKI A. 2005a — Potencjał węglowodorowy skał macierzystych i geneza gazu ziemnego akumulowanego w utworach miocenu zapadliska przedkarpacciego w strefie Rzeszowa. *Prz. Geol.*, 53: 67–76.

KOTARBA M.J., WIĘCŁAW D., KOLTUN Y.V., LEWAN M.D., MARYNOWSKI L. & DUDOK I.V. 2005b — Organic geochemical study and genetic correlations between source rocks and hydrocarbons from surface seeps and deep accumulations in the Starunia area, fore-Carpathian region, Ukraine. [In:] *M.J. Kotarba (ed.), Polish and Ukrainian geological studies (2004–2005) at Starunia — the area of discoveries of woolly rhinoceroses*. Polish Geological Institute and Society of Research on Environmental Changes "Geosphere", Kraków–Warszawa: 125–145.

KOTARBA M.J., WIĘCŁAW D., KOLTUN Y.V., MARYNOWSKI L., KUŚMIEREK J. & DUDOK I.V. 2007 — Organic geochemical study and genetic correlation of natural gas, oil and Menilite source rocks in the area between San and Stryi rivers (Polish and Ukrainian Carpathians). *Org. Geochem.*, 38: 1431–1456.

KOVALEVICH V.M. 1978 — *Fiziko-khimicheskie uslovia formirovaniya soley Stebnikskogo kaliynogo mestorozhdenia*, Naukova Dumka, Kiev: 100.

KOVALEVYCH V.M., PERYT T.M., SHANINA S.N., WIĘCŁAW D. & LYTVYNIUK S.F. 2008 — Geochemical aureoles around oil and gas accumulations in the Zechstein (Upper Permian) of Poland: analysis of fluid inclusions in halite and bitumens in salt. *J. Petrol. Geol.*, 31: 245–262.

MASTERSON W.D., DZOU L.I.P., HOLBA A.G., FINCANNON A.L. & ELLIS L. 2001 — Evidence for biodegradation and evaporative fractionation in West Sak, Kuparuk and Prudhoe Bay field areas, North Slope, Alaska. *Org. Geochem.*, 32: 411–441.

NAPITUPULU H., ELLIS L. & MITTERER R.M. 2000 — Post-generative alteration effects on petroleum in the onshore Northwest Java Basin, Indonesia. *Org. Geochem.*, 31: 295–315.

PETERS K.E., WALTERS C.C. & MOLDOWAN J.M. 2005 — *The Biomarker Guide*, second ed., Cambridge University Press, Cambridge.

SHANINA S.N. 2003 — Biomarkers in organic matter of ancient salt deposits. *Instruments, Methods, and Mission of Astrobiology VI*, Proceedings of SPIE, 4939: 153–159.

SOFER Z. 1984 — Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration. *AAPG Bull.*, 68: 31–49.

WÓJTOWICZ A., HRYNIV S.P., PERYT T.M., BUBNIAK A., BUBNIAK I. & BILONIZHKA P.M. 2003 — K/Ar dating of the Miocene potash salts of the Carpathian Foredeep (West Ukraine): application to dating of tectonic events. *Geol. Carpath.*, 54: 243–249.