

## POCHODZENIE I ZAGROŻENIA SIARKOWODOREM I WYSOKOCIŚNIENIOWYM GAZEM ZIEMNYM W ZŁOŻU KOPALŃ RUD MIEDZI POLKOWICE-SIERSZOWICE I RUDNA – WSTĘPNE BADANIA IZOTOPOWE I MINERALOGICZNE

### ORIGIN AND HAZARDS OF HYDROGEN SULPHIDE AND HIGH-PRESSURE NATURAL GAS IN DEPOSITS OF POLKOWICE-SIERSZOWICE AND RUDNA COPPER ORE MINES: PRELIMINARY ISOTOPIC AND MINERALOGICAL STUDIES

MACIEJ J. KOTARBA<sup>1</sup>, ELŻBIETA BILKIEWICZ<sup>1</sup>, MACIEJ MANECKI<sup>1</sup>, WALDEMAR PAWLIK<sup>2</sup>,  
ANDRZEJ CIESIELCZYK<sup>3</sup>, TOMASZ SELEROWICZ<sup>4</sup>

**Abstrakt.** Wyniki badań składu cząsteczkowego i izotopowego ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  w  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $n\text{C}_4\text{H}_{10}$  i  $\text{CO}_2$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$  w  $\text{CH}_4$  i  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  w  $\text{N}_2$ ) dwóch próbek gazu ziemnego występującego w utworach wapienia cechsztyńskiego (Ca1) kopalni Rudna porównano z gazem ziemnym akumulowanym w utworach karbonu, czerwonego spągowca i wapienia cechsztyńskiego (Ca1) monokliny przedsuddeckiej oraz gazu wytworzonego podczas pirolizy wodnej z kopalnej materii organicznej utworów dolomitu głównego (Ca2). Badany gaz ziemny charakteryzuje się normalnym składem izotopowym w układzie metan–etan–propan, co świadczy o tym, że powstał w jednej fazie generowania z tej samej skały macierzystej, zawierającej kerogen mieszanego typu II/III, prawdopodobnie w obrębie utworów karbońskich. Na podstawie badań mineralogicznych i izotopowych  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  12 próbek węglanowych i  $^{34}\text{S}/^{35}\text{S}$  14 próbek siarczanowych, pobranych w strefie głębokości eksploatacji rud miedzi od 900 do ok. 1200 m ZG Polkowice-Sierszowice i Rudna w zakresie współczesnych temperatur od 35 do 45°C, wykazano, że w dwóch próbkach węglanów i w dwóch próbkach siarczanów pobranych z jednego rdzenia zachodzą procesy mikrobialnej redukcji anhidrytu dolnego (Ad1) cyklu PZ1 prowadzące do powstawania siarkowodoru.

**Słowa kluczowe:** siarkowódór, gaz ziemny, geneza, zagrożenia gazowe, badania izotopowe, badania mineralogiczne, kopalnia miedzi Polkowice-Sierszowice, kopalnia miedzi Rudna.

**Abstract.** Composition of natural gas from the Zechstein Limestone (Ca1) strata of Rudna mine has been compared with the natural gas from Carboniferous, Rotliegend strata of the Fore-Sudetic Monocline and with gas generated from the organic matter of the Main Dolomite during hydrous pyrolysis experiments. The gas from Rudna mine is characterized by the normal methane–ethane–propane isotopic system which indicates formation in one stage from a single source rock probably of the Carboniferous age containing kerogen of mixed II/III type. Generation of the hydrogen sulphide resulted from the microbial sulphate reduction processes of the basal anhydrite has been proven by mineralogical and isotopic  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  analyses of 12 carbonate and  $^{34}\text{S}/^{35}\text{S}$  analyses of 14 sulphate samples. These samples were collected in the mine at the depth of about 900–1200 m at temperature range of 35–45°C and two samples of carbonates were taken from one core.

**Key words:** hydrogen sulphide, natural gas origin, gas hazards, isotopic analyses, mineralogical study, Polkowice-Sierszowice copper mine, Rudna copper mine.

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;  
e-mail: kotarba@agh.edu.pl.

<sup>2</sup> KGHM Polska Miedź S.A., Oddział ZG Polkowice-Sierszowice, Kaźmierzów 100, 59-101 Kaźmierzów.

<sup>3</sup> KGHM Polska Miedź S.A., Oddział ZG Rudna (Główna), ul. gen. Jarosława Dąbrowskiego 50, 59-100 Polkowice.

<sup>4</sup> KGHM CUPRUM sp. z o.o. Centrum Badawczo-Rozwojowe, ul. gen. W. Sikorskiego 2-8, 53-659 Wrocław.

## WSTĘP

Pierwsze śladowe objawy siarkowodoru stwierdzono w profilach permu otworów dokumentujących złoża rud miedzi odwierconych w latach 1962–1980 (Downorowicz, 1996b, 2007b). Występowanie siarkowodoru na obszarach górniczych KGHM Polska Miedź S.A. zauważono we wrześniu 2010 r. w otworze badawczym Ra5 C-36 w cechsztyńskich anhidrytach dolnych (A1d) cyklu PZ1 15 m powyżej stropu wapienia cechsztyńskiego (Ca1) (Kijewski i in., 2012) oraz w październiku 2011 r. w piętrze F3 oddziału G-62 O/ZG Polkowice-Sierszowice (Respondek, Katan, 2014). Od tego czasu zagrożenie siarkowodorowe stwierdzono w dwóch kopalniach – Polkowice-Sierszowice i Rudna, zarówno przy eksploatacji łupka miedzionośnego, jak i na oddziale solnym (pierwszy wypływ 21 października 2014 r. na oddziale G-55 ZG Polkowice-Sierszowice) (Respondek i Katan, 2014).

Siarkowódor ( $H_2S$ ) jest niezwykle niebezpiecznym i szkodliwym gazem dla człowieka. Jego stężenie w powietrzu powyżej  $1000\text{ mg/m}^3$  powoduje natychmiastową utratę przytomności i po kilku minutach zgon, tak więc pojawienie się tego gazu w atmosferze kopalnianej powyżej wspomnianego stężenia może stworzyć zagrożenie zdrowia i życia załóg górniczych (Kijewski i in., 2012; Danis i in., 2014). Siarkowódor i inne związki siarki są już współcześnie uciążliwe dla lokalnej społeczności w pobliżu szybów wydechowych (Bachowski i in., 2017).

$H_2S$ , jako najprostszy związek siarki i wodoru, zajmuje szczególne miejsce w geochemii gazu ziemnego, a jego powstawanie i dalsze zmiany podczas migracji i akumulacji należą do ważniejszych procesów przebiegających w skorupie ziemskiej.

W Polsce występowanie siarkowodoru jest ograniczone do niektórych złóż ropy naftowej i gazu ziemnego w utworach dolomitu głównego (Ca2) Niżu Polskiego, utworów jury górnej i cenomanu przedgórza Karpat oraz utworów młodszego paleozoiku obszaru lubelskiego. Sporadycznie, w niewielkich ilościach, siarkowódor jest również obecny w składzie gazu ziemnego w utworach miocenu zapadliska przedkarpackiego (Karnkowski, 1999).

W latach 1962–1980 w odwiertach, które wykonano w celu rozpoznania złoża miedzi, podczas degazacji rdzeni i profilowania gazowego płuczki w utworach czerwonego

spągowca i seriach cechsztynu stwierdzono gaz ziemny, w składzie którego dominuje azot cząsteczkowy ( $N_2$ ) oraz występują metan i wyższe węglowodory gazowe, a niekiedy nawet węglowodory ciekłe (Downorowicz, 1996b, 2007b). We wrześniu 2009 r. stwierdzono zjawiska gazodynamiczne w chodniku T-69a na poziomie 1200 m ZG Rudna (Respondek, Katan, 2014). Tego typu wysokociśnieniowe akumulacje gazu ziemnego mogą prowadzić do wyrzutu gazu i skał w kopalniach.

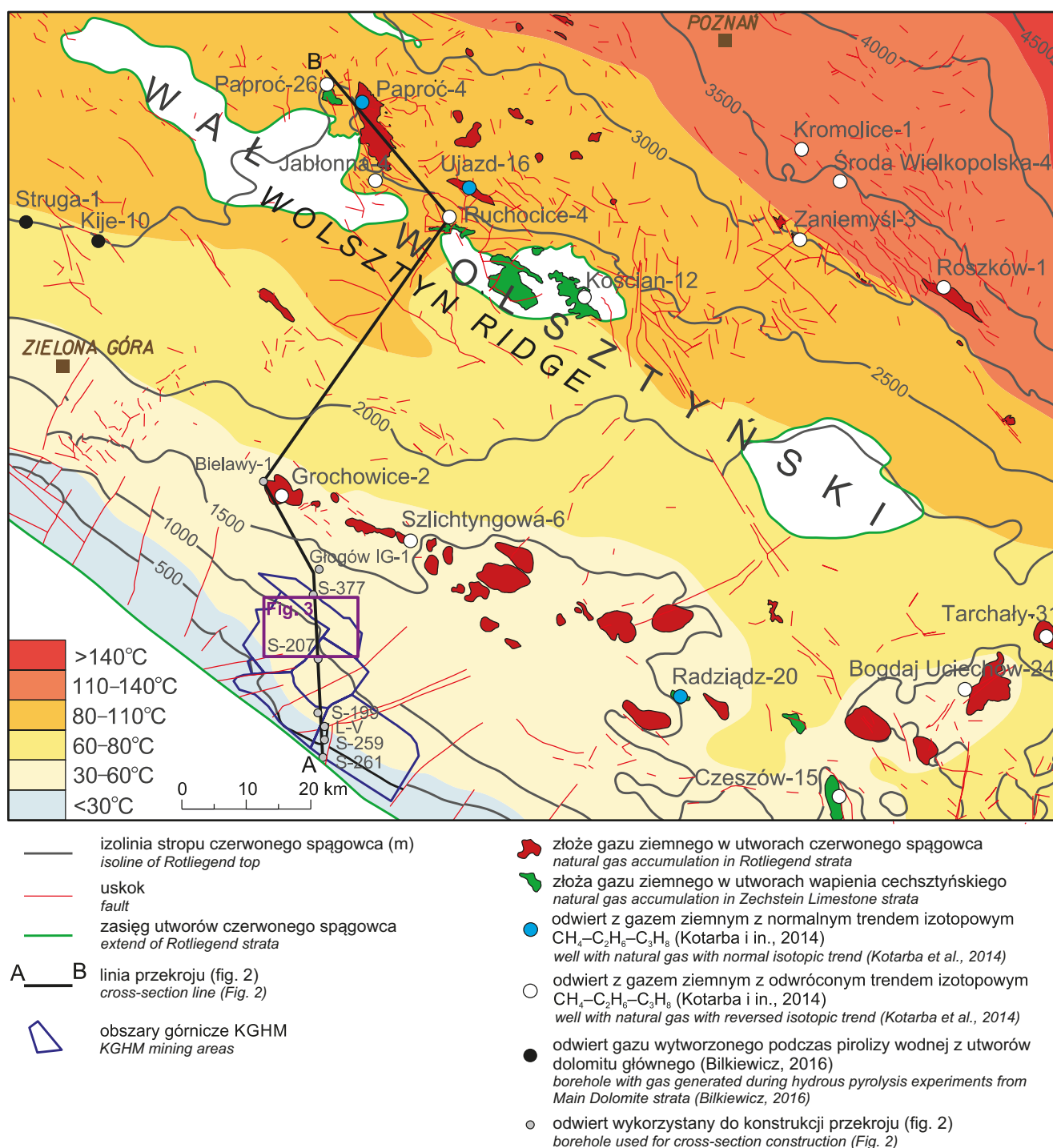
Podstawowym celem badań izotopowych i mineralogicznych skał węglanowych (sedymentacyjne i wtórne) i siarczanowych (sedymentacyjne, reliktowe i wtórne) jest wyjaśnienie możliwości przebiegu reakcji mikrobialnej redukcji siarczanów (MSR) w warunkach serii złożowej kopalń Polkowice-Sierszowice i Rudna. Badania mineralogiczne ograniczono do identyfikacji minerałów. Na głębokości eksploatacji rud miedzi od 900 do ok. 1200 m p.p.t., w temperaturze złoża od 35 do 45°C (fig. 1, 2), w procesie mikrobialnej redukcji siarczanów (*microbial sulphate reduction* – MSR) muszą uczestniczyć rozpuszczone siarczany, węglowodory (gazowe, ciekłe lub bituminy) oraz bakterie siarkowe. Produktami tego procesu są: siarkowódor, węglany posiarczanowe (wtórne) i siarczany reliktowe. Na podstawie wstępnych badań mikrobiologicznych wykonanych przez zespół pod kierunkiem Wolickiej (2012) wykazano obecność bakterii wytwarzających  $H_2S$  w serii złożowej ZG Rudna.

Drugim celem przeprowadzonych badań jest określenie genezy wysokociśnieniowego gazu ziemnego z odwiertów badawczych Jm19 G-10 (ciśnienie 3,7 MPa) i Jm20 H-5 ZG (ciśnienie 4,1 MPa) kopalni Rudna, występującego w węglanach Ca1 cyklu PZ1. Pochodzenie tego gazu wyznaczono na podstawie porównania jego składu cząsteczkowego i składu trwałych izotopów węgla w metanie, etanie, propanie, butanach i dwutlenku węgla, trwałych izotopów wodoru w metanie i trwałych izotopów azotu w azocie cząsteczkowym z gazem ziemnym akumulowanym w utworach karbonu, czerwonego spągowca i Ca1 monokliny przedsudeckiej (Kotarba i in., 2014) oraz z gazem wytworzonym podczas doświadczeń pirolizy wodnej z kopalnej materii organicznej utworów Ca2 (Bilkiewicz, 2016).

## WARUNKI GEOLOGICZNO-TERMICZNE POWSTAWANIA SIARKOWODORU W SERII ZŁOŻOWEJ ZG POLKOWICE-SIERSZOWICE I RUDNA

Siarkowódor w procesie mikrobialnej redukcji siarczanów wytwarza się w temperaturze od 30 do 60°C, a nawet do 80°C, natomiast w przypadku obecności hipertermofilnych bakterii siarkowych proces ten może wygasnąć w temperaturze 110°C (Jørgensen i in., 1992). W temperaturze od 120 do 140°C rozpoczyna się termochemiczna redukcja siarczanów (np. Krouse i in., 1988; Nöth, 1997).

Do oceny zakresu współczesnej temperatury w poszczególnych interwałach głębokości w kopalniach Polkowice-Sierszowice i Rudna wykorzystano dane z prac Downorowicza (1971, 1983, 1996b, 2007a), a rozkład izoterm na spągu utworów cechsztynu oraz innych wydzielań litostratygraficznych mezozoiku na monoklinie przedsudeckiej skonstruowano na podstawie prac Góreckiego (2006a, b) (fig. 1 i 2).

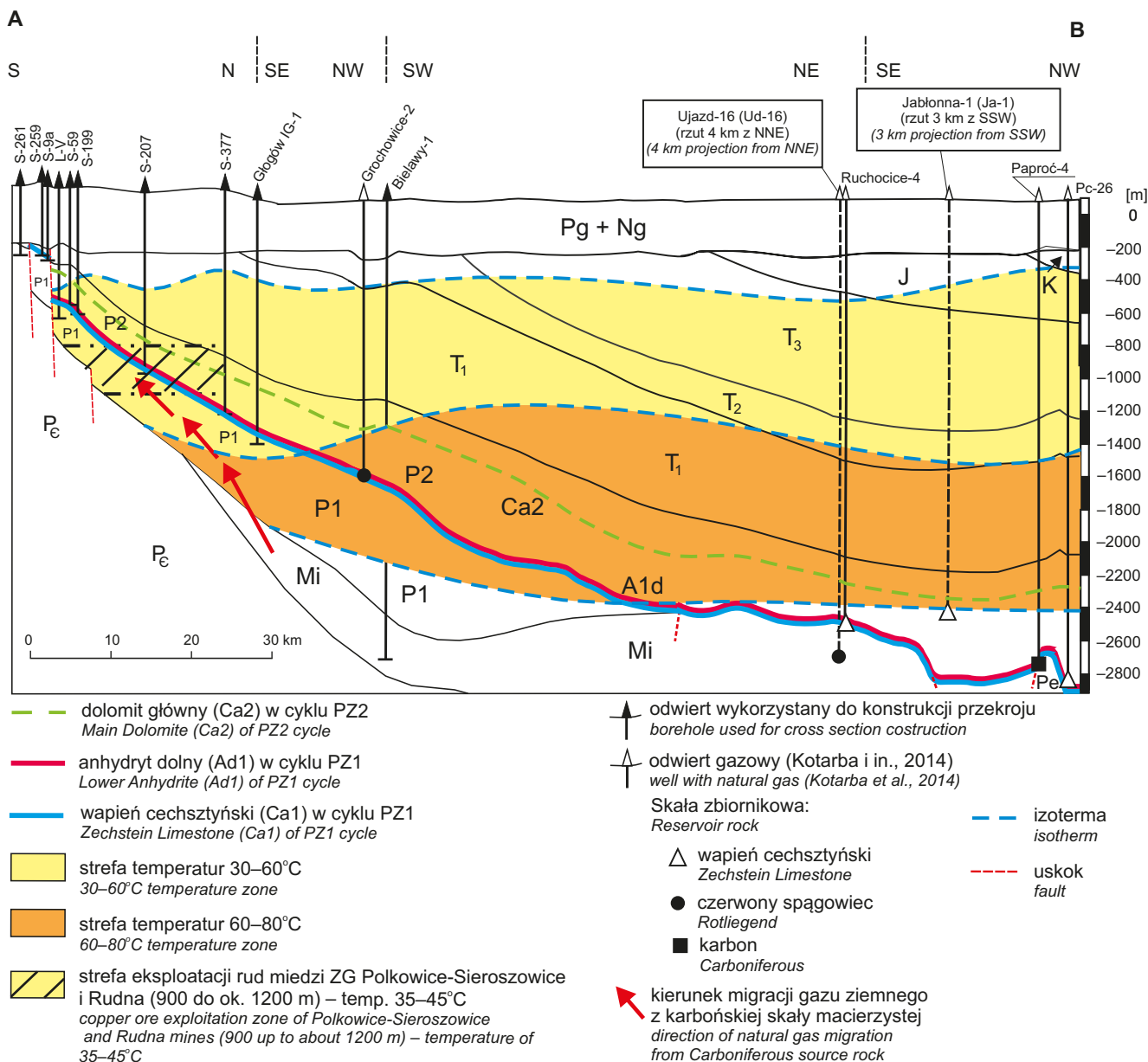


**Fig. 1. Mapa lokalizacji: złóż gazu ziemnego, odwiertów gazu ziemnego akumulowanego w utworach karbonu, czerwonego spągowca i wapienia cechsztyńskiego wg Kotarby i in. (2014), odwiertów gazu wytworzonego podczas pirolizy wodnej z utworów dolomitu głównego wg Bilkiewicz (2016) oraz obszarów górniczych kopalń KGHM Polska Miedź S.A. na monoklinie przedsudeckiej**

Uskoki i izoliny stropu utworów czerwonego spągowca wg niepublikowanej mapy B. Papiernika. Rozkład współczesnych temperatur na stropie czerwonego spągowca wg Góreckiego (2006a, b)

Location map of gas deposits, wells of natural gas accumulated in Carboniferous, Rotliegend and Zechstein Limestone strata from Kotarba *et al.* (2014), wells of gases generated from Zechstein Main Dolomite strata during hydrous pyrolysis from Bilkiewicz (2016), and mining areas of KGHM Polska Miedź S.A. mines of the Fore-Sudetic Monocline

Faults and isolines of top of Rotliegend strata after unpublished map of B. Papiernik. Distribution of recent temperature on top of the Rotliegend strata after Górecki (2006a, b)



**Fig. 2. Przekrój geologiczno-geotermiczny przez obszary górnicze kopalni Polkowice-Sieroszowice i monoklinę przedsudecką**

Geologia wg niepublikowanych danych Kotarby i Dąbrowskiej-Żurawik, zmodyfikowana i uzupełniona przez autorów. Dane geotermiczne wg Downorowicza (1983, 1996a, 2007ba) oraz Góreckiego (2006a, b); objaśnienia: P<sub>c</sub> – prekambry, Mi – missisyp (karbon dolny), Pe – pensylwan (karbon górny), P1 – czerwony spągowiec (dolny perm), P2 – cechsztyń (górnym perm), Ca1 – wapień cechsztyński (cykl PZ1), A1d – anhydryt dolny (cykl PZ1), Ca2 – dolomit główny (cykl PZ2), T<sub>1</sub> – trias dolny, T<sub>2</sub> – trias środkowy, T<sub>3</sub> – trias górny, J – jura, K – kreda, Pg – paleogen, Ng – neogen

#### Geological-geothermal cross-section through the mining areas of the Polkowice-Sieroszowice mine and the Fore-Sudetic Monocline

Geology after unpublished data of Kotarba and Dąbrowska-Żurawik, modified and completed by authors. Geothermal data after Downorowicz (1983, 1996a, 2007a) and Górecki (2006a, b); explanations: P<sub>c</sub> – Precambrian, Mi – Mississippian (Lower Carboniferous), Pe – Pennsylvanian (Upper Carboniferous), P1 – Rotliegend (Lower Permian), P2 – Zechstein (Upper Permian), Ca1 – Zechstein Limestone of PZ1 cycle, A1d – Lower Anhydrite of PZ1 cycle, Ca2 – Main Dolomite of PZ2 cycle, T<sub>1</sub> – Lower Triassic, T<sub>2</sub> – Middle Triassic, T<sub>3</sub> – Upper Triassic, J – Jurassic, K – Cretaceous, Pg – Paleogene, Ng – Neogene

Siarkowódor występujący w serii złożowej ZG Polkowice-Sieroszowice i Rudna w strefie głębokości eksploatacji rud i soli od 900 do ok. 1200 m (temp. 35–45°C) może powstawać w procesie mikrobialnej redukcji anhydrytu dolnego (A1d) cyklu PZ1 (Werra) (fig. 1, 2). W artykule podjęto próbę oceny skali współczesnego procesu MRS w tej serii złożowej. Mechanizm generowania siarkowodoru w procesie

siarkowódor występujący w serii złożowej ZG Polkowice-Sieroszowice i Rudna w strefie głębokości eksploatacji rud i soli od 900 do ok. 1200 m (temp. 35–45°C) może powstawać w procesie mikrobialnej redukcji anhydrytu dolnego (A1d) cyklu PZ1 (Werra) (fig. 1, 2). W artykule podjęto próbę oceny skali współczesnego procesu MRS w tej serii złożowej. Mechanizm generowania siarkowodoru w procesie

siarkowódor występujący w serii złożowej ZG Polkowice-Sieroszowice i Rudna w strefie głębokości eksploatacji rud i soli od 900 do ok. 1200 m (temp. 35–45°C) może powstawać w procesie mikrobialnej redukcji anhydrytu dolnego (A1d) cyklu PZ1 (Werra) (fig. 1, 2). W artykule podjęto próbę oceny skali współczesnego procesu MRS w tej serii złożowej. Mechanizm generowania siarkowodoru w procesie

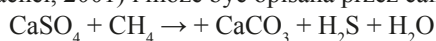
Zielona Góra–Bogdaj–Uciechów (fig. 1) i wygasa na głębokości ok. 2200–2300 m (temp. 80°C) sięgając ok. 50 km na północny wschód od obszaru górniczego kopalń mniej więcej po linię Struga–Kije–Kościan (po wał wolsztyński) (fig. 1). Siarkowódor tworzący się współcześnie w tej strefie głębokościowej (1200–1900 m) mógł migrować, szczególnie z wodami złożowymi, do strefy eksploatacji rud miedzi i soli kamiennej ZG Polkowice–Sierszowice i Rudna. Ter-

mochemiczna redukcja anhidrytu dolnego (A1d) może zachodzić dopiero na głębokości poniżej 4000 m (>140°C) ponad 100 km na północny wschód od obszaru górniczego kopalń, tak więc jest bardzo mało prawdopodobne, żeby wytworzony tam siarkowódor mógł przypłynąć do ich strefy eksploatacji. Siarkowódor wytworzony w warunkach paleotermicznych i pogrążania w ubiegłych epokach geologicznych nie jest obiektem rozważań w tym artykule.

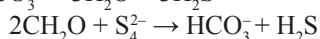
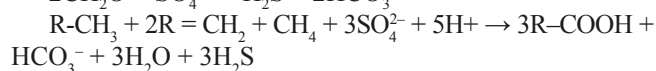
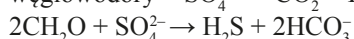
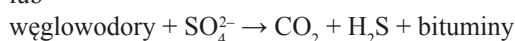
## POWSTAWANIE SIARKOWODORU W WYNIKU MIKROBIALNEJ REDUKCJI SIARCZANÓW

Geneza siarkowodoru jest jednym z najbardziej skomplikowanych problemów geochemii. Może się on wytwarzać w wielu procesach, takich jak: (i) mikrobialna redukcja siarczanów; (ii) termochemiczna (abiogeniczna) redukcja siarczanów (*thermochemical sulphate reduction* – TSR); (iii) termiczny rozkład organicznych związków siarki ropy naftowej i kopalnej substancji organicznej; (iv) reakcja siarki elementarnej z substancją organiczną (węglowodorami) i (v) emanacje wulkaniczne i juwenilne (proces abiogeniczny). W ostatnich czterech dziesięcioleciach wyniki analiz trwałych izotopów siarki ( $\delta^{34}\text{S}$ ) w siarkowodorze, siarczanach, siarczkiach i siarce elementarnej oraz analiz składu cząsteczkowego gazów, węglowodorów ciekłych i bituminów stałych w powiązaniu z warunkami geologicznymi i geotermicznymi pozwoliły na lepsze rozpoznanie genezy siarkowodoru, chociaż nie wszystkie mechanizmy jego generowania są do dzisiaj w pełni wyjaśnione (np.: Orr, 1974, 1977; Anissimov, 1978, 1995; Krouse, 1980; Kotarba, Hałas, 1986; Krouse i in., 1988; Dakhnova i in., 1995; Machel i in., 1995; Worden i in., 1995; Nöth, 1997; Machel, 2001; Zhang i in., 2007, 2008a, b; Mankiewicz i in., 2009).

Głównymi mikroorganizmami powodującymi przeobrażenie siarczanów do postaci siarkowodoru są bakterie anaerobowe z rodzaju *Desulphovibrio*, które uzyskują swoją energię przez sprzężenie anaerobowego utleniania substancji organicznej z redukcją siarczanów. Proces ten przebiega w temperaturze złożowej poniżej 80°C (Nöth, 1997), a w środowisku hipersalinarnym kończy się już w temperaturze poniżej 50°C (Kerker, Bharathi, 2007; Stam i in., 2010), jakkolwiek wykryto istnienie hipertermofilnych bakterii redukujących siarczany w temperaturze 110°C (Jørgensen i in., 1992). MSR zazwyczaj prowadzi do wytworzenia niewielkich koncentracji  $\text{H}_2\text{S}$  – poniżej 5% (Worden i Smalley, 1996; Machel, 2001) i może być opisana przez całkowitą reakcję:



lub



Analiza składu trwałych izotopów siarki w środowisku skał osadowych może dostarczać ważnych informacji o genezie i diagenecie związków siarki (Hoefs, 2009).

W związku z aktywnością bakterii redukujących siarczany, frakcjonowanie izotopów siarki ma miejsce głównie w najwyższych warstwach mułów i ilów płytkich mórz i przybrzeżnych równin związanych z przyplływem i odpływem morza. Wynikiem tego jest zubożenie siarczków sedymentacyjnych w izotop  $^{34}\text{S}$  od ok. 20 do 60‰ w porównaniu z siarczanami wód oceanicznych (Hartmann, Nielsen, 1969). Szybkość redukcji siarczanów zależy od wielu czynników, z których najważniejszymi są reaktywność substancji organicznej oraz koncentracja siarczanów (Boudreau, Westrich, 1984). Ogólnie rozkład pierwszego wiązania S–O decyduje o szybkości redukcji siarczanów do siarczków. Czyste kultury bakterii redukujących siarczany produkują siarczki zubożone w izotop  $^{34}\text{S}$  od 4 do 46‰ (McCready i in., 1974; McCready, 1975). Podobnie siarczki osadów i wód euksynicznych są zazwyczaj zubożone w izotop  $^{34}\text{S}$  o 45 do 70‰, do czego nie są zdolne bakterie redukujące siarczany. Innym czynnikiem, który może wpływać na skład trwałych izotopów siarki, jest system przebiegu redukcji siarczanów, tzn. czy jest on „otwarty” czy „zamknięty”. System „otwarty” posiada nieskończone zasoby siarczanów, w którym nieprzerwane usuwanie produktów nie powoduje zauważalnych strat masy substancji wyjściowej oraz zmian składu trwałych izotopów siarki. W tych przypadkach tworzący się  $\text{H}_2\text{S}$  jest skrajnie zubożony w izotop  $^{34}\text{S}$ . Typowymi przykładami jest Morze Czarne i głębie oceaniczne. W systemie „zamkniętym” uprzywilejowana strata lekkiego izotopu ze zbiornika jest sprzężona ze składem izotopowym nieprzereagowanej substancji wyjściowej. W miarę konsumpcji siarczanu wzrastają wartości  $\delta^{34}\text{S}$  zarówno w tworzącym się siarkowodorze, jak i w rezydualnym siarce.  $\text{H}_2\text{S}$  może nawet stać się izotopowo cięższy od początkowego siarczanu, gdy ponad dwie trzecie jego masy początkowej zostanie skonsumowane.

Frakcjonowanie izotopowe pomiędzy jonem siarczanowym rozpuszczonym w wodzie oceanicznej a anhidrytem/gipsem jest nieznaczne (Raab, Spiro, 1991), tak więc siarczany ewaporatów bezpośrednio odzwierciedlają skład izotopów siarki morskich jonów w czasie geologicznym. Zmiany składu trwałych izotopów siarki w morskich siarczanach w czasie geologicznym bardzo dobrze udokumentowano (Claypool i in., 1980; Strauss, 1997). Izotopowa krzywa siarki fluktuuje, maksymalna wartość  $\delta^{34}\text{S} + 30\text{‰}$  występuje we wczesnym paleozoiku, minimalna w permie – ok.  $+10\text{‰}$ , przez większą część mezozoiku wynosi

ok. +16‰, a współcześnie +21‰ (Strauss, 1997; Hoefs, 2009). Te fluktuacje izotopowe odzwierciedlają całkowity przepływ izotopowo lekkiej siarki podczas mikrobialnej (bakteryjnej) redukcji oceanicznych siarczanów do zbiorników, w których zachodzi redukcja siarczków w osadzie, powodując jednocześnie wzrost zawartości cięższego izotopu  $^{34}\text{S}$  w rezydualnych siarczanach zbiorników oceanicznych. Odwrotnie, ponowny dopływ izotopowo lekkich siarczków do oceanu podczas wietrzenia obniża wartość  $\delta^{34}\text{S}$  morskich siarczanów. Można więc oczekiwać, że dla siarczków sedymentacyjnych powinna istnieć podobna czasowa krzywa izotopowa jak w przypadku siarczanów. Jednakże dostępne dane wskazują na duży rozrzut składu izotopowego siarki w siarczkach w poszczególnych okresach geologicznych, który jest zapewne zależny zarówno od prędkości sedymentacji, jak i od stopnia „otwartości” systemu redukcji, tak więc nie występuje czasowy trend zmian składu izotopowego (Hoefs, 2009). Siarczki powstające podczas mikrobialnej redukcji siarczanów są zubożone w izotop  $^{34}\text{S}$  względem siarczanów w zakresie 15–65‰ (Machel i in., 1995), a generowany w tym samym procesie  $\text{CO}_2$  ma ten sam skład izotopowy, co macierzysta materia organiczna (brak frakcjonowania izotopowego) (Cody i in., 1999). Powstające węglany posiarczanowe są wzbogacone w lekki izotop  $^{12}\text{C}$ , a siarczany reliktowe są wzbogacone w izotop  $^{34}\text{S}$ .

Szeroki zakres badań geochemicznych i mineralogicznych węglanów sedymentacyjnych i pogipsowych oraz siarczanów sedymentacyjnych i reliktowych prowadzono

w utworach miocenu w zapadlisku przedkarpackim (Pawlikowski, Przybyłowicz, 1979, 1980; Pawlikowski, 1982; Parafiniuk i in., 1994; Hałas i in., 1996; Peryt i in., 1997, 1998, 2002; Gąsiewicz, 2000; Kasprzyk i in., 2007). Na przykład skład trwałych izotopów węgla dolnobadeńskich wapieni litotamniowych waha się od –6,8 do –4,2‰, a węglanów pogipsowych od –50,5 do –25,3‰ (Pawlikowski, Przybyłowicz, 1979; Pawlikowski, 1982), natomiast skład trwałych izotopów siarki gipsów i anhidrytów sedymentacyjnych zmienia się od 21,9 do 24,6‰, a siarczanów reliktowych od 32 do 42‰ (Parafiniuk i in., 1994). Te zmienności izotopowe oraz zmienność składu trwałych izotopów węgla metanu (od –72,6 do –51,4‰) wytworzonego w utworach miocenu zapadliska przedkarpackiego (Kotarba, 2011) świadczą o intensywnym procesie mikrobialnej redukcji siarczanów.

Siarkowodór doskonale rozpuszcza się w wodzie. Niekiedy jego zawartość jest tak duża, że wody te można uznać za siarkowodorowe lub siarczkowe. W wodach siarkowodór może się znajdować w formie gazu wolnego lub rozpuszczonego, a także w postaci zdysocjowanej z wytworzeniem jonów  $\text{HS}^-$ , a rzadziej  $\text{S}^{2-}$ . W roztworach wodnych istnieje równowaga ( $\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}^+$ ) zależna od pH – w wodach kwaśnych przeważa  $\text{H}_2\text{S}$ , w neutralnych i słabozasadowych  $\text{HS}^-$ , a w zasadowych  $\text{S}^{2-}$ . W związku z tym kryterium wody siarczkowe podzielono na dwie grupy (Perelman, 1982) – siarkowodorowe o pH < 7,5 (w których dominuje  $\text{H}_2\text{S}$ ) oraz wodorosiarczkowe o pH > 7,5 (w których dominuje jon  $\text{HS}^-$ ).

## GENEZA GAZU ZIEMNEGO

Gazy węglowodorowe mogą być wytworzone na drodze biogenicznej podczas procesów mikrobialnych i termogenicznych. W ostatnich trzech dekadach do wyjaśnienia genezy gazów węglowodorowych używa się badań składu trwałych izotopów węgla w metanie, etanie, propanie, butanach i pentanach oraz trwałych izotopów wodoru w metanie (np. Schoell, 1983, 1988; Whiticar i in., 1986; Chung i in., 1988; Galimov, 1988; Clayton, 1991; Whiticar, 1994; Rooney i in., 1995; Berner, Faber, 1996, 1997; Prinzhofer, Deville, 2013). Ważne następstwa dla ich interpretacji genetycznej wnosi liniowa zależność składu trwałych izotopów węgla w metanie, etanie, propanie, butanach i pentanach [normalny trend izotopowy  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) < \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) < \delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8) < \delta^{13}\text{C}(\text{nC}_4\text{H}_{10}) < \delta^{13}\text{C}(\text{nC}_5\text{H}_{12})$ ] od odwrotności liczby atomów węgla w cząsteczkach tych gazów, który jest wskaźnikiem pojedynczej fazy generowania węglowodorów z tej samej substancji macierzystej (Chung i in., 1988; Rooney i in., 1995). Pełny, odwrócony trend izotopowy  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$  lub częściowo odwrócone trendy izotopowe  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$ ,  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$  lub  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$  (Kotarba i in., 2014 z literaturą) świadczą o skomplikowanym procesie generowania z dwóch lub więcej skał macierzystych lub

o wielofazowym generowaniu z jednej skały macierzystej, a następnie o migracji i mieszanii w pułapce złożowej.

Dwutlenek węgla jest wytwarzany w czasie różnych naturalnych procesów biogenicznych i abiogenicznych – utlenienie kopalnej substancji organicznej, dekarboksylacja lipidów, mikrobialne i termogeniczne przeobrażenie kopalnej substancji organicznej, równowaga chemiczna pomiędzy skaleniemi, iltami i minerałami węglanowymi w obrębie skał zbiornikowych zarówno silikoklastycznych, jak i węglanowych, utlenienie węglowodorów przez wody zmineralizowane, termalna (metamorficzna) dekarbonizacja węglanów, mikrobialna i termochemiczna redukcja siarczanów, hydroliza węglanów oraz aktywność endogeniczna (magmatyczna) (Farmer, 1964; Gutsalo, Plotnikov, 1981; Cooles i in., 1987; Kotarba, 1988; Smith, Ehrenburg, 1989; Imbus i in., 1998; Machel, 2001; Liu i in., 2013).

Problematyka organicznej i nieorganicznej genezy azotu cząsteczkowego, obecnego w różnych stężeniach, rozwiązywana jest na podstawie wyników analiz jego składu izotopowego (np. Stahl, 1977; Gerling i in., 1997). Azot cząsteczkowy może pochodzić: (i) z praatmosfery i zostać uwięziony w skałach osadowych podczas sedymentacji, (ii) z rozpadu heterogenicznych związków w kopalnej substancji organicz-

nych (w formie rozproszonej lub węgli) lub w ropie naftowej, (iii) z rozpadu  $\text{NH}_4$  w minerałach ilastych i skałeniach, (iv) z wód formacyjnych w skałach magmowych, metamorficznych lub z soli (np. Kotarba, 1988; Krooss i in., 1995;

Gerling i in., 1997; Mingram i in., 2005). Azot cząsteczkowy może też być wytworzony w procesach abiogenicznych w płaszczu Ziemi (Gold, Held, 1987).

## METODYKA BADAŃ

### ANALIZA SKŁADU CZĄSTECZKOWEGO GAZU ZIEMNEGO

Skład cząsteczkowy gazu ziemnego (składniki węglowodorowe:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $i\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $n\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  i składniki niewęglowodorowe:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , He) był oznaczony w chromatografii gazowej Agilent 7890A wyposażonym w zestaw kolumn oraz dwa detektory – detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz detektor ciepłno-przewodnościowy (TCD). Zestaw ten pozwala na oznaczenie składu cząsteczkowego węglowodorów do  $\text{C}_{14}$ . Chromatograf wyposażono w trzy zawory, do których połączono trzy pakowane kolumny 1/8" (0,9 m Hayesep Q 80/100 mesh, 1,8 m Hayesep Q 80/100 mesh i 3 m sito molekularne 13X 45/60 mesh) oraz kolumnę kapilarną GS-Alumina (50 m × 0,53 mm). System ten zawiera dwa niezależne kanały – kanał z detektorem FID do oznaczania węglowodorów wyposażony w zawór dozujący próbkę oraz kolumnę Alumina GS oraz drugi kanał z kolumnami pakowanymi i detektorem TCD do oznaczania składników niewęglowodorowych. Temperatura kolumn była programowana w następujący sposób: początek 60°C przez 1 min., 10°C/min. do temperatury 90°C, później przyrost 20°C/min. do temperatury 190°C, a następnie utrzymywano tę temperaturę przez 5 min. Temperatura detektora TCD wynosiła 150°C, a detektora FID 250°C. Gazem nośnym był argon, który w kanale TCD miał przepływ 28 ml/min., a w kanale FID – 7 ml/min.

### ANALIZA SKŁADU TRWAŁYCH IZOTOPÓW WĘGLA W METANIE, WĘGLOWODORACH WYŻSZYCH I DWUTLENKU WĘGLA W GAZIE ZIEMNYM

Stosunek trwałych izotopów węgla  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  jest podawany jako wartość  $\delta^{13}\text{C}$ , która jest ilorazem różnicy stosunków izotopowych analizowanej próbki i wzorca PDB oraz stosunku izotopowego tego wzorca. Pomiar trwałych izotopów węgla w metanie, etanie, propanie, butanach i dwutlenku węgla wykonano metodą *on-line* za pomocą spektrometru masowego Finnigan Delta Plus, sprzężonego przez przystawkę GC Combustion III z chromatografem gazowym firmy Hewlett Packard. Próbkę gazu dozuje się do komory nastrzykowej chromatografu gazowego. W kolumnie chromatograficznej (kolumna Firmy Chrompack, długość 27,5 m i średnica 0,32 mm, wypełnienie CP-Poraplot Q) następuje rozdzielanie poszczególnych składników gazu. Wydzielone składniki są transportowane przez gaz nośny (hel) do reaktora oksydacyjnego, w którym w temperaturze 980°C spalany

jest metan do dwutlenku węgla i wody. Produkty spalania przepływają do przystawki sprzęgającej, w której następuje oddzielenie dwutlenku węgla od pozostałych składników. Z przystawki poszczególne składniki (w kolejności wypływu z kolumny chromatograficznej) są wprowadzane do układu pomiarowego spektrometru masowego, gdzie następuje pomiar. Dokładność analizy trwałych izotopów węgla z uwzględnieniem preparatyki i dowiązania do wzorca wynosi  $\pm 0,2\%$ .

Wyniki pomiarów stosunku trwałych izotopów wodoru  $^2\text{H}/^1\text{H}$  podaje się nie w wartościach bezwzględnych, ale w postaci  $\delta^2\text{H}$ . Wartość  $\delta^2\text{H}$  jest ilorazem różnicy stosunków izotopowych analizowanej próbki i wzorca SMOW oraz stosunku izotopowego tego wzorca. Pomiar trwałych izotopów wodoru wykonano metodą *on-line* za pomocą spektrometru masowego Delta V Plus, sprzężonego przez przystawkę GC Isolink i ConFlo IV z chromatografem gazowym Trace GC Ultra Firmy Thermo Scientific. Próbkę gazu dozuje się do komory nastrzykowej chromatografu gazowego. W kolumnie chromatograficznej następuje rozdzielanie poszczególnych składników gazu. Wydzielone składniki są transportowane przez gaz nośny (hel) do przystawki GC Isolink, w której w reaktorze pirolitycznym (temp. 1420°C) z metanu jest otrzymywany wodór. Tak otrzymany i oczyszczony wodór przez przystawkę ConFlo IV jest kierowany do spektrometru masowego, gdzie następuje pomiar stosunku trwałych izotopów. Dokładność analizy trwałych izotopów wodoru z uwzględnieniem preparatyki i dowiązania do wzorca wynosi  $\pm 3\%$ .

Stosunek trwałych izotopów azotu  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  jest podawany jako wartość  $\delta^{15}\text{N}$ . Wartość  $\delta^{15}\text{N}$  jest zdefiniowana analogicznie jak  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^2\text{H}$ , przy czym wzorcem jest azot atmosferyczny. Pomiar trwałych izotopów azotu wykonano metodą *on-line* za pomocą spektrometru masowego Finnigan Delta Plus, sprzężonego przez przystawkę GC Combustion III z chromatografem gazowym firmy Hewlett Packard. Próbkę gazu dozuje się do komory nastrzykowej chromatografu gazowego. W kolumnie chromatograficznej (kolumna Firmy Chrompack, długość 27,5 m i średnica 0,32 mm, wypełnienie CP-Poraplot Q) następuje rozdzielanie poszczególnych składników gazu. Wydzielone składniki są transportowane przez gaz nośny (hel) do przystawki sprzęgającej, w której następuje dodatkowe oczyszczanie azotu. Z przystawki azot jest wprowadzany do źródła jonów spektrometru masowego użytego do pomiaru stosunków izotopowych. Dokładność analizy trwałych izotopów azotu z uwzględnieniem preparatyki i dowiązania do wzorca wynosi  $\pm 0,4\%$ .

### ANALIZA MINERALOGICZNA SKAŁ WĘGLANOWYCH I SIARCZANOWYCH

Analizę mineralogiczną wybranych próbek skał przeprowadzono przy użyciu mikroskopii polaryzacyjnej, mikroskopii elektronowej, mikroskopii ramanowskiej i dyfraktometrii rentgenowskiej. Wykonano preparaty mikroskopowe w postaci płytek cienkich odkrytych, polerowanych (tzw. preparaty uniwersalne), umożliwiających analizę z zastosowaniem mikroskopii optycznej (w świetle przechodzącym i odbitym), a następnie w wybranych miejscach analizę przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM/EDS oraz analizę z wykorzystaniem mikroskopii Ramana. Zastosowanie takiej procedury analitycznej jest niezbędne do identyfikacji poszczególnych minerałów węglanowych, niemożliwych do jednoznacznego określenia w obecności innych minerałów w badanych skałach przy użyciu wyłącznie jednej z tych metod.

Morfologię paragenez mineralnych oraz skład pierwiastkowy wybranych obszarów preparatów mikroskopowych określono przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej SEM z mikroanalizatorem pierwiastkowym EDS. Analizy przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową FEI QUANTA 200 FEG. Wykonano mikrofotografie obszarów w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz elektronów wtórnych (SE). Na widmach EDS przedstawiono skład pierwiastkowy poszczególnych ziaren. Analiza odbyła się w trybie niskiej próżni, dzięki czemu nie było wymagane napylenie powierzchni próbki warstwą przewodzącą.

Widma Ramana zarejestrowano metodą mikroskopii ramanowskiej w zakresie  $100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  wykorzystując mikroskop ramanowskiego DXR Termo Scientific. Wzbudzenia dokonywano linią 532 nm lasera argonowego o mocy 10 mW.

Skład mineralny wybranych próbek również określono metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej. Wyseparowane fragmenty próbek utarto w moździerzu agatowym. Analizy wykonano za pomocą aparatu Philips PW 3020 X'Pert-APD z lampą miedziową  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  i krokiem pomiarowym równym  $0,05^\circ$  w zakresie kątów  $2\theta$  od  $2$  do  $73^\circ$ . Otrzymane dyfraktogramy zinterpretowano używając programu XRayan na podstawie zawartych w bazie International Centre for Diffraction Data (ICDD) danych wartości wzorcowych. Metoda ta pozwala na jakościowe stwierdzenie obecności głównych składników mineralnych o zawartości przekraczającej 1% wag. Obecność składników akcesorycznych i śladowych określano metodą mikroskopii optycznej.

### ANALIZA IZOTOPOWA SKAŁ WĘGLANOWYCH I SIARCZANOWYCH

Skład trwałych izotopów węgla w węglanach wykonano za pomocą spektrometru masowego Delta V Plus sprzężonego z przystawką GasBench II.

Węglany do oznaczeń składu trwałych izotopów węgla wyselekcjonowano na podstawie obserwacji makro-

skopowych i badań mineralogicznych fragmentów rdzeni skalnych. Pobrano je z wybranych próbek skalnych i sproszkowano. Próbkę węglanu naważono (ok. 0,2 mg) do szklanego naczynka zamykanego specjalnym gumowym korkiem. Następnie naczynko umieszczono w podgrzewanym zasobniku ( $72^\circ\text{C}$ ). W pierwszym etapie następuje usunięcie powietrza z naczynka przez wdmuchiwanie do niego czystego helu. Do naczynka z próbką wstrzyknięto kwas ortofosforowy (100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Na skutek kontaktu kwasu z próbką zachodzi reakcja  $3\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$ , w wyniku której dwutlenek węgla miesza się z helem zawartym w naczynku. W kolejnym etapie pobrano z naczynka mieszaninę helu z dwutlenkiem węgla, która jest kierowana do kolumny chromatograficznej (średnica 0,32 mm i długość 30 m, wypełnienie Poraplot Q). W kolumnie następuje oddzielenie dwutlenku węgla od ewentualnych innych gazów. Opuszczający kolumnę dwutlenek węgla jest kierowany do układu pomiarowego spektrometru masowego w celu oznaczenia składu trwałych izotopów węgla i tlenu. Wyniki są przedstawiane w notacji  $\delta$  względem wzorców odpowiednio V-PDB i V-SMOW. Dokładność badania przy uwzględnieniu preparatyki wynosi 0,2‰.

Siarczany do oznaczeń składu trwałych izotopów siarki wyselekcjonowano na podstawie obserwacji makroskopowych i wyników badań mineralogicznych fragmentów rdzeni skalnych. Kryształy siarczanowe pobrano z próbek rdzeniowych i po sproszkowaniu bezpośrednio analizowano je na spektrometrze masowym. Fragmenty rdzeni zbudowane z siarczanów z domieszką siarczków poddano procedurze separacji siarczanów z próbki skalnej wg metody powstałej z połączenia normy PN-77/G-04514.09 i metodyki zaproponowanej przez Mayera i Krause'ego (2004). Metoda ta polega na wymyciu siarczanów z próbki (o masie 5 g) roztworem kwasu solnego o stężeniu  $6\text{ mol/dm}^3$ . Jony metali znajdujące się w roztworze zostają strącone w postaci wodorotlenków używając wody amoniakalnej, a następnie odfiltrowane. Po ponownym zakwaszeniu roztworu jony siarczanowe zostają strącone w postaci siarczanu baru przez dodanie do roztworu  $\text{BaCl}_2$ . Powstały siarczan baru jest odfiltrowany na twardym sączku ilościowym i przemyty gorącą wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy, a następnie prażony w temperaturze  $815^\circ\text{C}$  przez 25 min. Zawartości siarki siarczanowej w próbce oblicza się na podstawie masy powstałego  $\text{BaSO}_4$ , który jest jednocześnie analityczną formą siarki siarczanowej do analizy składu trwałych izotopów siarki.

Skład trwałych izotopów siarki w siarczanach wykonano za pomocą spektrometru masowego Delta V Plus sprzężonego przez przystawkę Conflo IV z analizatorem elementarnym FlashEA.

Próbkę sproszkowanego siarczanu o naważce ok. 0,3 mg dozjuje się do analizatora w specjalnym cynowym tygielku. W analizatorze w temperaturze  $1020^\circ\text{C}$  następuje rozkład próbki, w wyniku czego jest otrzymywany dwutlenek siarki. Uwolniony gaz jest kierowany następnie poprzez chemiczną pułapkę wody do kolumny chromatograficznej, gdzie następuje rozdzielenie dwutlenku siarki od ewentualnych innych produktów reakcji. Dwutlenek siarki opuszczający kolumnę



chromatograficzną jest kierowany przez przystawkę sprzęgającą Conflo IV do układu pomiarowego spektrometru masowego w celu określenia trwałych izotopów siarki.

Wyniki są przedstawiane w notacji  $\delta$  względem wzorca VCDT. Dokładność badania przy uwzględnieniu preparatyki wynosi 0,2‰.

## LOKALIZACJA I OPIS MATERIAŁU PRÓBKOWEGO

**Gaz ziemny.** Próbki gazu ziemnego do badań składu cząsteczkowego i izotopowego pobrano do metalowych butli o pojemności 1 dm<sup>3</sup> z odwiertów badawczych Jm19 G-10 i Jm20 H-5 ZG Rudna. Wyflwy gazów nastąpiły tutaj z węglanów Ca1 cyklu PZ1 (Werry) (tab. 1). Lokalizację omawianych odwiertów podano w tabeli 1 i na figurach 3 i 4.

**Węglany i siarczany.** Ze zbioru 35 rdzeni do szczegółowych badań izotopowych i mineralogicznych wybrano trzy (Km1/H-28/113,0, Mo2/H-16/12,5 i Mo4/H-23/15,5)

z ZG Rudna (tab. 1) oraz siedem z ZG Polkowice-Sierszowice (P5/F8/101/1016,4, PX-101/961, Jm02/G-85/74,0, Ne23/G-1/108,2, Jm12/G-114/73,5, Jm01/G-8/149,5 i Jm01/G-8/186,8) (tab. 2, fig. 3 i 4). Z tych rdzeni pobrano 12 próbek do szczegółowych badań izotopowych i mineralogicznych węglanów, z tego dwie z ZG Rudna oraz 10 z ZG Polkowice-Sierszowice, a także 14 próbek do szczegółowych badań izotopowych siarczanów, z tego cztery z ZG Rudna oraz 10 z ZG Polkowice-Sierszowice.

**Tabela 1**

### Identyfikacja litostratygraficzna badanych rdzeni i gazu ziemnego z ZG Rudna

Lithostratigraphic identification of analysed cores and natural gas from Rudna mine

Kod próbek gazu i rdzeniowych	Litologia	Stratygrafia	Opis miejsca pobrania próbek
<b>gaz ziemny</b>			
Jm19 G-10	w	Ca1	wyływ gazu z węglanów Ca1, ok. 1,5 m poniżej spągu A1d
Jm20 H-5	w	Ca1	wyływ gazu z węglanów Ca1, ok. 4,5 m poniżej spągu A1d
<b>skała</b>			
Km1/H-28/113,0	s	A1d	ok. 67,9 m powyżej spągu A1d
Mo2/H-16/12,5	w + s	Ca1	ok. 2,6 m poniżej spągu A1d
Mo4/H-23/15,5	w + s	Ca1	ok. 5,1 m poniżej spągu A1d

w – węglany, s – siarczany, A1d – anhydryt dolny (cykl PZ1), Ca1 – wapień cechsztyński (cykl PZ1)

w – carbonates, s – sulphates, A1d – Lower Anhydrite (PZ1), Ca1 – Zechstein Limestone (PZ1)

**Tabela 2**

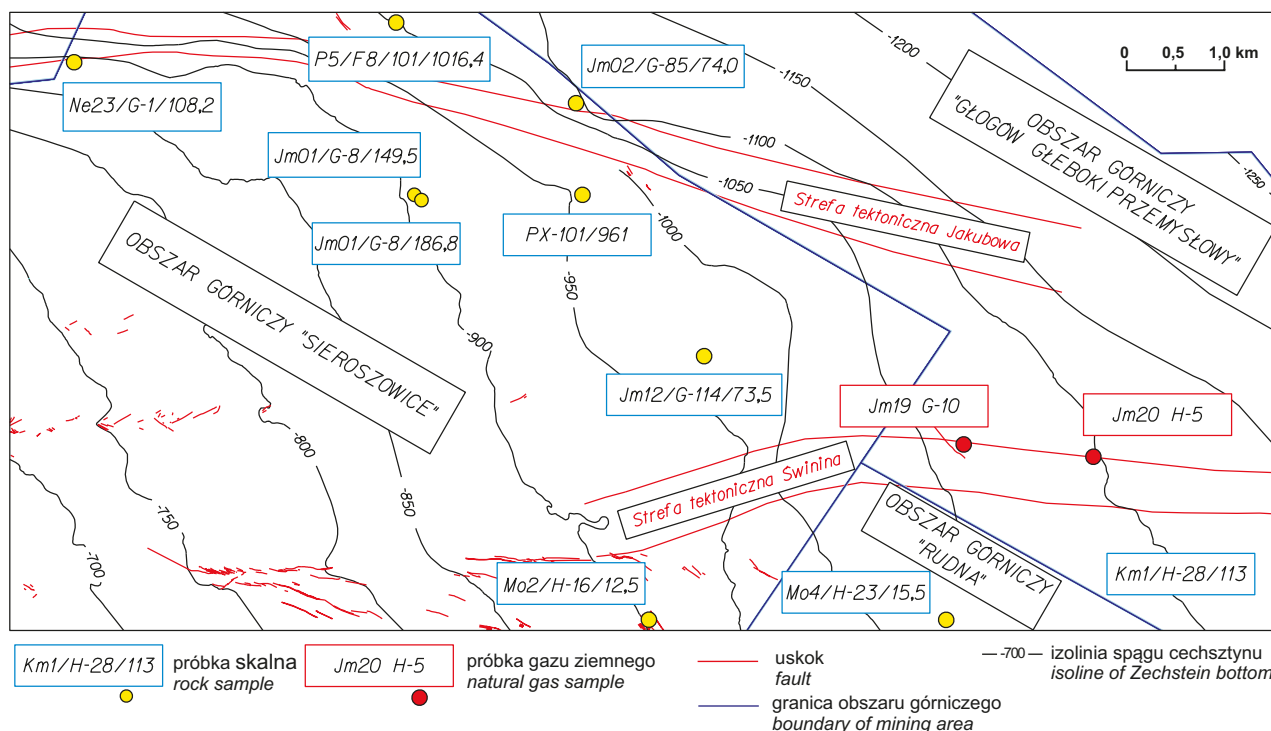
### Identyfikacja litostratygraficzna badanych rdzeni z ZG Polkowice-Sierszowice

Lithostratigraphic identification of analysed cores from Polkowice-Sierszowice mine

Kod próbek rdzeniowych	Litologia	Stratygrafia	Opis miejsca pobrania próbek
P5/F8/101/1016,4	s + w	A1d	ok. 9 m poniżej stropu A1d
PX-101/961	w + s	Ca1	spąg Ca1
Jm01/G-8/149,5	s	A1d	ok. 0,4 m nad spągiem A1d
Jm01/G-8/186,8	s	A1d	ok. 2,0 m nad spągiem A1d
Jm02/G-85/74,0	s + w	A1d	spąg A1d
Jm12/G-114/73,5	s	A1d spąg	ok. 0,8 m nad spągiem A1d
Ne23/G-1/108,2	w + s	Ca1	najwyższa część Ca1

w – węglany, s – siarczany, A1d – anhydryt dolny (cykl PZ1), Ca1 – wapień cechsztyński (cykl PZ1)

w – carbonates, s – sulphates, A1d – Lower Anhydrite (PZ1), Ca1 – Zechstein Limestone (PZ1)



**Fig. 3. Mapa lokalizacji badanych próbek gazu ziemnego oraz skal węglanowych i siarczanowych na obszarach górniczych kopalń miedzi Polkowice-Sieroszowice i Rudna**

Location map of analysed samples of natural gases and carbonate and sulphate rocks in the mining areas of the Polkowice-Sieroszowice and Rudna copper mines

## WYNIKI BADAŃ ANALITYCZNYCH

### SKŁAD CZĄSTECZKOWY I IZOTOPOWY GAZU ZIEMNEGO

Cechą charakterystyczną gazu ziemnego z obydwu wpływów w ZG Rudna jest dominacja azotu cząsteczkowego w ilości 92,4% obj. (Jm20 H-5) i 95,5% obj. (Jm19 G-10). Oprócz azotu cząsteczkowego w składzie cząsteczkowym występują metan, etan, propan, butany, pentany, dwutlenek

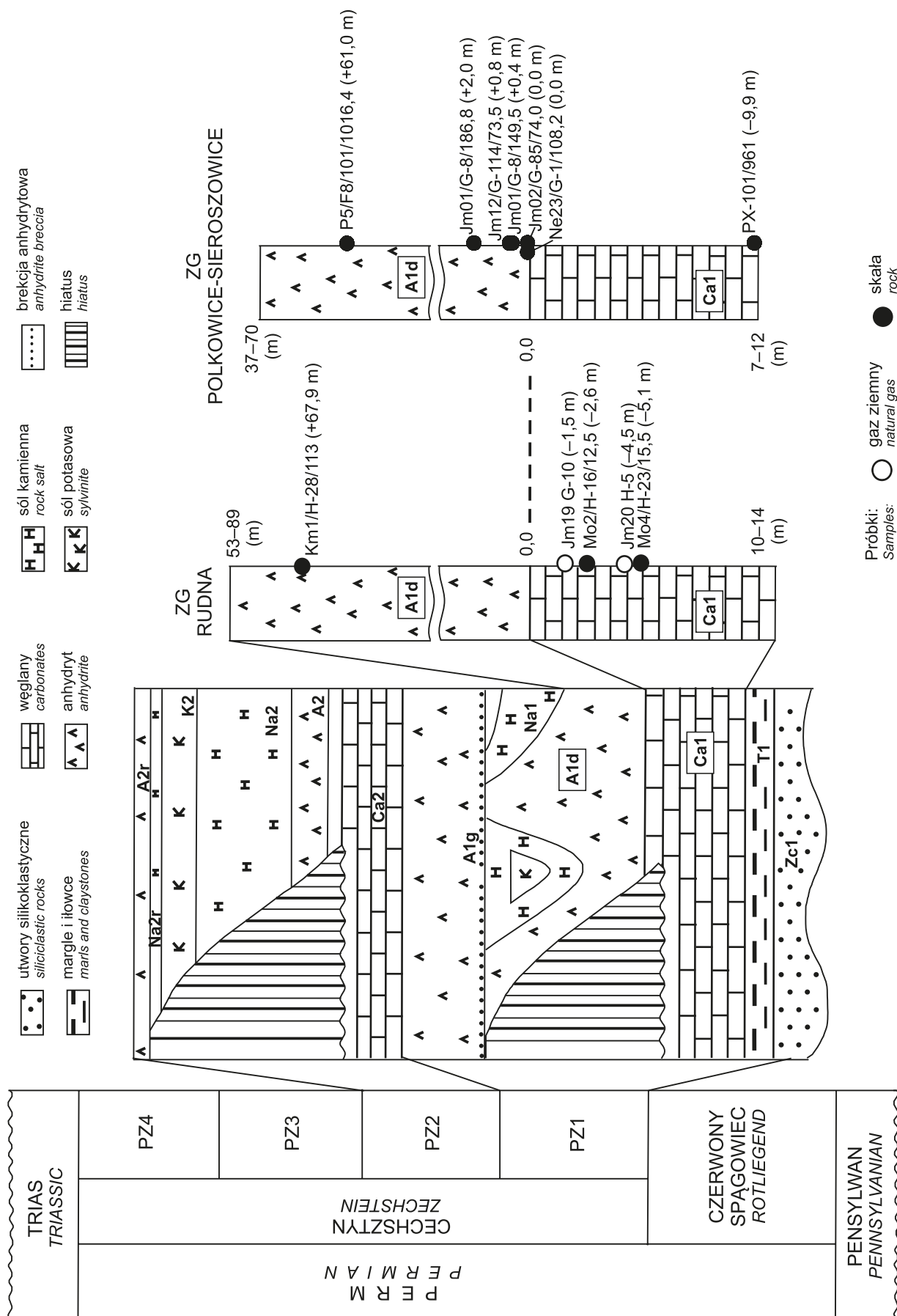
węgla, hel i wodór cząsteczkowy (tab. 3). Ponadto w tabeli 3 podano wartości wskaźników geochemicznych  $C_{HC} = CH_4 / (C_2H_6 + C_3H_8)$  i  $CDMI = CO_2 / (CO_2 + CH_4)$  100 (%). Skład trwałych izotopów węgla w metanie, etanie, propanie, *i*-butanie, *n*-butanie i dwutlenku węgla, trwałych izotopów wodoru w metanie oraz trwałych izotopów azotu w azocie cząsteczkowym przedstawiono w tabeli 4.

**Fig. 4. Profile litostratigraficzne wapienia cechsztyńskiego (Ca1) i anhydrytu dolnego (A1d) na obszarach górniczych kopalń miedzi Polkowice-Sieroszowice i Rudna oraz lokalizacja badanych próbek gazu ziemnego, skal węglanowych i siarczanowych**

Profil permu wg Peryta i in. (2010); objaśnienia: Zc1 – zlepieniec podstawowy, T1 – łupek miedzionośny, Ca1 – wapień cechsztyński, A1d – anhydryt dolny, Na1 – najstarsza sól kamienna, A1g – anhydryt górny, Ca2 – dolomit główny, A2 – anhydryt podstawowy, Na2 – starsza sól kamienna, K2 – starsza sól potasowa, Na2r – starsza sól kamienna kryjąca, A2r – anhydryt kryjący

Lithostratigraphic profiles of Zechstein Limestone (Ca1) and Lower Anhydrite (A1d) in the mining areas of the Polkowice-Sieroszowice and Rudna copper mines and location of analysed natural gas and carbonate and sulphate rocks

Permian profile after Peryt *et al.* (2010); explanations: Zc1 – Basal Conglomerate, T1 – Kupferschifer, Ca1 – Zechstein Limestone, A1d – Lower Anhydrite, Na1 – Oldest Halite, A1g – Upper Anhydrite, Ca2 – Main Dolomite, A2 – Basal Anhydrite, Na2 – Older Halite, K2 – Older Potash, Na2r – Screening Older Halite, A2r – Screening Anhydrite



## WYNIKI BADAŃ MINERALOGICZNYCH I SKŁADU IZOTOPOWEGO WYBRANYCH PRÓBEK SKALNYCH

Do badań mineralogicznych, składu trwałych izotopów węgla i tlenu w węglanach, składu trwałych izotopów siarki w siarczanach oraz identyfikacji minerałów w utworach Ca1 i anhydrycie dolnym (A1d) wybrano 10 rdzeni (fig. 4), z tego cztery z Ca1 i sześć z A1d (tabela 1 i 2). W wyniku obserwacji makroskopowej, spośród tych rdzeni, wytypowano 12 próbek węglanów (dolomit, kalcyt, magnezyt) (tab. 5) oraz

14 próbek siarczanowych (anhydryty) (tab. 6), które były podejrzane o możliwość wpływu bakterii i węglowodorów na przemiany mikrobialnej redukcji siarczanów do wtórnych węglanów z wytworzeniem siarkowodoru. Ponadto do celów porównawczych pobrano jedną próbkę dolomitu sedymentacyjnego z Ca1 (PX-101/961) oraz dwie próbki anhydrytu sedymentacyjnego z A1d (Km1/H-28/113,0 i P5/F8/101/1016,4/I).

Wyniki składu trwałych izotopów węgla i tlenu w węglanach przedstawiono w tabeli 5, a składu trwałych izotopów siarki w siarczanach – w tabeli 6.

## INTERPRETACJA I Dyskusja Wyników Badań Analitycznych

### GAZ ZIEMNY

Geneza gazu ziemnego akumulowanego w złożach znajdujących się w skałach zbiornikowych czerwonego spągowca i karbonu na obszarze przedsudeckim jest związana wyłącznie z procesami termogenicznymi, najczęściej wielofazowymi z jednego lub dwóch poziomów macierzystych w utworach karbońskich (Kotarba i in., 1992, 2005, 2014; Dąbrowska-Żurawik i in., 1993; Kotarba, 1998). Skład trwałych izotopów węgla i wodoru w metanie (fig. 5) oraz węgla w etanie i propanie (fig. 6–8) wskazuje, że badany gaz z odwiertów badawczych Jm19 G-10 i Jm20 H-5 kopalni Rudna został wytworzony w jednej fazie procesu termogenicznego z pojedynczej skały macierzystej, najprawdopodobniej w obrębie utworów karbońskich i jest genetycznie podobny do gazu ziemnego występującego w trzech (Pc-4, Rz-20 i Ud-16 – fig. 7B) na 14 złóż (fig. 7A, C i D) w skałach zbiornikowych czerwonego spągowca i karbonu

na monoklinie przedsudeckiej (Kotarba i in., 2014), a więc w odległości 25–50 km od obszaru górniczego ZG Polkowice-Sieroszowice i Rudna. Skład izotopowy w układzie metan–etan–propan (fig. 7) gazu ziemnego w złożach monokliny przedsudeckiej charakteryzuje się dużą zmiennością, a nieraz „odwróceniem” (*rollover*) składu izotopowego, w którym propan jest izotopowo lżejszy od etanu, a etan od metanu (fig. 7), co świadczy o termogenicznym wielofazowym procesie generowania i jednej lub więcej skał macierzystych (kerogen typu III/II lub II/III), przy czym faza końcowa może występować przy stopniu przeobrażenia macierzystego kerogenu >1,5% w skali refleksyjności wityritu. Badany gaz ziemny z odwiertu Jm19 G-10 został wytworzony z materii organicznej mieszanego typu II/III, przy czym składowa wytworzona z kerogenu III typu (ładowego) jest nieco większa niż w gazie z odwiertu badawczego Jm20 H-5 (fig. 6 i 7). Badane gazy z ZG Rudna mają normalny system izotopowy metan–etan–propan, co charakteryzuje

Tabela 3

### Skład cząsteczkowy i wskaźniki geochemiczne analizowanego gazu ziemnego

Molecular composition and geochemical indices of analysed natural gas

Odwiert/ kod próbki	Skład cząsteczkowy (% obj.)											Wskaźniki	
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	<i>i</i> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>i</i> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<i>n</i> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub>	C <sub>HC</sub>	CDMI
Jm19 G-10	3,45	0,11	0,10	0,03	0,049	0,030	0,020	0,00	0,042	0,70	95,5	17	0,00
Jm20 H-5	6,22	0,29	0,21	0,05	0,074	0,034	0,023	0,08	0,000	0,53	92,4	12	1,27

$C_{HC} = CH_4 / (C_2H_6 + C_3H_8)$ ;  $CDMI = [CO_2 / (CO_2 + CH_4)] 100$  (%)

Tabela 4

### Skład trwałych izotopów w poszczególnych składnikach badanego gazu ziemnego

Stable isotope composition of individual components of analysed natural gas

Odwiert/ kod próbki	Trwałe izotopy (‰)							
	$\delta^{13}C(CH_4)$	$\delta^2H(CH_4)$	$\delta^{13}C(C_2H_6)$	$\delta^{13}C(C_3H_8)$	$\delta^{13}C(iC_4H_{10})$	$\delta^{13}C(nC_4H_{10})$	$\delta^{13}C(CO_2)$	$\delta^{15}N(N_2)$
Jm19 G-10	-37,5	-183	-30,1	-27,2	-26,2	-26,7	brak CO <sub>2</sub>	5,2
Jm20 H-5	-34,4	-161	-29,6	-27,4	-26,4	-25,9	-12,4	5,1

Tabela 5

## Skład trwałych izotopów węgla i tlenu w węglanach próbek skalnych

Stable carbon and oxygen isotope composition of carbonates of the rock samples

Kod próbek (rodzaj)	Stratygrafia	$\delta^{13}\text{C}$ (węglany) (V-PDB) (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (węglany) (V-PDB) (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (węglany) (V-SMOW) (‰)	Sposób wytrącania	Identyfikacja węglanu	Lokalizacja próbek
<b>ZG Rudna</b>							
Mo2/H-16/12,5/I	Ca1	5,2	-1,6	29,3	w	dolomit	tab. 1, fig. 3 i 4
Mo4/H-23/15,5/I	Ca1	5,5	1,6	32,5	w	dolomit	tab. 1, fig. 3 i 4
<b>ZG Polkowice-Sierszowice</b>							
P5/F8/101/1016,4/II (gniazdo wtórne)	A1d	3,4	-0,1	30,8	w	kalcyt	tab. 2, fig. 3 i 4
PX-101/961/II (szcztoka kalcytowa)	Ca1	-10,8	-8,9	21,7	wm	kalcyt	tab. 2, fig. 3 i 4
PX-101/961/III (gniazdo małe)	Ca1	-7,3	-8,1	22,6	wm	kalcyt	tab. 2, fig. 3 i 4
PX-101/961	Ca1	3,1	-3,2	27,6	p	dolomit	tab. 2, fig. 3 i 4
Jm02/G-85/74,0/I	A1d	5,3	-2,0	28,8	w	magnezyt i dolomit	tab. 2, fig. 3 i 4
Jm12/G-114/73,5/I	A1d spąg	4,6	1,4	32,4	w	magnezyt	tab. 2, fig. 3 i 4
Jm12/G-114/73,5/II	A1d spąg	4,8	1,3	32,3	w	magnezyt	tab. 2, fig. 3 i 4
Ne23/G-1/108,2/I (soczewka – część lewa)	Ca1	5,3	1,4	32,4	w	dolomit	tab. 2, fig. 3 i 4
Ne23/G-1/108,2/II (soczewka – środek)	Ca1	5,2	1,3	32,2	w	dolomit	tab. 2, fig. 3 i 4
Ne23/G-1/108,2/III (soczewka – część prawa)	Ca1	5,2	1,2	32,2	w	dolomit	tab. 2, fig. 3 i 4

A1d – anhydryt dolny (cykl PZ1), Ca1 – wapień cechsztyński (cykl PZ1); p – pierwotny (sedymenacyjny), w – wtórny, wm – wtórny po mikrobialnej redukcji siarczanów

A1d – Lower Anhydrite (PZ1), Ca1 – Zechstein Limestone (PZ1), p – primary (sedimentary), w – secondary, wm – secondary after microbial sulphate reduction

gaz ziemny wytworzony w jednej fazie generowania z jednej skały macierzystej (fig. 5 i 6). Kerogen tego typu może być obecny w utworach karbonu. Gaz ziemny wytworzony w karbońskiej skale macierzystej migrował przez gruboklastyczne utwory czerwonego spągowca do utworów węglanowych Ca1 (fig. 2). Strefa tektoniczna Świnina na obszarach górniczych ZG Rudna i Polkowice-Sierszowice (fig. 3) może być zakorzeniona w utworach czerwonego spągowca i pozwalać na przepływ gazu ziemnego do pułapek w węglanach Ca1.

Normalny układ izotopowy metan–etan–propan badanych gazów ZG Rudna jest podobny do gazu termogenicznego wytworzonego z kerogenu II/III typu w utworach Ca2 z profilu odwiertu Struga-1 (fig. 1 i 8) podczas eksperymentów pirolizy wodnej (Bilkiewicz, 2016). Gaz ziemny z akumulacji złożowych w utworach Ca2 na obszarze przed-sudeckim powstał z kerogenu typu II i II/III zawartego w tym samym wydzieleniu stratygraficznym, ale będącym na niższym stopniu przeobrażenia, ok. 0,7–1,0% w skali refleksyjności wityritu (Dąbrowska-Żurawik i in., 1993; Kotarba, 1995, 1998; Kotarba i in., 2000, 2014). Warunki struktural-

ne monokliny przedsudeckiej powodują, że prawdopodobna jest możliwość migracji gazu z dolomitu głównego do wapienia cechsztyńskiego. Nie można także całkowicie wykluczyć, że gaz ziemny z ZG Rudna, przynajmniej częściowo, mógł się wytworzyć z materii organicznej zawartej w łupku miedzionośnym. Łupek miedzionośny obszaru koncesyjnego KGHM Polska Miedź S.A. zawiera w swoim składzie nieraz duże ilości materii organicznej typu II lub II/III o zróżnicowanym stopniu przeobrażenia (Kotarba, 2006; Kotarba i in., 2008), a badania pirolizy wodnej z uwzględnieniem wpływu okruszczenia wykazały, że może on posiadać pewien potencjał węglowodorowy (Lewan i in., 2008).

Dwutlenek węgla wchodzący w skład gazu ziemnego z odwiertów badawczych Jm19 G-10 i Jm20 H-5 kopalni Rudna powstał głównie w termogenicznym procesie rozpadu kopalnej materii, a częściowo prawdopodobnie również w procesach abiogenicznych (fig. 9).

Skład izotopowy azotu cząsteczkowego badanego gazu ziemnego z kopalni ZG Rudna (tab. 4, fig. 10) świadczy o tym, że wytworzył się on głównie podczas rozpadu

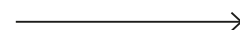
## Skład trwałych izotopów siarki w anhydrytach próbek skalnych

Stable sulphur isotope composition of anhydrites of the rock samples

Kod próbek (rodzaj)	Stratygrafia	$\delta^{34}\text{S}(\text{anhydryt})$ (V-CDT) (‰)	Sposób wytrącania	Lokalizacja próbek
<b>ZG Rudna</b>				
Km1/H-28/113,0	A1d	11,6	p	tab. 1, fig. 3 i 4
Mo2/H-16/12,5/II (siarczan)	Ca1	10,2	w	tab. 1, fig. 3 i 4
Mo4/H-23/15,5/II (siarczan)	Ca1	10,4	w	tab. 1, fig. 3 i 4
Mo4/H-23/15,5/III (siarczan z siarczkami)	Ca1	7,7	w	tab. 1, fig. 3 i 4
<b>ZG Polkowice-Sieroszowice</b>				
P5/f8/101/1016,4/I	A1d	11,4	p	tab. 2, fig. 3 i 4
PX-101/961/I (gniazdo duże)	Ca1	14,2	rm	tab. 2, fig. 3 i 4
PX-101/961/III (gniazdo małe)	Ca1	13,3	rm	tab. 2, fig. 3 i 4
Jm01/G-8/149,5/I (mleczne kryształy)	A1d	11,2	w	tab. 2, fig. 3 i 4
Jm01/G-8/149,5/II (grube kryształy)	A1d	11,3	w	tab. 2, fig. 3 i 4
Jm01/G-8/186,8 (gniazdo anhydrytu)	A1d	11,3	w	tab. 2, fig. 3 i 4
Jm02/G-85/74,0/II (gniazdo anhydrytu)	A1d	10,4	w	tab. 2, fig. 3 i 4
Jm12/G-114/73,5/III (gniazdo anhydrytu)	A1d spąg	12,0	w	tab. 2, fig. 3 i 4
Ne23/G-1/108,2/IV (gniazdo anhydrytu z siarczkami)	Ca1	11,2	w	tab. 2, fig. 3 i 4
Ne23/G-1/108,2/V (siarczan z siarczkami)	Ca1	8,7	w	tab. 2, fig. 3 i 4

A1d – anhydryt dolny (cykl PZ1), Ca1 – wapień cechsztyński (cykl PZ1); p – pierwotny (sedymenacyjny); w – wtórny, rm – reliktowy po mikrobialnej redukcji siarczanów

A1d – Lower Anhydrite (PZ1), Ca1 – Zechstein Limestone (PZ1), p – primary (sedimentary), w – secondary, rm – residual after microbial sulphate reduction



**Fig. 5. Porównanie genetyczne analizowanego gazu ziemnego z odwiertów Jm20 H-5 i Jm19 G-10 w kopalni Rudna z gazem ziemnym akumulowanym w utworach karbonu, czerwonego spągowca i wapienia cechsztyńskiego monokliny przedsudeckiej oraz z gazem wytworzonym podczas pirolizy wodnej z utworów dolomitu głównego na podstawie korelacji składu trwałych izotopów węgla w metanie ze (A) wskaźnikiem węglowodorowym CHC oraz (B) składem trwałych izotopów wodoru w metanie**

Zmodyfikowane wykresy genetyczne wg (A) Whiticara (1994) oraz (B) Whiticara i in. (1986) i Hosgormeza i in. (2008). Dane izotopowe analizowanego gazu ziemnego z kopalni Rudna patrz tabela 4, gazu ziemnego monokliny przedsudeckiej wg Kotarby i in. (2014) oraz gazu wytworzonego podczas doświadczeń pirolizy wodnej z utworów dolomitu głównego wg Bilkiewicz (2016). K i S – próbki skalne dolomitu głównego z odwiertów Kije-10 i Struga-1 użyte do doświadczeń pirolizy wodnej. Gaz ziemny: Tc – termogeniczny związany genetycznie z ropą naftową („okno ropne”), Tc – termogeniczny związany z kondensatem, Tg – termogeniczny – wysokotemperaturowy („okno gazowe”), Th – termogeniczny związany z równowagą wysokotemperaturową  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  (Welhan, 1988)

Genetic comparison of analysed natural gas from Jm20 H-5 and Jm19 G-10 (Rudna mine) with natural gas accumulated in Carboniferous, Rotliegend and Zechstein Limestone strata of the Fore-Sudetic Monocline and gases generated from Zechstein Main Dolomite strata during hydrous pyrolysis experiments based on correlation of stable carbon isotope composition of methane versus (A) hydrocarbon index CHC and (B) stable hydrogen isotope composition of methane

Modified genetic diagrams after (A) Whiticara (1994) and (B) Whiticara *et al.* (1986) and Hosgoromez *et al.* (2008). Isotopic data of analysed natural gases from Rudna mine see Table 4, natural gases from the Fore-Sudetic Monocline after Kotarba *et al.* (2014) and gases generated from Zechstein Main Dolomite strata during hydrous pyrolysis after Bilkiewicz (2016). K and S – Main Dolomite rock samples from Kije-10 and Struga-1 wells used for hydrous pyrolysis experiments. Natural gas: Tc – thermogenic associated with oil (“oil window”), Tc – thermogenic associated with condensate, Tg – high-temperature thermogenic (“gas window”), Th – thermogenic with high-temperature  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  equilibrium (Welhan, 1988)

związków azotowych zawartych w kopalnej materii organicznej oraz illitach iłowców i mułowców karbonu. Częściowo może też być związany z procesami abiogenicznymi zachodzącymi zarówno w skorupie, jak i w płaszczu Ziemi (Kotarba i in., 2014).

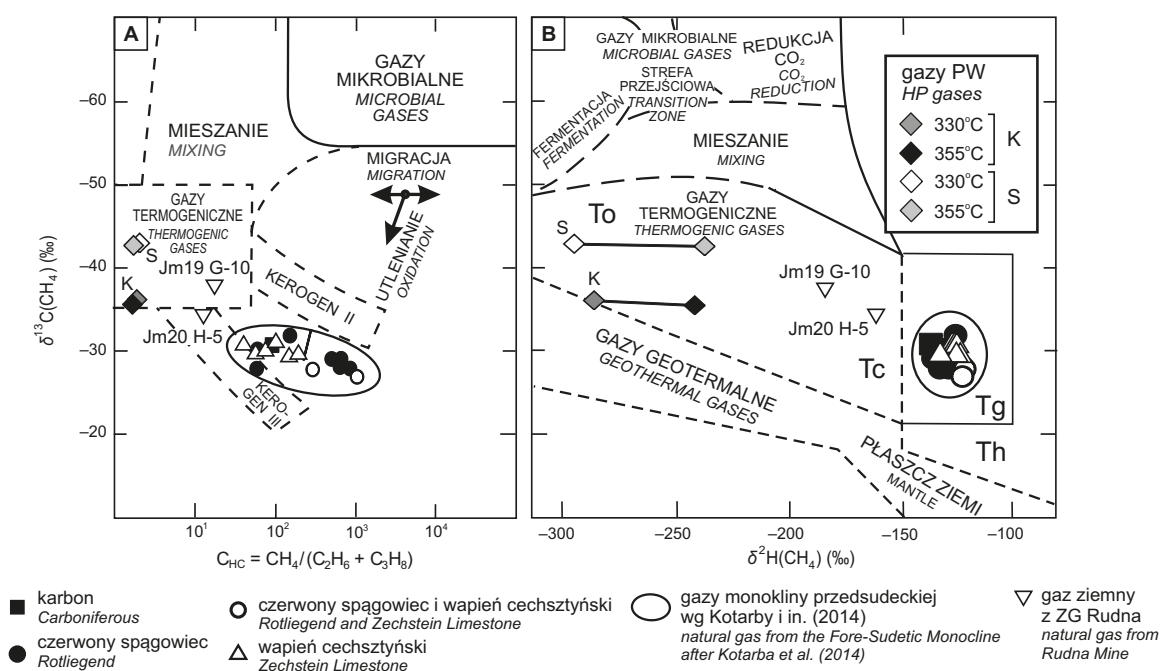
### BADANIA MINERALOGICZNE I IZOTOPOWE SKAŁ WĘGLANOWYCH I SIARCZANOWYCH

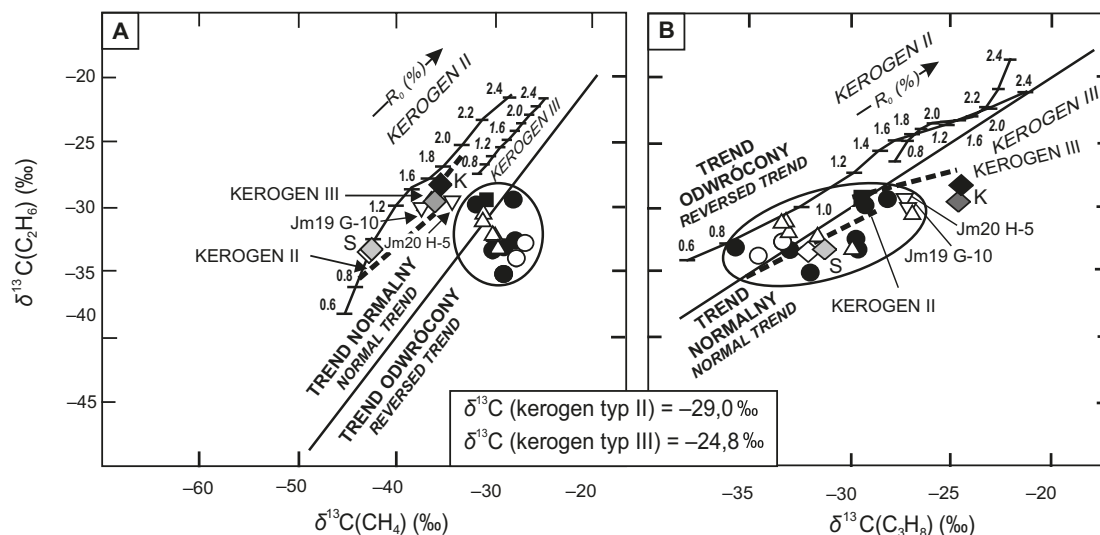
Wyniki badań mineralogicznych próbek skał siarczanowych i węglanowych wskazały na obecność bituminów (próbki: Mo2/H-16/12,5/I, Jm12/G-114/73,5/II, Ne23/G-1/108,2/II – tab. 5, fig. 11), ale nie stwierdzono obecności krystalicznego, zonalnego dolomitu czy kostkowego, automorficznego pirytu. Oznacza to, że brak jest przejawów termochemicznej redukcji siarczanów (Machel i in., 1995). Stwierdzono natomiast występowanie wtórnych, drobnych, kseromorficznym węglanów (np. próbki: P5/F8/101/1016,4, PX-101/961, Jm12/G-114/73,5/I – tab. 5, fig. 11) oraz wykazano obecność fframoidalnego pirytu (próbki: Mo4/H-23/15,5/I, Jm02/G-85/74,0/I, Jm12/G-114/73,5/II, Ne23/G-1/108,2/II – tab. 5, fig. 11) i siarczków metali zastępujących anhydryt (próbki: Mo4/H-23/15,5/III, Ne23/G-1/108,2/IV, Ne23/G-1/108,2/V – tab. 6). Te obserwacje wskazują na możliwość zachodzenia w przeszłości mikrobialnej redukcji siarczanów i związanym z nią powstawaniem siarkowodoru. Ze względu na drobnokrystaliczne struktury i wzajemne przerastanie się pierwotnych i wtórnych składników badanych skał węglanowych i siarczanowych, analizy izotopowe otrzymane w wyniku badań wyseparowanych próbek mogą być w niektórych wypadkach niejednoznaczne, reprezentując mieszaninę mineralną.

Skład trwałych izotopów węgla w węglanach morskich zmienia się w nieznacznych granicach, zazwyczaj od  $-3$  do  $3\%$ , nie wykazując zależności względem czasu geologicz-

nego (Veizer, Hoefs, 1976), podczas gdy w węglanach wtórnych jest on znacznie szerszy. Na figurach 11 i 12 przedstawiono skład trwałych izotopów węgla i tlenu w węglanach. Wyniki tych badań wykazały, że dolomit sedimentacyjny (próbka PX-101/961,  $\delta^{13}\text{C} = 3,1\%$ ; tab. 6) jest pochodzenia morskiego i prawdopodobnie był pod wpływem wtórnych procesów hydrotermalnych. Wzbogacenie próbek kalcytowych PX-101/961/II ( $\delta^{13}\text{C} = -10,8\%$ ) i PX-101/961/III ( $\delta^{13}\text{C} = -7,3\%$ ) (tab. 6) w lekkie izotopy tlenu i węgla mogło być spowodowane wpływem mikrobialnej redukcji siarczanów (MSR). O przebiegu procesu MSR świadczy również wzbogacenie próbek anhydrytowych z tego samego rdzenia PX-101/961/I ( $\delta^{34}\text{S} = 14,2\%$ ) i PX-101/961/III ( $\delta^{34}\text{S} = 13,3\%$ ) (fig. 13 i 14, tab. 6) w cięższy izotop siarki  $^{34}\text{S}$ . Dwie próbki anhydrytów sedimentacyjnych (Km1/H-28/113,0 i P5/F8/101/1016,4/I) charakteryzują się wartościami  $\delta^{34}\text{S}$  równymi  $11,6$  i  $11,2\%$  (fig. 13, 14, tab. 6). Wartości  $\delta^{34}\text{S}$  w pozostałych anhydrytach wtórnych wahają się od  $7,7$  do  $12,0\%$  (fig. 13, tab. 6). Skład trwałych izotopów siarki w siarczanach pierwotnych w basenach sedimentacyjnych jest zależny od wieku tych basenów, np. w permie wynosi on ok.  $11 \pm 3\%$  (Krouse, Grinenko, 1991). Dla porównania skład trwałych izotopów siarki anhydrytu dolnego (A1d) z bloku Gorzowa waha się od  $10,2$  do  $12,5\%$  (średnia  $11,4\%$ , 23 próbki), a dla profilu anhydrytów Ad1, A1g, A2 zmienia się od  $9,6$  do  $12,6\%$  (średnia  $11,4\%$ , 52 próbki) (Peryt i in., 2010).

Pozostałe badane próbki węglanowe, najprawdopodobniej wtórne kalcyty, magnezyty lub dolomity, zostały wytrącone bez wpływu MSR, a ich wartości  $\delta^{13}\text{C}$  wahają się od  $4,6$  do  $5,5\%$ , co może potwierdzać tezę o ich epigenetyczności (fig. 11 i 12, tab. 5). Dla porównania, skład trwałych izotopów węgla węglanów Ca1 w zachodniej części polskiego basenu permicznego wykazuje zróżnicowanie w zakresie od  $-2,16$  do  $8,26\%$  (Peryt i in., 2015). Porównanie składu





**Fig. 6. Porównanie genetyczne analizowanego gazu ziemnego z odwiertów Jm20 H-5 i Jm19 G-10 w kopalni Rudna z gazem ziemnym akumulowanym w utworach karbonu, czerwonego spągowca i wapienia cechsztyńskiego monokliny przedsudeckiej oraz z gazem wytworzonym podczas doświadczeń pirolizy wodnej z utworów dolomitu głównego na podstawie korelacji składu trwałych izotopów węgla w etanie ze (A) składem trwałych izotopów węgla w metanie oraz (B) składem trwałych izotopów węgla w propanie**

Krzywe genetyczne wg Bernera i Fabera (1996, 1997). Dane izotopowe analizowanego gazu ziemnego z kopani Rudna patrz tabela 4, gazu ziemnego monokliny przedsudeckiej wg Kotarby i in. (2014) oraz gazu wytworzonego podczas doświadczeń pirolizy wodnej z utworów dolomitu głównego wg Bilkiewicz (2016). K i S – próbki skalne dolomitu głównego z odwiertów Kije-10 i Struga-1 użyte do doświadczeń pirolizy wodnej. Objasnienia patrz figura 5

Genetic comparison of analysed natural gas from Jm20 H-5 and Jm19 G-10 wells (Rudna mine) with natural gas accumulated in Carboniferous, Rotliegend and Zechstein Limestone strata of the Fore-Sudetic Monocline and gases generated from Zechstein Main Dolomite strata during hydrous pyrolysis experiments based on correlation of stable carbon isotope composition of ethane versus (A) stable carbon isotope composition of methane and (B) stable carbon isotope composition of propane

Genetic diagrams after Berner and Faber (1996, 1997). Isotopic data of analysed natural gases from Rudna mine see Table 4, natural gases from the Fore-Sudetic Monocline after Kotarba *et al.* (2014) and gases generated from Zechstein Main Dolomite strata during hydrous pyrolysis experiments after Bilkiewicz (2016). K and S – Main Dolomite rock samples from Kije-10 and Struga-1 wells used for hydrous pyrolysis experiments. Explanations see Figure 5

trwałych izotopów węgla w węglanach ze składem trwałych izotopów węgla w metanie, etanie, propanie i butanach badanego gazu ziemnego w ZG Rudna (tab. 4, fig. 14) wykazuje, że te gazowe składniki węglowodorowe nie mogły być źródłem izotopów węgla w węglanach w przypadku,

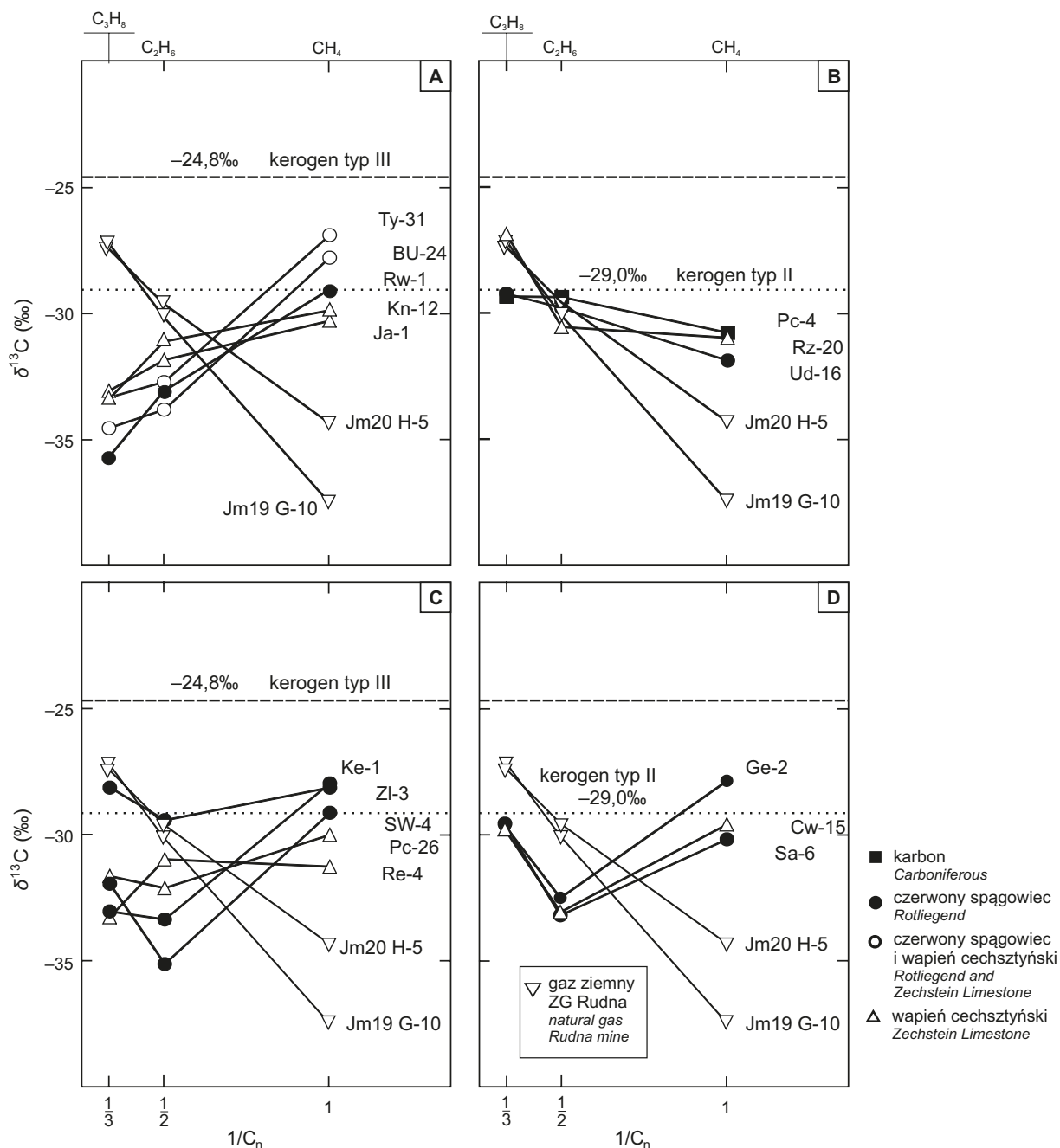
gdyby zachodziła mikrobialna redukcja siarczanów. W reakcji MSR mogły uczestniczyć bituminy rozproszone w węglanach (np. próbki: Mo2/H-16/12,5/I, Jm12/G-114/73,5/II, Ne23/G-1/108,2/II – tab. 5, fig. 11 oraz Kijewski i in., 2014).

## WNIOSKI KOŃCOWE

Zastosowanie kompleksowych badań mineralogicznych i izotopowych skał węglanowych (sedymentacyjnych i wtórnych) i siarczanowych (sedymentacyjnych, reliktowych i wtórnych) w utworach Ca1 i anhydrytu dolnego (A1d) cyklu PZ1, w strefie głębokości eksploatacji rud miedzi i soli kamiennej od 900 do ok. 1200 m w serii złożowej ZG Polkowice-Sieroszowice i Rudna, pozwoliły na wstępne określenie genezy pojawiającego się w niewielkich stężeniach siarkowodoru. Wyniki badań stosunku  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  14 próbek węglanowych (dolomit, kalcyt i magnezyt) i stosunku  $^{134}\text{S}/^{35}\text{S}$  12 próbek siarczanowych (anhydryt) wraz z wynikami badań mineralogicznych wykazały, że w zakresie współczesnych temperatur od 35 do 45°C w tej strefie

głębokości dwa siarczany wzbogacone w ciężki izotop  $^{34}\text{S}$  i dwa węglany zubożone w ciężki izotop  $^{13}\text{C}$  z tego samego rdzenia (PX-101/961) uległy procesowi mikrobialnej redukcji siarczanów (MSR) prowadzącemu do powstawania siarkowodoru. Proces mikrobialnej redukcji anhydrytu dolnego (A1d) może także współcześnie przebiegać do głębokości 1700–1900 m (temp. do 60°C) i sięgać ok. 20–25 km na północny wschód od obszaru górniczego kopalń. Wydaje się bardzo prawdopodobne, że wytworzony tam siarkowódor mógł przyplnąć do strefy eksploatacji kopalń. Praktycznie niemożliwa jest migracja do tej strefy siarkowodoru wytworzonego podczas termochemicznej redukcji anhydrytu dolnego (A1d), gdyż proces ten może zachodzić na głębokości



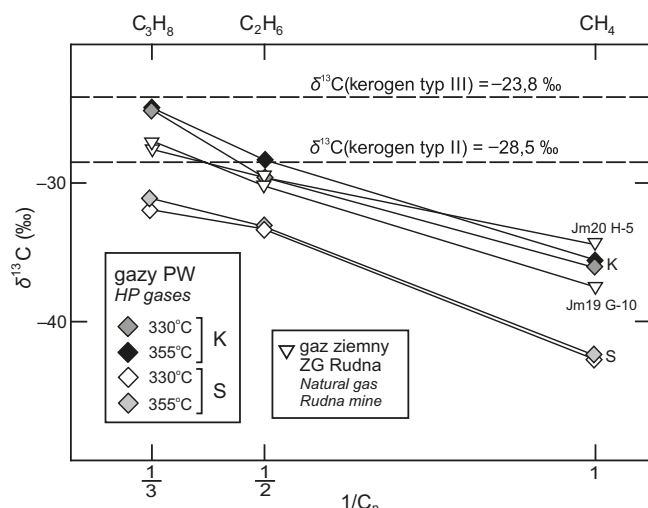


**Fig. 7. Porównanie składu trwałych izotopów węgla w metanie, etanie i propanie względem liczby atomów węgla w cząsteczkach tych gazów w analizowanym gazie ziemnym z odwiertów Jm20 H-5 i Jm19 G-10 w kopalni Rudna z gazem ziemnym akumulowanym w utworach karbonu, czerwonego spągowca i wapienia cechsztyńskiego monokliny przedsudeckiej o: (A) pełnym odwróconym trendzie izotopowym  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ , (B) normalnym trendzie izotopowym  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) < \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) < \delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ , (C) częściowo odwróconych trendach izotopowych  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$  i  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$  na NE od wału wolsztyńskiego oraz (D) częściowo odwróconym trendzie izotopowym  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$  na SE od wału wolsztyńskiego**

Struktura diagramu izotopowego wg Chunga i in. (1988). Dane izotopowe gazów ziemnego monokliny przedsudeckiej wg Kotarby i in. (2014)

Comparison of stable carbon isotope composition of methane, ethane and propane versus the reciprocal of their carbon number for analysed natural gases from Jm20 H-5 and Jm19 G-10 (Rudna mine) with natural gas accumulated in Carboniferous, Rotliegend and Zechstein Limestone strata of the Fore-Sudetic Monocline characterize: (A) complete reverse stable carbon isotope trend  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ , (B) normal stable carbon isotope trend  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) < \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) < \delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ , (C) partly reverse stable carbon isotope trends  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$  and  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$  on NE from Wolsztyn Ridge, and (D) partly reverse stable carbon isotope trend  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) > \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$  on SE from Wolsztyn Ridge

Structure of the isotopic diagram after Chung *et al.* (1988). Isotopic data of gases from the Fore-Sudetic Monocline after Kotarba *et al.* (2014)

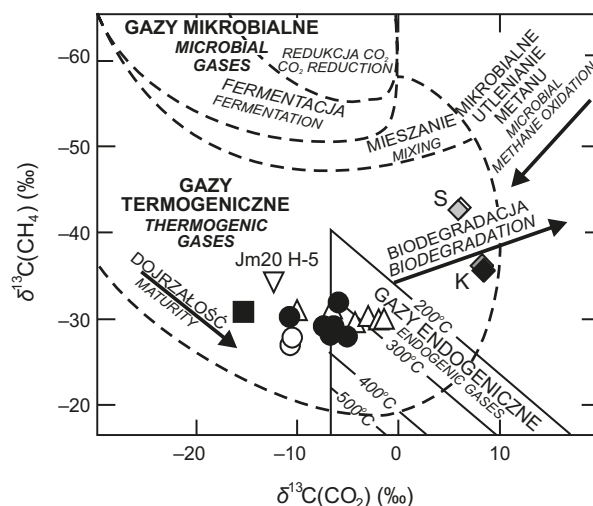


**Fig. 8. Porównanie składu trwałych izotopów węgla w metanie, etanie i propanie względem liczby atomów węgla w cząsteczkach tych gazów w analizowanym gazie ziemnym z odwiertów Jm20 H-5 i Jm19 G-10 (kopalnia Rudna) z gazem wytworzonym podczas pirolizy wodnej z utworów dolomitu głównego**

Struktura diagramu izotopowego wg Chunga i in. (1988). Dane izotopowe gazu ziemnego z odwiertów Jm20 H-5 i Jm19 G-10 – tabela 4, a gazu wytworzonego podczas doświadczeń pirolizy wodnej z utworów dolomitu głównego wg Bilkiewicz (2016). K i S – próbki skalne dolomitu głównego z odwiertów Kije-10 i Struga-1 użyte do doświadczeń pirolizy wodnej

Comparison of stable carbon isotope composition of methane, ethane and propane versus the reciprocal of their carbon number for analysed natural gases from Jm20 H-5 and Jm19 G-10 (Rudna mine) with gases generated from Zechstein Main Dolomite strata during hydrous pyrolysis experiments

Structure of the isotopic diagram after Chung *et al.* (1988). Isotopic data of analysed natural gases from Rudna mine – Table 4, and gases generated from Zechstein Main Dolomite strata during hydrous pyrolysis after Bilkiewicz (2016). K and S – Main Dolomite rock samples from Kije-10 and Struga-1 wells used for hydrous pyrolysis experiments



**Fig. 9. Charakterystyka genetyczna analizowanego gazu ziemnego z odwiertów Jm20 H-5 i Jm19 G-10 (kopalnia Rudna) w porównaniu z gazem ziemnym akumulowanym w utworach karbonu, czerwonego spągowca i wapienia cechsztyńskiego monokliny przedsudeckiej oraz gazem wytworzonym podczas pirolizy wodnej z utworów dolomitu głównego na podstawie korelacji  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$  vs  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$**

Pola genetyczne zmodyfikowano wg Gutsalo i Plotnikova (1981), Milkova (2010) oraz Kotarby (2012). Dane izotopowe gazu ziemnego z monokliny przedsudeckiej wg Kotarby i in. (2014) oraz gazu wytworzonego podczas doświadczeń pirolizy wodnej z utworów dolomitu głównego wg Bilkiewicz (2016). K i S – próbki skalne dolomitu głównego z odwiertów Kije-10 i Struga-1 użyte do doświadczeń pirolizy wodnej. Objasnienia patrz figura 5

Genetic characterization of analysed natural gases from Jm20 H-5 and Jm19 G-10 (Rudna mine) in comparison to natural gas accumulated in Carboniferous, Rotliegend and Zechstein Limestone strata of the Fore-Sudetic Monocline and gases generated from Zechstein Main Dolomite strata during hydrous pyrolysis experiments using  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$  versus  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$

Compositional fields modified after Gutsalo and Plotnikov (1981), Milkova (2010) and Kotarba (2012). Isotopic data of analysed natural gases from the Fore-Sudetic Monocline after Kotarba *et al.* (2014), and gases generated from Zechstein Main Dolomite strata during hydrous pyrolysis experiments after Bilkiewicz (2016). K and S – Main Dolomite rock samples from Kije-10 and Struga-1 wells used for hydrous pyrolysis experiments. Explanations see Figure 5

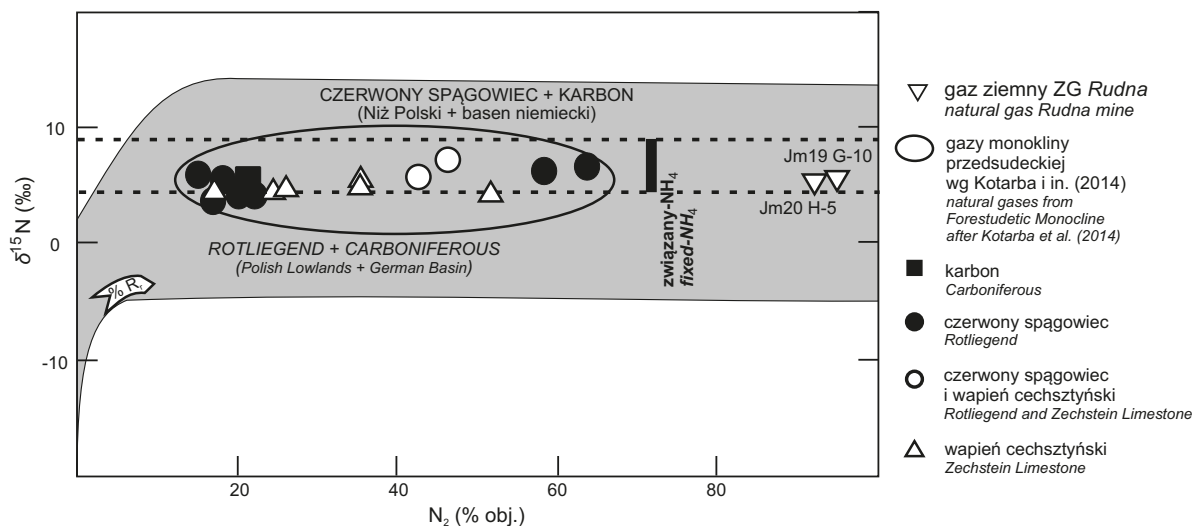


**Fig. 11. Skład trwałych izotopów (A) węgla i (B) tlenu w badanych węglanach**

Średnia wartość  $\delta^{13}\text{C}$  morskich wapieni ( $0 \pm 3\text{‰}$ ) wg Veizera i Hoefsa (1976)

Stable isotope composition of (A) carbon and (B) oxygen of the analysed carbonates

Mean  $\delta^{13}\text{C}$  value of marine limestones ( $0 \pm 3\text{‰}$ ) after Veizer and Hoefs (1976)

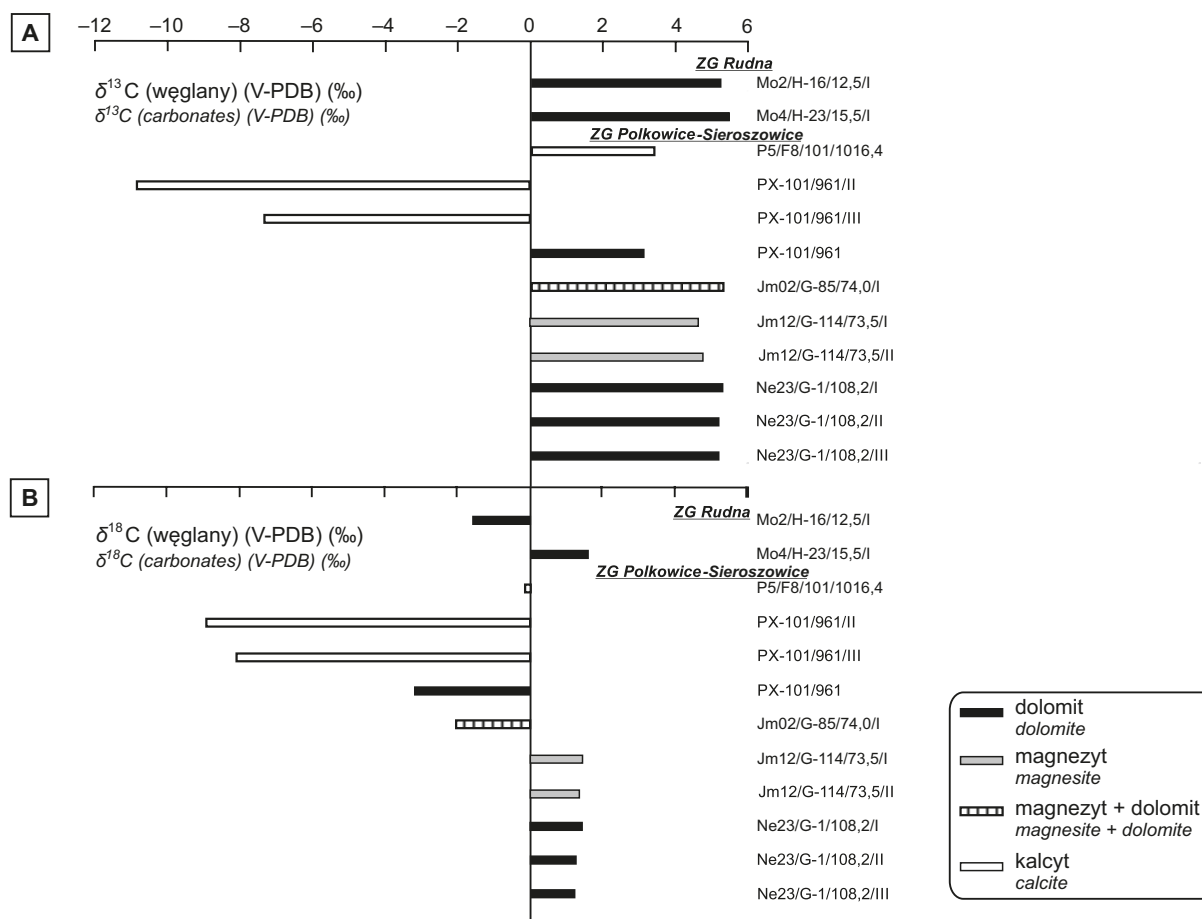


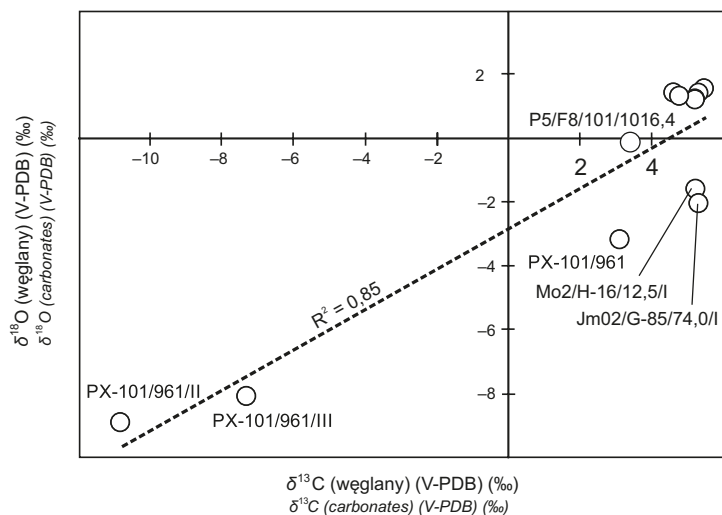
**Fig. 10.** Skład trwałych izotopów azotu w azocie cząsteczkowym w zależności od koncentracji azotu cząsteczkowego w analizowanym gazie ziemnym z odwiertów Jm20 H-5 i Jm19 G-10 w kopalni Rudna w porównaniu z gazem ziemnym akumulowanym w utworach karbonu, czerwonego spągowca i wapienia cechsztyńskiego monokliny przedsudeckiej

Pola genetyczne i przebieg przeobrażenia substancji macierzystej wg Gerlinga i in. (1997). Dane izotopowe gazu ziemnego z kopalni Rudna patrz tabela 4, a z monokliny przedsudeckiej wg Kotarba i in. (2014)

Stable nitrogen isotope composition of molecular nitrogen versus molecular nitrogen concentration of analysed natural gas from Jm20 H-5 and Jm19 G-10 (Rudna mine) in comparison with natural gas accumulated in Carboniferous, Rotliegend and Zechstein Limestone strata of the Fore-Sudetic Monocline

Compositional fields and direction of maturity of source organic matter after Gerling *et al.* (1997). Isotopic data of analysed natural gases from Rudna mine see Table 4, and natural gases from the Fore-Sudetic Monocline after Kotarba *et al.* (2014)



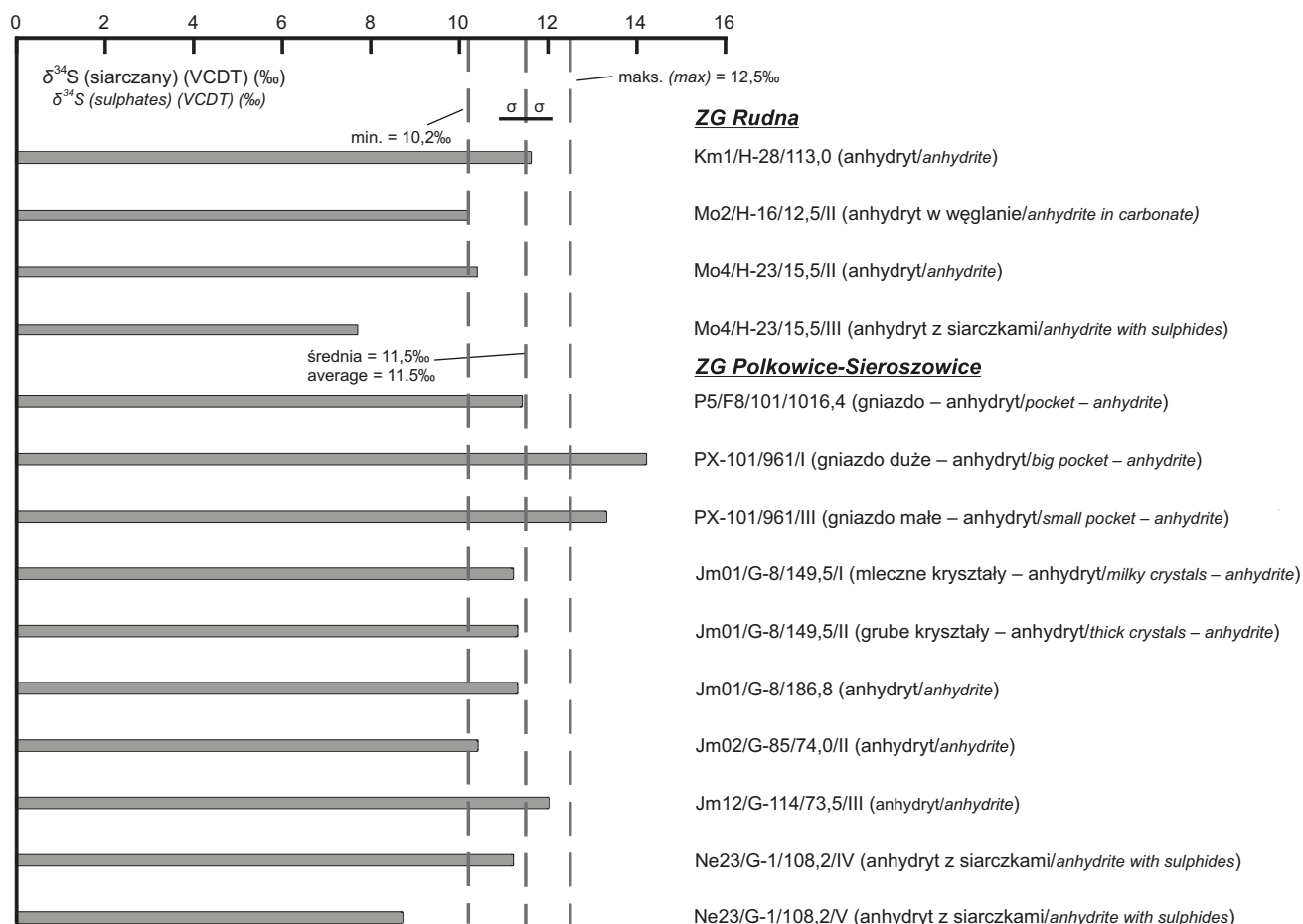


**Fig. 12. Skład trwałych izotopów tlenu w odniesieniu do składu trwałych izotopów węgla w badanych węglanach**

Kod próbki patrz tabela 5

Stable oxygen isotope composition versus stable carbon isotope composition of the analysed carbonates

Sample code see Table 5

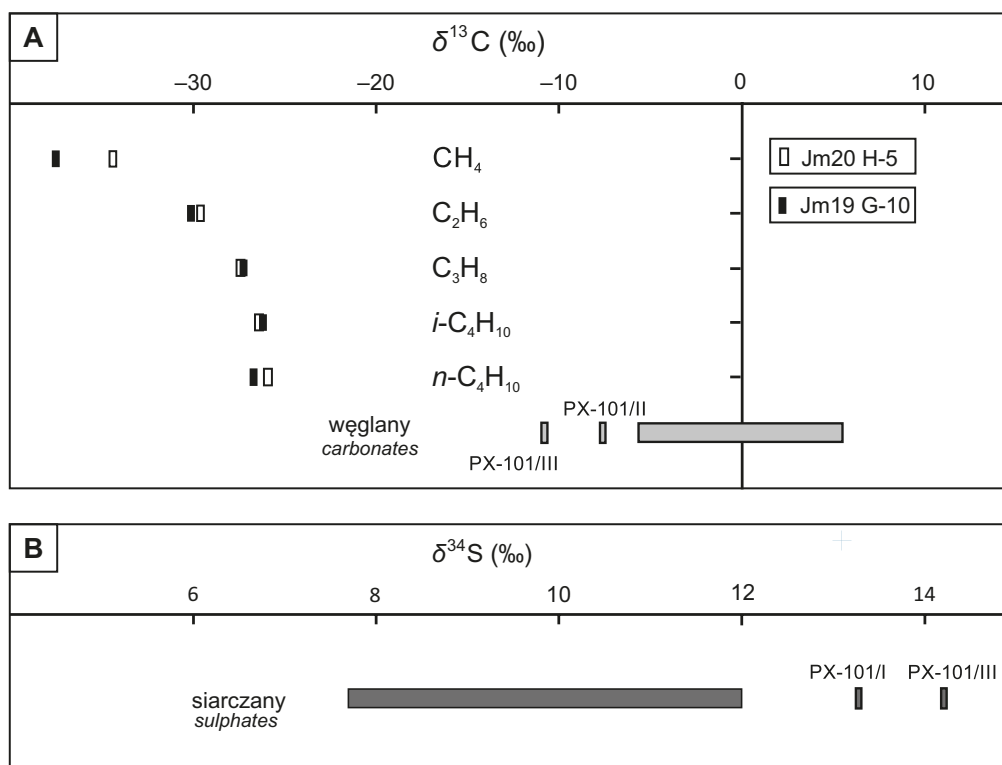


**Fig. 13. Skład trwałych izotopów siarki w badanych anhydrytach**

Wartość średnia (śr.), minimum (min.), maksimum (maks.) i standardowe odchylenie (σ) δ<sup>34</sup>S dla anhydrytów dolnych (A1d) wg Peryta i in. (2010)

Stable sulphur isotope composition of analysed anhydrites

Mean (śr.), minimum (min.), maximum (maks.) and standard deviation (σ) of δ<sup>34</sup>S values of Lower Anhydrite (A1d) are after Peryt *et al.* (2010)



**Fig. 14.** Skład trwałych izotopów (A) węgla w metanie, etanie, propanie i butanach analizowanego gazu ziemnego z odwiertów Jm20 H-5 i Jm19 G-10 kopalni Rudna oraz w analizowanych węglanach, a także (B) siarki w badanych anhydrytach

Kody próbek patrz tabelę 3 i 6

Stable isotope composition of (A) carbon in methane, ethane and propane of analysed natural gas from Jm20 H-5 and Jm19 G-10 (Rudna mine) and analysed carbonates and (B) sulphur in analysed anhydrites

Sample codes see Tables 3 and 6

ponad 4000 m (>140°C) przeszło 100 km na północny wschód od obszaru górniczego kopalń. Zagrożenie siarkowodorem w strefie eksploatacji kopalń jest związane głównie z rozpuszczaniem siarkowodoru przez wody złożowe, migrujące przez strefy jego powstawania, a następnie ich degazację.

Wyniki badań składu cząsteczkowego i izotopowego dwóch próbek gazu ziemnego z odwiertów badawczych Jm19 G-10 i Jm20 H-5 kopalni Rudna występującego w utworach Ca1 pozwoliły na określenie genezy jego głównych składników. Dominujący w ich składzie azot cząsteczkowy wytworzył się głównie podczas rozpadu związków azotowych zawartych w kopalnej materii organicznej oraz illitach iłowców i mułowców karbonu. Częściowo może też on być związany z procesami abiogenicznymi zarówno w skorupie, jak i płaszczu Ziemi. Gazy węglowodorowe charakteryzują się normalnym składem izotopowym w układzie metan–etan–propan, co świadczy o tym, że powstały w jednej fazie generowania z tej samej skały macierzystej, prawdopodobnie w obrębie utworów karbońskich, zawierającej kerogen mieszanego typu II/III. Dwutlenek węgla wchodzący w skład tego gazu powstał głównie w termogenicznym procesie rozpadu kopalnej substancji, a częściowo prawdopodobnie również w procesach abiogenicznych. Gaz ziemny

wytworzony w karbońskiej skały macierzystej migrował w obrębie gruboklastycznych utworów czerwonego spągowca. Strefa tektoniczna Świnina w ZG Rudna może być zakorzeniona w utworach czerwonego spągowca i umożliwiać przepływ gazu ziemnego do pułapek w węglanach Ca1. Zagrożenie wyrzutami gazu i skał jest więc prawdopodobnie związane ze strefami tektonicznymi znajdującymi się w utworach czerwonego spągowca i systemem szczelin, który pozwala na dopływ i powstawanie akumulacji w obrębie pułapek w węglanach Ca1.

Budowa strukturalna wyklucza możliwość dopływu gazu ziemnego z utworów Ca2 do pułapek w węglanach Ca1. Nie można jednak całkowicie wykluczyć, że przynajmniej częściowo gaz ziemny występujący w ZG Rudna mógł się wytworzyć z materii organicznej zawartej w łupku miedziowym.

**Podziękowania.** Autorzy składają serdeczne podziękowania pracownikom Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, Joannie Gawędzie-Skrok za pomoc w opracowaniu rysunków, Bartoszowi Papiernikowi za udostępnienie niepublikowanej mapy spągu utworów cechsztynu oraz Tomaszowi Kowalskiemu za pomiary składu izotopowego gazu ziemnego i skał.

## LITERATURA

- AMRANI A., ZHANG T.W., MA Q.S., ELLIS G.S., TANG Y.C., 2008 — The role of labile sulfur compounds in thermochemical sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**: 2960–2972.
- ANISSIMOV L.A., 1978 — Conditions of abiogenic reduction of sulfates in oil- and gas-bearing basins. *Geochem. Int.*, **15**: 63–70.
- ANISSIMOV L.A., 1995 — Origin of H<sub>2</sub>S in natural gases: Identification of geochemical processes. Selected papers from the 17<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, Donostia–San Sebastian: 1113–1114.
- BACHOWSKI C., JANICKA A., PIĄTKOWSKI J., SKRĘTOWICZ M., ZAWIŚLAK M., 2017 — Ocena toksyczności mieszanin gazowych z okolic szybu SG-2 KGHM Polska Miedź S.A. w aspekcie uciążliwości zapachowej dla lokalnej społeczności. *Prz. Gór.*, **73**, 1: 13–19.
- BERNER U., FABER E., 1996 — Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis. *Org. Geochem.*, **24**: 947–955.
- BERNER U., FABER E., 1997 — Carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter. *Geol. Jb.*, **D103**: 129–145.
- BILKIEWICZ E., 2016 — Geneza gazu ziemnego w utworach dolomitu głównego w wybranych obszarach polskiego basenu permianu: badania izotopów trwałych i pirolizy wodnej [rozpr. doktor.], AGH, Kraków.
- BOUDREAU B.P., WESTRICH J.T., 1984 — The dependence of bacterial sulfate reduction on sulfate concentration in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 2503–2516.
- CHUNG H.M., GORMLY J.R., SQUIRES R.M., 1988 — Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chem. Geol.*, **71**: 91–103.
- CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H., ZAK I., 1980 — The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, **28**: 199–260.
- CLAYTON C., 1991 — Carbon isotopic fractionation during natural gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology*, **8**: 232–240.
- CODY J.D., HUTCHEON I.E., KROUSE H.R., 1999 — Fluid flow, mixing and the origin of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S by bacterial sulphate reduction in the Mannville Group, southern Alberta, Canada. *Marine and Petroleum Geology*, **16**: 495–510.
- COOLES G.P., MACKENZIE A.S., PARKES R.J., 1987 — Non-hydrocarbons of significance in petroleum exploration: volatile fatty acids and non-hydrocarbon gases. *Miner. Mag.*, **51**: 483–493.
- DAKHNOVA M.V., IVLEV A.A., SHKUTNIK E.N., 1995 — The evidences for moderate thermochemical sulphate reduction. Selected papers from the 17<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, Donostia–San Sebastian: 1112–1113.
- DANIS M., GOLA S., MATUSZ C., 2014 — Problemy eksploatacji złoża zagrożonego tąpnięciami w warunkach współwystępowania zagrożenia gazowego w ZG „Polkowice-Sieroszowice”. *Prz. Gór.*, **70**, 4: 23–29.
- DĄBROWSKA-ŻURAWIK E., KOTARBA M., PIELA J., ŻOŁNIERCZUK T., 1993 — O wynikach badań izotopowych węglowodorów na obszarze przedsudeckim. *Prz. Geol.*, **41**, 10: 721–724.
- DOWNOROWICZ S., 1971 — Geotermika głębokich kopalń rud miedzi i klasyfikacja geotermiczna złóż. *Prz. Geol.*, **19**, 12: 538–545.
- DOWNOROWICZ S., 1983 — Geotermika złoża rud miedzi monokliny przedsudeckiej. *Pr. Inst. Geol.*, **106**: 1–88.
- DOWNOROWICZ S., 1996a — Geotermika. *W*: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński i in.): 172–176. CBPM Cuprum, Lubin.
- DOWNOROWICZ S., 1996b — Występowanie gazu ziemnego i ropy naftowej. *W*: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński i in.): 168–172. CBPM Cuprum, Lubin.
- DOWNOROWICZ S., 2007a — Geotermika. *W*: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński i in.): 145–148. Wyd. II. KGHM Cuprum Sp. z o.o, Lubin.
- DOWNOROWICZ S., 2007b — Występowanie gazu ziemnego i ropy naftowej. *W*: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński i in.): 142–144. Wyd. II. KGHM Cuprum Sp. z o.o, Lubin.
- FARMER R.E., 1964 — Genesis of subsurface carbon dioxide. *AAPG Memoir*, **4**: 378–385.
- GALIMOV E.M., 1988 — Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks. *Chem. Geol.*, **71**: 77–95.
- GAŚIEWICZ A., 2000 — Sedymentologia i diageniza wapieni poselenitowych a model genetyczny polskich złóż siarki rodzimej. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **172**: 1–143.
- GERLING P., IDIZ E., EVERLIEN G., SOHNS E., 1997 — New aspects on the origin of nitrogen in natural gas in Northern Germany. *Geologische Jahrbuch*, **D103**: 65–84.
- GOLD T., HELD M., 1987 — Helium-nitrogen-methane systematics in natural gases of Texas and Kansas. *J. Petrol. Geol.*, **10**: 415–424.
- GÓRECKI W. (red.), 2006a — Atlas zasobów geotermalnych na Niziu Polskim. Formacje mezozoiku. Ministerstwo Środowiska, Warszawa.
- GÓRECKI W. (red.), 2006b — Atlas zasobów geotermalnych na Niziu Polskim. Formacje paleozoiku. Ministerstwo Środowiska, Warszawa.
- GUTSALO L.K., PLOTNIKOV A.M., 1981 — Carbon isotopic composition in the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> system as a criterion for the origin of methane and carbon dioxide in Earth natural gases (in Russian). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **259**: 470–473.
- HAŁAS S., JASIONOWSKI M., PERYT T., 1996 — Anomalia izotopowa w badeńskich gipsach Poniidzia. *Prz. Geol.*, **44**: 1054–1056.
- HARTMANN M., NIELSEN H., 1969 — δ<sup>34</sup>S-Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der westlichen Ostsee. *Geol. Rundsch.*, **58**: 621–655.
- HOEFS J., 2009 — Stable isotope geochemistry. Springer, Berlin.
- HOSGORMEZ H., ETIOPE G., YALÇIN M.N., 2008 — New evidence for a mixed inorganic and organic origin of the Olympic Chimaera fire (Turkey): a large onshore seepage of abiogenic gas. *Geofluids*, **8**: 263–273.
- IMBUS S.W., KATZ B.J., URWONGSE T., 1998 — Predicting CO<sub>2</sub> occurrence on a regional scale: Southern Asia example. *Org. Geochem.*, **29**: 325–345.

- JØRGENSEN B.B., ISAKSEN M.F., JANNASCH H.W., 1992 — Bacterial sulfate reduction in hydrothermal solutions. *Science*, **258**: 1756–1757.
- KARNKOWSKI P., 1999 — Oil and gas deposits in Poland. Geological Society “Geos”, Kraków.
- KASPRZYK A., PUEYO J.J., HAŁAS S., FUENLABRADA J.M., 2007 — Sulphur, oxygen and strontium isotope compositions of Middle Miocene (Badenian) calcium sulphates from the Carpathian Foredeep, Poland: palaeoenvironmental implications. *Geol. Quart.*, **51**: 285–294.
- KERKAR S., BHARATHI L.P.A., 2007 — Stimulation of sulfate-reducing activity at salt-saturation in the salters of Ribandar, Goa, India. *Geomicrobiol. J.*, **24**: 101–110.
- KIJEWSKI P., CZECHOWSKI F., RACZYŃSKI P., 2014 — Związki siarkowe w anhydrycie bitumicznym z OG „Sieroszowice” w świetle badań petrograficznych i geochemicznych. *CUPRUM – Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud*, **2**: 17–42.
- KIJEWSKI P., KUBIAK J., GOLA S., 2012 — Siarkowódor – nowe zagrożenie w górnictwie rud miedzi. *Zesz. Nauk. Inst. Gosp. Sur. Miner. i Energij*, **83**: 83–95.
- KŁAPCIŃSKI J., PERYT T.M., 1996 — Budowa geologiczna monokliny przedsudeckiej. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński i in.): 75–88. CBPM Cuprum, Lubin.*
- KŁAPCIŃSKI J., KONSTANTYNOWICZ E., SALSKI W., KIENIG E., PREIDL M., DUBIŃSKI K., DROZDOWSKI S., 1984 — Atlas obszaru miedzionośnego (monoklina przedsudecka). Wydaw. Śląsk, Katowice.
- KOTARBA M., 1988 — Geochemiczne kryteria genezy gazów akumulowanych w serii węglonośnej górnego karbonu niecki wałbrzyskiej. *Zesz. Nauk. AGH (Acad. Min. Metall. Bull.)* **1199**, *Geologia (Geology)*, **42**: 1–119.
- KOTARBA M., 1995 — Geochemia trwałych izotopów w poszukiwaniach naftowych. *Prz. Geol.*, **43**, 12: 988–992.
- KOTARBA M.J., 1998 — Geochemistry, Poland. *W: NW European Gas Atlas – Composition and Isotope Ratios of Natural Gases (red. A. Lokhorst). The European Union, CD ROM.*
- KOTARBA M.J. (red.), 2006 — Określenie stref utleniania i selektywnego wzbogacenia metali za pomocą badań geochemicznych substancji organicznej oraz model generowania i ekspulsji węglowodorów łupku miedzionośnego obszaru koncesyjnego KGHM PM S.A. Projekt celowy Ministerstwa Nauki i Informatyzacji w Warszawie na zlecenie KGHM P.M. S.A. w Lubinie.
- KOTARBA M.J., 2011 — Origin of natural gases in the autochthonous Miocene strata of the Polish Carpathian Foredeep. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, **81**: 409–424.
- KOTARBA M.J., 2012 — Origin of natural gases in the Palaeozoic–Mesozoic basement of the Polish Carpathian Foredeep. *Geol. Carpath.*, **63**: 307–318.
- KOTARBA M.J., HAŁAS S., 1986 — Sulfur isotope ratios and the origin of hydrogen sulfide from Zechstein sediments of Polish part of Permian basin. 6<sup>th</sup> International Conference on Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology, Cambridge. *Terra Cognita*, **6**: 207.
- KOTARBA M.J., NAGAO K., KARNKOWSKI P., 2014 — Origin of gaseous hydrocarbons, noble gases, carbon dioxide and nitrogen in Carboniferous and Permian strata of the distal part of the Polish Basin: Geological and isotopic approach. *Chem. Geol.*, **383**: 164–179.
- KOTARBA M., PIELA J., ŻOŁNIERCZUK T., 1992 — Geneza gazu ziemnego akumulowanego w permsko-karbońskich pulapkach litologicznych złoza „Paproć” w świetle badań izotopowych. *Prz. Geol.*, **40**, 4: 260–263.
- KOTARBA M.J., WIĘCŁAW W., STECKO Z., 2000 — Skład, geneza i środowisko generowania gazu ziemnego w utworach dolomitu głównego zachodniej części obszaru przedsudeckiego. *Prz. Geol.*, **48**, 5: 429–435.
- KOTARBA M.J., POKORSKI J., GREŁOWSKI C., KOSAKOWSKI P., 2005 — Geneza gazu ziemnego w utworach karbonu i czerwonego spągowca w nadbałtyckiej części Pomorza Zachodniego. *Prz. Geol.*, **53**, 5: 425–433.
- KOTARBA M.J., OSZCZEPALSKI S., SAWŁOWICZ Z., SPECZIK S., WIĘCŁAW D., 2008 — Materia organiczna i jej rola w procesach złożotwórczych. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński i in.): 207–213. CBPM Cuprum, Lubin.*
- KROOSS B.M., LITCKE R., MÜLLER B., FRIELINGS DORF J., SCHWOCHAU K., IDIZ E.F., 1995 — Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter: implications on the dynamics of natural gas accumulations. *Chem. Geol.*, **126**: 291–318.
- KROUSE H.R., 1980 — Stable isotope geochemistry of non-hydrocarbon constituents of natural gas. Proc. 10<sup>th</sup> World Petroleum Congress, Bucharest: 85–92.
- KROUSE H.R., GRINENKO V.A., 1991 — Stable isotopes: natural and anthropogenic sulphur in the environment. Scope 43. John Wiley and Sons, Chichester.
- KROUSE H.R., VIAU C.A., ELIUK L.S., UEDA A., HAŁAS S., 1988 — Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, **333**: 415–419.
- LEWAN M.D., KOTARBA M.J., WIĘCŁAW D., PIESTRZYŃSKI A., 2008 — Evaluating transition-metal catalysis in gas generation from the Permian Kupferschiefer by hydrous pyrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**: 4069–4093.
- LIU Q.Y., WORDEN R.H., JIN Z.J., LIU W.H., LI J., GAO B., ZHANG D.W., HU A.P., YANG C., 2013 — TSR versus non-TSR processes and their impact on gas geochemistry and carbon stable isotopes in Carboniferous, Permian and Lower Triassic marine carbonate gas reservoirs in the Eastern Sichuan Basin, China. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **100**: 96–115.
- MACHEL H.G., 2001 — Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings: old and new insights. *Sedim. Geol.*, **140**: 143–175.
- MACHEL H.G., KROUSE H.R., SASSEN R., 1995 — Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Appl. Geochem.*, **10**: 373–389.
- MANKIEWICZ P.J., POTTORF R.J., KOZAR M.G., VROLIJK P., 2009 — Gas geochemistry of the Mobile Bay Jurassic Nophlet Formation: Thermal controls and implications for reservoir connectivity. *AAPG Bull.*, **93**: 1319–1346.
- MAYER B., KROUSE H.R., 2004 — Procedures for sulphur isotope abundance studies. *W: Handbook of stable isotope analytical techniques (red. P.A. de Groot): 538–596, t. 1. B.V. Elsevier.*
- McCREADY R.G.L., 1975 — Sulphur isotope fractionation by Desulfovibrio and Desulfotomaculum species. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**: 1395–1401.
- McCREADY R.G.L., KAPLAN I.R., DIN G.A., 1974 — Fractionation of sulfur isotope by the yeast Saccharomyces cerevisiae. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**: 1239–1253.
- MILKOV A.V., 2010 — Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum

- biodegradation in conventional reservoirs. *Org. Geochem.*, **42**: 184–207.
- MINGRAM B., HOTH P., LÜDERS V., HARLOV D., 2005 — The significance of fixed ammonium in Palaeozoic sediments for the generation of nitrogen-rich natural gases in the North German Basin. *Inter. J. Earth Sci.*, **94**: 1010–1022.
- NÖTH S., 1997 — High H<sub>2</sub>S contents and other effects of thermochemical sulfate reduction in deeply buried carbonate reservoirs: a review. *Geol. Rundsch.*, **86**: 275–287.
- ORR W.L., 1974 — Changes in sulfur content and isotope ratios of sulfur during petroleum maturation study of Big Horn basin Paleozoic oils. *AAPG Bull.*, **58**: 2295–2318.
- ORR W.L., 1977 — Geological and geochemical controls on the distribution of Hydrogen sulfide in natural gases. *W: Advances in Organic Geochemistry* (red. R. Campos, J. Goni): 571–597. Endisma, Madrit.
- PARAFINIUK J., KOWALSKI W., HAŁAS S., 1994 — Stable isotope geochemistry and the genesis of the Polish native sulphur deposits – a review. *Geol. Quart.*, **38**, 3: 473–496.
- PAWLIKOWSKI M., 1982 — Studium mineralogiczno-petrograficzne produktów przeobrażeń gipsów miocenijskich w złożu siarki Wydrza. *Pr. Miner. PAN*, **72**: 1–60.
- PAWLIKOWSKI M., PRZYBYŁOWICZ W., 1979 — Mineral and isotopic composition of Miocene limestones from Wydrza sulphur deposits. *Miner. Pol.*, **10**, 1: 99–108.
- PAWLIKOWSKI M., PRZYBYŁOWICZ W., 1980 — Isotope mapping of gypsum and sulphur-bearing limestone contact zone in the Machów sulphur deposit. *Miner. Polon.*, **11**, 1: 111–121.
- PERELMAN A.I., 1982 — *Geochimija prirodnich vod*. Izd. Nauka, Moskwa.
- PERYT T.M., HAŁAS S., HRYNIV S.P., 2010 — Sulphur and oxygen isotope signatures of late Permian Zechstein anhydrites, West Poland: seawater evolution and diagenetic constraints. *Geol. Quart.*, **54**: 387–400.
- PERYT T.M., HAŁAS S., PERYT D., 2015 — Carbon and oxygen isotopic composition and foraminifers of condensed basal Zechstein (Upper Permian) strata in western Poland: environmental and stratigraphic implications. *Geol. Journal*, **50**: 446–464.
- PERYT T.M., HAŁAS S., KAROLI S., PERYT D., 1997 — Zapis izotopowy zmian środowiskowych podczas depozycji gipsów badeńskich w Kobericach koło Opawy. *Prz. Geol.*, **45**: 807–810.
- PERYT T.M., PERYT D., SZARAN J., HAŁAS S., JASIONOWSKI M., 1998 — O poziomie anhydrytowym badenu w otworze wiertniczym Ryszkowa Wola 7 k. Jarosławia (SE Polska). *Biul. Państ. Inst. Geol.*, **379**: 61–78.
- PERYT T.M., SZARAN J., JASIONOWSKI M., HAŁAS S., PERYT D., POBEREZHSKY A., KAROLI S., WÓJTOWICZ A., 2002 — S and O isotopic composition of the Middle Miocene Badenian sulfates in the Carpathian Foredeep. *Geol. Carpath.*, **53**: 391–398.
- PRINZHOFER A., DEVILLE E., 2013 — Origins of hydrocarbon gas seeping out from offshore mud volcanoes in the Nile delta. *Tectonophysics*, **591**: 52–61.
- RAAB M., SPIRO B., 1991 — Sulfur isotopic variations during seawater evaporation with fractional crystallization. *Chem. Geol., Isotope Geoscience*, **86**: 232–333.
- RESPONDEK A., KATAN D., 2014 — Zagrożenia gazowe w polskim górnictwie. Raport WUG, Katowice.
- ROONEY M.A., CLAYPOOL G.E., CHUNG H.M., 1995 — Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons. *Chem. Geol.*, **126**: 219–232.
- SCHOELL M., 1983 — Genetic characterization of natural gases. *AAPG Bull.*, **67**: 2225–2238.
- SCHOELL M., 1988 — Multiple origins of methane in the Earth. *Chem. Geol.*, **71**: 1–10.
- SMITH J.T., EHRENBERG S.N., 1989 — Correlation of carbon dioxide abundance with temperature in clastic hydrocarbon reservoirs: relationship to inorganic chemical equilibrium. *Marine and Petroleum Geology*, **6**: 129–135.
- STAHL W., 1977 — Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. *Chem. Geol.*, **20**: 121–149.
- STAM M.C., MASON P.R.D., PALLUD C., VAN CAPPELLEN P., 2010 — Sulfate reducing activity and sulfur isotope fractionation by natural microbial communities in sediments of a hypersaline soda lake (Mono Lake, California). *Chem. Geol.*, **278**: 23–30.
- STRAUSS H., 1997 — The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **132**: 97–118.
- VEIZER J., HOEFS J., 1976 — Nature of O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup> and C<sup>13</sup>/C<sup>12</sup> secular trends in sedimentary carbonate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**: 1387–1395.
- WELHAN J.A., 1988 — Origins of methane in hydrothermal systems. *Chem. Geol.*, **71**: 183–198.
- WHITICAR M.J., 1994 — Correlation of natural gases with their sources. *W: The petroleum system – from source to trap* (red. L.B. Magoon and W.G. Dow). *AAPG Memoir*, **60**: 261–283.
- WHITICAR M.J., FABER E., SCHOELL M., 1986 — Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**: 693–709.
- WOLICKA D. (red.), 2012 — Określenie roli mikroorganizmów w procesach powstawania H<sub>2</sub>S i innych związków siarki oraz propozycja potencjalnych metod profilaktyki mikrobiologicznej umożliwiających bezpieczne prowadzenie robót górniczych w warunkach kopalni Rudna. Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego [sprawozdanie dla KGHM S.A.].
- WORDEN R.H., SMALLEY P.C., 1996 — H<sub>2</sub>S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Kuff Formation, Abu Dhabi. *Chem. Geol.*, **133**: 157–171.
- WORDEN R.H., SMALLEY P.C., OXTOBY N.H., 1995 — Gas souring by thermochemical sulphate reduction at 140°C. *AAPG Bull.*, **79**: 854–863.
- ZHANG T.W., AMRANI A., ELLIS G.S., MA Q.S., TANG Y.C., 2008a — Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H<sub>2</sub>S initiation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**: 3518–3530.
- ZHANG T.W., ELLIS G.S., WALTERS C.C., KELEMEN S.R., WANG K.S., TANG Y.C., 2008b — Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments. *Org. Geochem.*, **39**: 308–328.
- ZHANG T.W., ELLIS G.S., WANG K.S., WALTERS C.C., KELEMEN S.R., GILLAZEAU B., TANG Y.C., 2007 — Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction. *Org. Geochem.*, **38**: 897–910.



## SUMMARY

The main aims of this paper are to determine: (i) the origin and high-pressure natural gas hazard accumulated within Zechstein Limestone (Ca1) strata of PZ1 cycle and collected from Jm19 G-10 (pressure 3.7 MPa) and Jm20 H-5 (pressure 4.1 MPa) wells of Rudna copper mine (Table 1), and (ii) origin and possible hydrogen sulphide hazard in the Polkowice-Sieroszowice and Rudna copper mines based on molecular and isotopic compositions of natural gas and isotopic and mineralogical studies of carbonates and sulphates from core samples of Ca1 strata and six cores of Lower Anhydrite (A1d) of PZ1 cycle (Tables 1 and 2). Geological and geothermal conditions and location of analysed gas and rock samples are presented on Figs. 1 to 4. Natural gas of Ca1 strata may cause danger of gas and rock outbursts. In Polkowice-Sieroszowice and Rudna copper mines traces of hydrogen sulphide have been identified both in Kupferschiefer (Copper Shale) and salt mining divisions. Hydrogen sulphide is an extremely dangerous and toxic gas, causing death if breathed in concentrations higher than 1000 mg/m<sup>3</sup>.

Molecular and isotopic (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C in CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, *i*C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, *n*C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> and CO<sub>2</sub>, <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H in CH<sub>4</sub> and <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N in N<sub>2</sub>) compositions of two samples of natural gas accumulated in Ca1 strata of Rudna mine (Tables 3 and 4, Figs. 5 to 10) were compared with the natural gas accumulated in Carboniferous, Rotliegend and Ca1 strata of the Fore-Sudetic Monocline and with the gas generated during hydrous pyrolysis experiments from organic matter of the Main Dolomite carbonates. The analysed natural gas contains high concentration of molecular nitrogen (95.5 and 92.4 vol%, respectively) and insignificant concentrations of methane, ethane, propane, butanes, pentanes, carbon dioxide, helium and molecular hydrogen. This natural gas is characterized by the normal methane–ethane–propane isotopic system

which indicates its formation during a single stage from one source rock containing probably mixed Type II/III kerogen of Mississippian and Pennsylvanian age (Figs. 5 to 8) and subsequent migration through Rotliegend conglomerates and sandstones to Ca1 carbonates (Fig. 2). Structural conditions of the Fore-Sudetic Monocline, make hydrocarbon gas migration from the Main Dolomite strata of PZ2 cycle to Ca1 carbonates of PZ1 cycle rather doubtful. However, it cannot be entirely ruled out that, the natural gas of the Rudna mine could have been produced, at least in part from the organic matter from Kupferschiefer. Carbon dioxide was mainly generated during thermogenic destruction of Carboniferous organic matter, and probably partly during abiogenic processes (Fig. 9). Molecular nitrogen was produced mainly during thermogenic decomposition of nitrogen compounds of dispersed organic matter and NH<sub>4</sub>-fixed in illites of claystones and mudstones of the Carboniferous strata (Fig. 10) and perhaps partly during abiogenic processes within both Earth's crust and mantle.

Preliminary mineralogical and isotopic analyses of twelve carbonate (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O) and fourteen sulphate (<sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S) samples (Figs. 11 to 14, Tables 5) collected at the ore mining depth zone of about 900–1200 m at the temperature range of 35–45°C were carried out. Results of these analyses indicated that two carbonate, enriched in <sup>12</sup>C-isotope, and two sulphate samples, enriched in <sup>34</sup>S-isotope, taken from one core, show microbial sulphate reduction (MSR) processes of A1d anhydrites leading to the hydrogen sulphide generation. The most intensive MSR processes probably took place at the depth 1700–1900 m below ground level at the temperature up to 60°C. The hydrogen sulphide produced at that depth range may migrate with reservoir waters to the mining depth zones.

