

Skład macerałowy i dojrzałość rozproszonej materii organicznej w wybranych wydzieleniach litostratygraficznych jednostki dukielskiej

Maceral composition and maturity of dispersed organic matter in selected lithostratigraphic beds within the Dukla Unit

Konrad Ziemianin, Karol Spunda

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Analizy mikroskopowe materii organicznej mają kluczowe znaczenie w analizie systemów naftowych i poszukiwaniach złóż węglowodorów. Informacje o składzie macerałowym oraz stopniu zaawansowania przemian termicznych są nieodzowne w typowaniu perspektywicznych rejonów poszukiwawczych, modelowaniu procesów generacji oraz we wszelkiego typu aspektach geologicznych, w których skały macierzyste pełnią priorytetową rolę. Przeanalizowano skład macerałowy i dojrzałość rozproszonej materii organicznej w wybranych wydzieleniach litostratygraficznych jednostki dukielskiej. Materiał badawczy stanowiło 50 próbek, pobranych z 23 odsłoneń. Próbki pochodziły z warstw inoceramowych, hieroglifowych, menilitowych i krośnieńskich oraz z łupków pstrych i warstw z Majdanu. Zasadnicza część badań obejmowała obserwacje mikroskopowe w świetle odbitym i UV, a także pomiary refleksyjności wityrynytu. W celu pełniejszej interpretacji, w przypadku części próbek wykonano pirolizę Rock-Eval. Skład materii organicznej pod kątem jakościowym wydaje się zbliżony – najczęściej obserwuje się zarówno macerały z grupy wityrynytu, jak i liptynytu i inertynyty. Ewentualne różnice uwypuklają się w proporcjach pomiędzy udziałem macerałów z tych grup. W obrębie grupy wityrynytu wyróżniono większe fragmenty kolotelinytu (>10 µm) oraz mniejsze wirodetrynytu (<10 µm). Grupa macerałów liptynytu zdominowana jest przez alginity, rzadziej natomiast obserwuje się bituminit, liptodetrynit, sporynit i kutynit. Macerały z grupy inertynyty to najczęściej pokruszone fragmenty semifuzynyty oraz fuzynyty oraz drobniejszy inertodetrynit. Dodatkowo w pojedynczych próbkach obecne są stałe bituminy, czasem mogące wykazywać zjawisko fluorescencji. Udział materii organicznej (parametr TOC) jest bardzo zróżnicowany – od <1% do 9%. Ze względu na zasobność w materię organiczną przebadane skały podzielono na skały o niskim (łupki pstry, warstwy z Majdanu, warstwy hieroglifowe), średnim (warstwy inoceramowe), wysokim (warstwy menilitowe) i zmiennym (warstwy krośnieńskie) TOC. Przebadane próbki wykazują również zróżnicowanie w proporcjach grup macerałów, charakteryzując się zarówno dominacją materiału wityrynitowo-inertynitowego (warstwy inoceramowe i warstwy z Majdanu), jak też materiału wityrynitowego (warstwy hieroglifowe), a także liptynitowego lub wityrynitowo-liptynitowego (warstwy menilitowe). Przebadana materia organiczna znajduje się na różnym stopniu przeobrażeń termicznych – od fazy niedojrzałej po późne „okno ropne”. Wydaje się, że w ujęciu regionalnym stopień dojrzałości rośnie w kierunku południowym i południowo-wschodnim.

Słowa kluczowe: macerały, dojrzałość, refleksyjność wityrynytu, Karpaty, jednostka dukielska.

ABSTRACT: Microscopic investigations of organic matter play a key role in analyzing oil systems and prospecting for hydrocarbon fields. Information about its maceral composition and the degree of thermal transformations is essential in selecting prospective exploration areas, modelling generation processes and in all types of geological aspects where source rocks play a priority role. Maceral composition and maturity of dispersed organic matter in selected lithostratigraphic divisions of the Dukla Unit were analyzed. The research material consisted of 50 samples collected from 23 outcrops. The samples were collected from Inoceramian, Majdan, Hieroglyphic, Menilite and Krosno Beds, as well as from Variegated Shales. The main part of the research included microscopic observations under reflected light and UV as well as measurements of vitrinite reflectance. For a more complete interpretation, Rock-Eval pyrolysis was performed for some of the samples. In terms of quality, the composition of organic matter seems to be similar – macerals from the vitrinite, liptinite and inertinite groups are observed. Possible differences are emphasized in the proportions between the content of macerals from these groups. Within the vitrinite group, fragments of larger (> 10 µm) collotelinite and smaller (<10 µm) vitrodetrinite can be distinguished. The group of liptinite macerals is dominated by alginite, while bituminite, liptodetrinite, sporinite and cutinite are observed less frequently. Macerals from the inertinite group are most often represented by crushed fragments of semifusinite and fusinite, and finer inertodetrinite. Additionally, solid bitumens, sometimes exhibiting fluorescence, are present in individual samples. The content of organic matter (TOC parameter) is very diverse – ranging from <1% to 9%. Due to the content of organic matter, the

Autor do korespondencji: K. Ziemianin, e-mail: konrad.ziemianin@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 01.12.2021 r. Zatwierdzono do druku: 07.02.2022 r.

studied rocks were divided into groups of low (Variegated Shales, Majdan Beds, Hieroglyphic Beds), medium (Inoceramian Beds), high (Menilite Beds) and variable (Krosno Beds) TOC. The investigated samples also show variability in the proportions of maceral groups. The dominance of vitrinite-inertinite (Inoceramian Beds and Majdan Beds), as well as vitrinite (Hieroglyphic Beds), liptinite and vitrinite-liptinite macerals (Menilite Beds) is observed. Investigated organic matter also varies in the degree of thermal transformations, from the immature phase to the late “oil window”. In regional scale, samples maturity appears to be increasing towards S and SE.

Key words: macerals, maturity, vitrinite reflectance, Carpathians, Dukla Unit.

Wstęp

Dane o rozproszonej materii organicznej mają kluczowe znaczenie w analizie systemów naftowych i w poszukiwaniach złóż węglowodorów. Informacje o jej składzie macerałowym oraz stopniu zaawansowania przemian termicznych są nieodzowne w typowaniu perspektywicznych rejonów poszukiwawczych, modelowaniu procesów generacji oraz we wszelkiego typu aspektach geologicznych, w których skały macierzyste pełnią priorytetową rolę. Niewątpliwie byłyby też doskonałym uzupełnieniem zrealizowanych już prac o charakterze np. sedymentologicznym (np. Drozd et al., 2019, Drozd i Bieleń, 2020). Charakterystyka materii organicznej w większości przypadków opiera się na metodach geochemicznych (np. pirolizie Rock-Eval, chromatografii gazowej ze spektrometrem masowym GC-MS itd.), które w relatywnie krótkim czasie umożliwiają otrzymanie szerokiej puli wyników dla dużej liczby próbek. Jest to szczególnie korzystne w przypadku głębokich otworów wiertniczych, z których uzyskuje się setki metrów materiału rdzeniowego. Pełna charakterystyka materii organicznej wymaga jednak wzbogacenia posiadanych informacji o dane pochodzące z obserwacji mikroskopowych w świetle odbitym i UV, które choć jawią się jako bardziej czasochłonne, są jednak nieodzowne. Pomimo tak istotnej roli petrografii materii organicznej jej wyniki w publikacjach pojawiają się stosunkowo rzadko. Te z rejonu karpackiego (np. Koltun, 1992; Krüge et al., 1996; Kotulová, 2004; Kosakowski et al., 2009, 2018; Semyrka, 2009; Zielińska, 2012; Kotarba et al., 2013; Waliczek et al., 2017; Wendorff et al., 2017; Wójcik-Tabol et al., 2019; Zielińska et al. 2020; Ziemiński, 2020), będącego od samych narodzin przemysłu naftowego obszarem cieszącym się szczególnym zainteresowaniem geochemików, są przykładem, że wyniki z metod geochemicznych i mikroskopowych mogą się wzajemnie uzupełniać. Niniejsza praca skupia się na jednostce dukielskiej, a zebrane wyniki mają charakter wstępu do bardziej szczegółowych analiz mikroskopowych. Jej głównym celem było uzyskanie informacji o składzie macerałowym i dojrzałości materii organicznej nie tylko w obrębie najczęściej badanych utworów menilitowych, ale także w innych wydzieleniach litostratygraficznych, takich jak np. warstwy inoceramowe, hieroglifowe czy krośnieńskie.

Metodyka

Prace terenowe i materiał badawczy

Prace terenowe objęły 23 odsłonięcia, z których pobrano do dalszych badań 50 próbek reprezentujących warstwy inoceramowe (w tym warstwy łupkowskie), łupki pstre, warstwy hieroglifowe, warstwy menilitowe oraz warstwy krośnieńskie dolne. Spis pobranych próbek wraz z ich przynależnością litostratygraficzną przedstawiono w tabeli 1, natomiast mapa wraz z naniesioną lokalizacją odsłonięć zaprezentowana została na rysunku 1.

Analizy mikroskopowe

Analizy mikroskopowe polegały na badaniach w świetle odbitym oraz UV przy użyciu polerowanych zgładów. Przeprowadzone zostały za pomocą mikroskopu Carl Zeiss Axioplan, przy 500-krotnym powiększeniu, w immersji (olejek immersol 518 N, $n = 1,518$). W pierwszej kolejności wykonano analizę planimetryczną (zliczono 500–600 punktów), mającą na celu w głównej mierze zbadanie proporcji zawartości w analizowanych próbkach macerałów z trzech grup: wityrnytu, inertynitu oraz liptynitu. Następnie przeprowadzono pomiary refleksyjności wityrnytu, przy czym unikano pomiarów na ziarnach redeponowanych (o wyższej refleksyjności) oraz tych, które nasycone były substancją lipoidalną (obniżającą refleksyjność), a także takich, których wielkość bądź jakość wypolerowanej powierzchni nie gwarantowały uzyskania wiarygodnego wyniku.

Przed przystąpieniem do pomiarów mikroskop skalibrowano, używając do tego celu trzech standardów o zdefiniowanej refleksyjności (zwykle były to: spinel $R_o = 0,421$, szafir $R_o = 0,593$, granat $R_o = 0,900$). Analiza refleksyjności wityrnytu dla części próbek nie była możliwa do przeprowadzenia, co wynikało najczęściej z niewystarczającej ilości materiału wityrnytoowego obecnego w przebadanych próbkach. Dodatkową komplikacją był stan zachowania fragmentów materii organicznej, które często uległy degradacji w wyniku procesów wietrzenia.

Piroliza Rock-Eval

Analiza pirolityczna Rock-Eval została wykonana przy użyciu aparatury Rock-Eval-6.

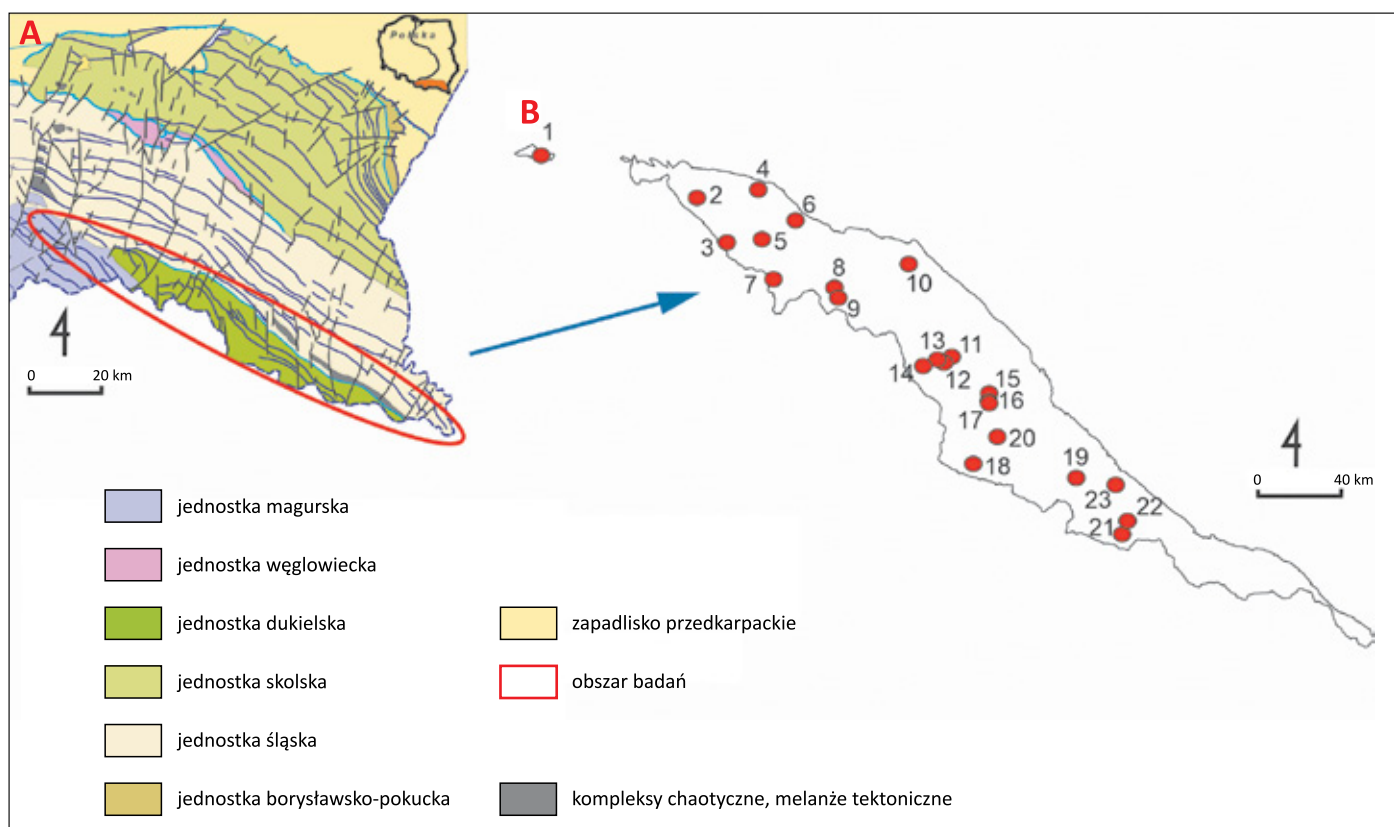
Tabela 1. Skład macerałowy przebadanych próbek
Table 1. Maceral composition of the investigated samples

Stratygrafia	Lokalizacja	Nr próbki	Witrynit		Liptynit					Inertynit			Stale bituminy	Substancja mineralna
			kolotelinit	witrodetrynit	alginit	bituminit	liptodetrynit	sporynit	kutyinit	fuzynit	semifuzynit	inertodetrynit		
Warstwy inoceramowe – warstwy łupkowskie	Roztoki Górne	1	0,40	0,80	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	0,20	ślad.	0,20	n.o.	98,41
	Roztoki Górne	2	0,95	0,57	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	0,19	0,19	ślad.	n.o.	98,10
	Zubeńsko	3	0,19	0,58	ślad.	n.o.	ślad.	ślad.	n.o.	0,19	0,38	0,19	n.o.	98,46
	Zubeńsko	4	0,80	0,40	ślad.	n.o.	ślad.	ślad.	n.o.	n.o.	0,20	0,40	n.o.	98,21
Warstwy inoceramowe	Daliowa	5	0,40	0,81	0,20	n.o.	0,20	ślad.	n.o.	0,20	0,20	ślad.	n.o.	97,98
	Daliowa	6	0,61	1,22	0,20	n.o.	ślad.	ślad.	n.o.	0,41	ślad.	0,20	n.o.	97,35
	Lipowiec	7	0,60	ślad.	0,20	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	0,20	0,40	ślad.	n.o.	98,61
	Lipowiec	8	0,76	ślad.	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	0,19	0,19	ślad.	n.o.	98,85
	Wola Wyżna	9	1,18	0,39	0,39	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	0,39	ślad.	0,20	n.o.	97,44
	Wola Wyżna	10	0,20	1,22	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	98,57
	Dołżyca 4	11	0,38	ślad.	0,19	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	0,19	0,19	0,19	n.o.	98,86
	Dołżyca 4	12	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	n.o.	100,00
Warstwy z Majdanu	Majdan	13	0,19	0,97	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	0,39	n.o.	98,44
	Majdan	14	0,41	0,61	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	98,98
Łupki pstre	Kamionka	15	n.o.	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	100,00
	Kamionka	16	n.o.	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	100,00
	Liszna	17	ślad.	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	100,00
	Liszna	18	ślad.	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	100,00
Warstwy hieroglifowe	Kamionka	19	0,40	0,20	ślad.	n.o.	ślad.	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	ślad.	n.o.	99,40
	Kamionka	20	0,19	0,39	0,19	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	n.o.	99,22
	Wola Wyżna 2	21	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	ślad.	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	ślad.	n.o.	100,00
	Wola Wyżna 2	22	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	ślad.	n.o.	100,00
	Mików	23	0,20	ślad.	ślad.	n.o.	ślad.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	99,80
	Mików	24	ślad.	0,40	0,40	n.o.	0,20	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	99,01
	Liszna	25	0,39	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	99,61
	Liszna	26	0,39	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	99,61
Warstwy menilitowe	Świątkowa Wielka	27	0,39	ślad.	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	99,61
	Świątkowa Wielka	28	0,20	0,20	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	99,60
	Zydranowa	29	ślad.	ślad.	2,74	n.o.	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	n.o.	97,26
	Zydranowa	30	ślad.	0,19	13,19	ślad.	0,19	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	86,42
	Wisłok Wielki	31	0,60	0,20	2,78	3,18	0,20	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	ślad.	n.o.	93,04
	Dołżyca	32	0,58	0,19	3,47	5,78	ślad.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	89,98
	Dołżyca	33	0,59	ślad.	2,94	0,98	0,39	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	95,10
	Mików 2	34	0,20	0,40	5,82	n.o.	3,61	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	89,96
	Mików 2	35	ślad.	ślad.	5,07	n.o.	3,04	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	91,89
	Mików 3	36	ślad.	ślad.	2,77	n.o.	2,77	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	94,46
	Mików 3	37	0,19	ślad.	5,05	n.o.	0,78	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	ślad.	93,98
	Szczerbanówka	38	ślad.	ślad.	ślad.	0,97	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	ślad.	99,03
	Szczerbanówka	39	ślad.	ślad.	ślad.	1,41	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	ślad.	98,59

cd. Tabela 1/cont. Table 1

Stratygrafia	Lokalizacja	Nr próbki	Witrynit		Liptynit					Inertynit			Stale bituminy	Substancja mineralna
			kolotelinit	witrodetrynit	alginit	bituminit	liptodetrynit	sporynit	kutynt	fuzynit	semifuzynit	incertodetrynit		
Warstwy krośnieńskie dolne	Świątkowa Wielka	40	ślad.	0,20	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	ślad.	n.o.	99,80
	Świątkowa Wielka	41	ślad.	0,40	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	n.o.	ślad.	n.o.	99,60
	Mszana	42	ślad.	ślad.	1,52	n.o.	1,14	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	n.o.	97,35
	Mszana	43	ślad.	0,19	7,17	0,38	2,45	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	89,81
	Szklary	44	ślad.	0,20	1,00	2,00	1,00	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	95,81
	Szklary	45	0,58	0,39	1,55	1,94	0,97	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	n.o.	n.o.	94,56
	Dołżyca 2	46	0,78	0,78	0,78	0,39	0,78	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	96,48
	Dołżyca 2	47	ślad.	ślad.	2,00	0,20	1,00	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	96,79
	Dołżyca 3	48	0,19	ślad.	0,19	ślad.	ślad.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	n.o.	n.o.	99,61
	Smolnik	49	0,20	ślad.	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	99,80
	Smolnik	50	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	ślad.	ślad.	ślad.	n.o.	100,00

ślad. – udział śladowy, n.o. – nie obserwowano



Rysunek 1. A. Obszar badań na tle wschodniej części polskiego fragmentu Karpat zewnętrznych (Jankowski, 2008; Jankowski i Probulski, 2011, zmieniony). B. Lokalizacja odsłonięć (jednostka dukielska)

Figure 1. A. Investigated area within the eastern part of Polish Carpathians (Jankowski, 2008, Jankowski and Probulski, 2011, edited). B. Localization of outcrops (Dukla Unit)

Odslonięcia/Outcrops:

1. Świątkowa Wielka, 2. Mszana, 3. Zyndranowa, 4. Kamionka, 5. Daliowa, 6. Szklary, 7. Lipowiec, 8. Wola Wyżna, 9. Wola Wyżna 2, 10. Wisłok Wielki, 11. Dołżyca, 12. Dołżyca 2, 13. Dołżyca 3, 14. Dołżyca 4, 15. Mików, 16. Mików 2, 17. Mików 3, 18. Zubeńsko, 19. Szczerbanówka, 20. Smolnik, 21. Rostoki Górne, 22. Liszna, 23. Majdan

W wyniku przeprowadzonego badania uzyskano szereg parametrów, z których najważniejszymi z punktu widzenia niniejszego opracowania są:

TOC – całkowita zawartość węgla organicznego, liczona jako suma węgla zawartego w wolnych węglowodorach (S1), węglowodorach powstałych podczas krakingu kerogenu (S2) oraz CO i CO₂ powstałych podczas spalania węgla organicznego;

T_{max} – temperatura określana w punkcie maksimum piku S2, czyli z punktu maksimum generowania węglowodorów;

HI – wskaźnik wodorowy, liczony jako S2/TOC, wyrażony w miligramach węglowodorów na gram TOC;

OI – wskaźnik tlenowy OI, liczony jako S3/TOC (S3 – CO₂ ze źródła organicznego), wyrażony w miligramach CO₂ na gram TOC.

Wyniki

Przebadano 50 próbek reprezentujących warstwy inoceramowe, warstwy z Majdanu, łupki pstre, warstwy hieroglifowe oraz warstwy menilitowe i krośnieńskie dolne (tabele 3–5). Skład materii organicznej pod kątem jakościowym wydaje się zbliżony – najczęściej obserwuje się zarówno macerały z grupy wityrynytu, jak i liptynytu i inertynyty (tablica 1).

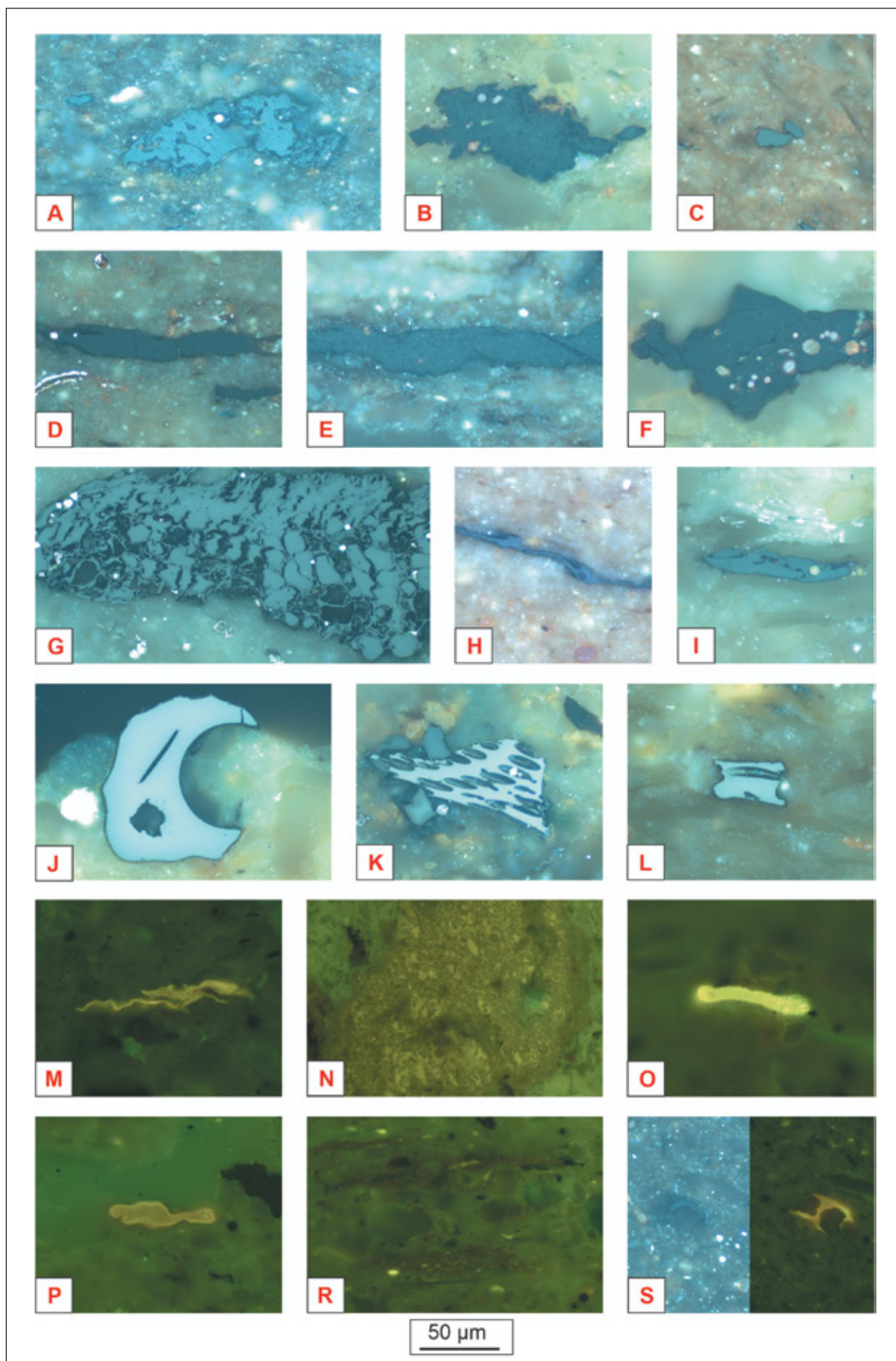
Ewentualne różnice uwypuklają się w proporcjach pomiędzy udziałem macerałów z tych grup. Udział materii organicznej (parametr TOC, tabela 2) jest bardzo zróżnicowany – od <1% do 9%. W obrębie grupy wityrynytu wyróżniono większe (>10 μm) fragmenty kolotelinitu oraz mniejsze wityrynyty (<10 μm). Zwykle w skałach zbudowanych z drobniejszych frakcji mineralnych (łupki ilaste, margliste) dominuje wityro-

Tabela 2. Wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval

Table 2. Results of Rock-Eval pyrolysis

Stratygrafia	Lokalizacja	Nr próbek	T_{max}	S1	S2	S3	PI	PC	RC	TOC	HI	OI	MINC
			[°C]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]		[%]	[%]	[%]			[%]
Warstwy inoceramowe – warstwy łupkowskie	Roztoki Górne	2	480	0,05	0,49	0,13	0,09	0,05	1,80	1,85	26	7	0,10
	Zubeńsko	3	444	0,16	1,69	0,42	0,09	0,18	2,29	2,47	68	17	0,73
Warstwy inoceramowe	Daliowa	5	439	0,15	1,77	0,10	0,08	0,17	2,16	2,33	76	4	0,27
	Lipowiec	8	454	0,02	0,09	0,94	0,15	0,04	0,53	0,57	16	165	2,97
	Wola Wyżna	10	435	0,03	0,86	0,16	0,03	0,09	1,60	1,69	51	9	0,26
	Dołżyca 4	11	436	0,05	0,40	0,88	0,12	0,07	0,90	0,97	41	91	3,38
Warstwy z Majdanu	Majdan	14	537	0,01	0,11	0,51	0,06	0,03	0,72	0,75	15	68	0,10
Łupki pstre	Kamionka	16	418*	0	0,02	0,18	0,14	0,01	0,04	0,05	40	360	0,07
	Liszna	17	494*	0	0,03	0,07	0,16	0	0,03	0,03	100	233	0,09
Warstwy hieroglifowe	Kamionka	20	421	0	0,04	0,08	0,08	0,01	0,06	0,07	57	114	0,07
	Wola Wyżna 2	22	432	0	0,06	0,53	0,05	0,02	0,08	0,10	60	530	0,44
	Mików	23	440	0,03	0,79	0,29	0,04	0,08	0,50	0,58	136	50	6,28
	Liszna	26	384*	0	0,01	0,07	0,20	0	0,07	0,07	14	100	0,29
Warstwy menilitowe	Świątkowa Wielka	27	448	0,45	3,95	0,20	0,10	0,38	2,02	2,40	165	8	4,69
	Zydranowa	30	431	0,20	13,71	0,95	0,01	1,20	2,44	3,64	377	26	0,13
	Wisłok Wielki	31	426	0,14	7,75	2,28	0,02	0,76	2,83	3,59	216	64	0,13
	Dołżyca	32	430	0,44	20,55	0,50	0,02	1,79	3,86	5,65	364	9	0,26
	Mików 2	34	435	0,52	7,56	0,60	0,06	0,70	2,49	3,19	237	19	3,12
	Mików 3	36	435	0,29	6,52	0,23	0,04	0,58	1,83	2,41	271	10	1,95
	Szczerbanówka	39	451	0,26	2,35	0,15	0,10	0,23	2,95	3,18	74	5	0,06
Warstwy krośnieńskie dolne	Świątkowa Wielka	40	448	0,02	0,24	0,19	0,07	0,03	0,35	0,38	63	50	6,31
	Mszana	42	433	0,16	4,75	0,87	0,03	0,45	1,03	1,48	321	59	6,67
Warstwy krośnieńskie dolne	Szklary	45	437	3,22	27,88	0,17	0,10	2,61	6,64	9,25	301	2	1,01
	Dołżyca 2	46	429	1,27	20,81	0,82	0,06	1,89	5,83	7,72	270	11	3,30
	Dołżyca 3	48	440	0,01	0,18	0,79	0,04	0,04	0,17	0,21	86	376	6,04
	Smolnik	49	443	0,05	0,31	0,14	0,13	0,04	0,60	0,64	48	22	5,67

* Ze względu na bardzo niską zawartość materii organicznej wyniku nie uwzględniono w dalszych interpretacjach.



Tablica 1. Skład macerałowy analizowanych skał
Plate 1. Maceral composition of the investigated rocks

detrynit lub niewielki kolotelinit. W przypadku nieco bardziej gruboziarnistego materiału (pyłowce) pojawiają się liczniej większe fragmenty kolotelinitu, który dominuje nad wiotrodetrynit. Fragmenty wiotrynit w obrębie poszczególnych próbek mogą się znacznie różnić refleksyjnością, co wynika z obecności zarówno tzw. ciemnego wiotrynit (o obniżonej refleksyjności), jak też wiotrynit redeponowanego (o wyższej refleksyjności).

Grupa macerałów liptynit zdominowana jest przez alginit. Najczęściej obserwuje się go w formie drobnego lamalginitu lub w postaci telalginitu, jako większe fragmenty występujące pojedynczo lub tworzące skupienia. Spotyka się również telalginit w typie tasmanitów. Alginitowi może towarzyszyć zarówno drobny liptodetrynit (o prawdopodobnie algowej genezie), jak też bituminit. Wystąpienia sporynit i kutynit są bardzo rzadkie i incydentalne. Wszystkie macerały grupy liptynit wykazują fluorescencję w kolorze od jasnożółtego przez pomarańczowy do ciemnobrązowego.

Macerały z grupy inertynit to najczęściej pokruszone fragmenty semifuzynit i fuzynit o różnym stopniu zachowania pierwotnej struktury komórkowej oraz drobniejszy inertydetrynit. Semifuzynit charakteryzuje się wyższą od wiotrynit refleksyjnością, która jednak jest wyraźnie niższa niż

obserwowana w przypadku fuzynit. Fragmenty inertynit są najczęściej relatywnie większe od fragmentów wiotrynit, choć nierzadko występują też w postaci drobniejszych okruchów inertydetrynit.

Badania geochemiczne ujawniły, że analizowana materia organiczna znajduje się na różnych etapach przemian termicznych. Obserwuje się próbki będące zarówno w fazie niedojrzałej, jak też na pograniczu fazy niedojrzałej i początku tzw. okna ropnego, a nawet odpowiadające bardziej zaawansowanym przemianom głównego i późnego okna ropnego. Powyższe obserwacje potwierdzają także wyniki pomiarów refleksyjności wiotrynit. Jest to materia organiczna reprezentująca najczęściej II i III typ kerogenu oraz ich mieszaninę (rysunek 2). Spotyka się także próbki z IV typem kerogenu, brak jest natomiast próbek o wysokim indeksie wodorowym, odpowiadającym typowi I.

Warstwy inoceramowe

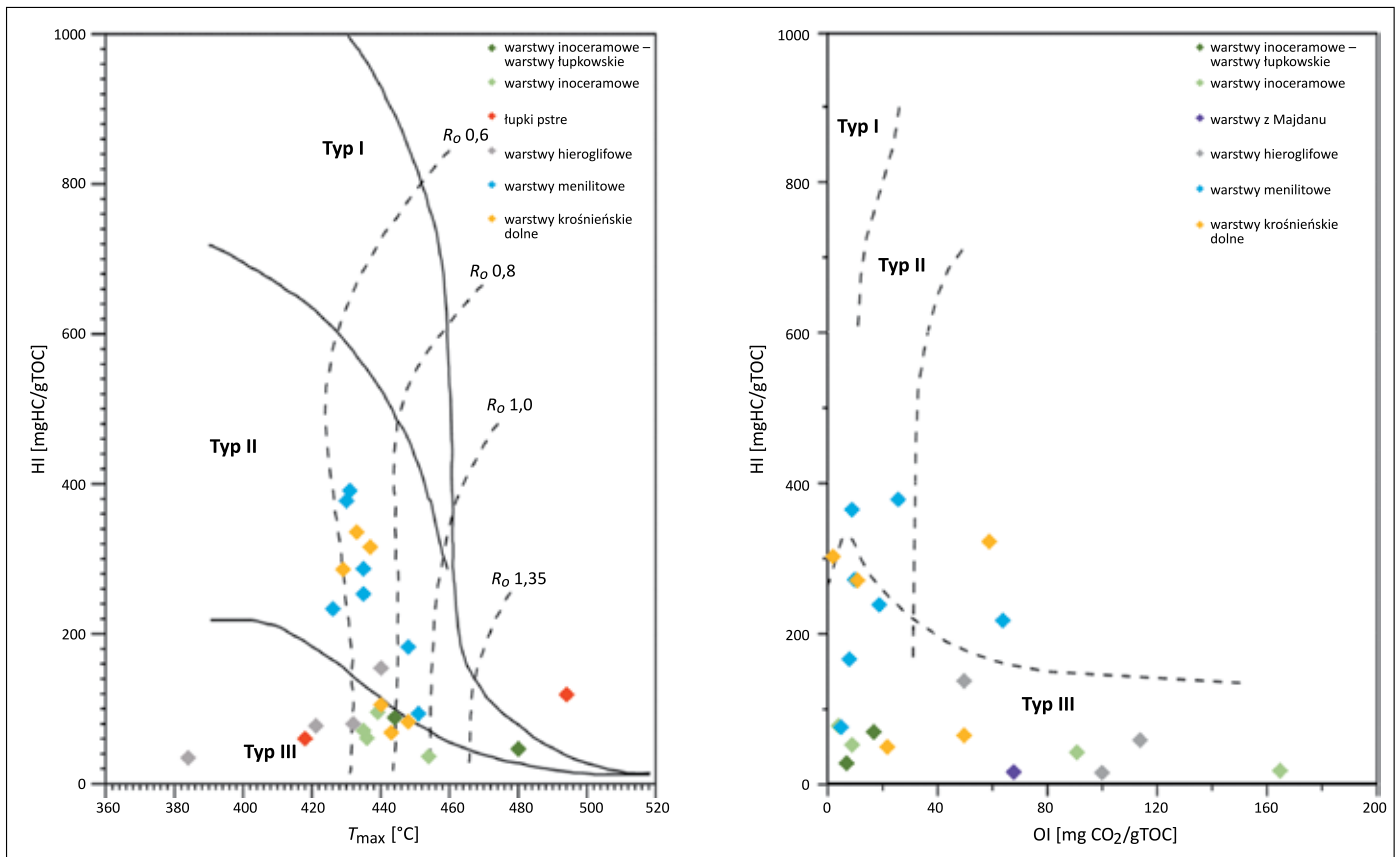
Przebadano 12 próbek z 6 odsłoneń (Roztoki Górne, Zubeńsko, Daliowa, Lipowiec, Wola Wyżna, Dołżyca 4). W obrębie przebadanych próbek 4 zostały dodatkowo wydzielone jako należące do warstw łupkowskich (próbki z odsłoneń Roztoki Górne i Zubeńsko).

Objaśnienia do Tablicy 1:

- A-F.** Fragmenty wiotrynit o różnej wielkości i refleksyjności; światło odbite: A – warstwy inoceramowe, Roztoki Górne, próbka 2; B – warstwy inoceramowe, Lipowiec, próbka 8; C – łupki pstre, Liszna, próbka 18; D – warstwy hieroglifowe, Mików, próbka 24; E – warstwy menilitowe, Dołżyca, próbka 32; F – warstwy krośnieńskie, Dołżyca 3, próbka 48.
- G-I.** Fragmenty semifuzynit o różnym stopniu zachowania pierwotnej struktury komórkowej; światło odbite: G – warstwy hieroglifowe, Mików, próbka 23; H – warstwy krośnieńskie, Mszana, próbka 43; I – warstwy krośnieńskie, Dołżyca 3, próbka 48.
- J-L.** Pokruszone fragmenty fuzynit o wysokiej refleksyjności; światło odbite: J – warstwy inoceramowe, Lipowiec, próbka 8; K – warstwy inoceramowe, Dołżyca 4, próbka 11; L – warstwy z Majdanu, Majdan, próbka 14.
- M.** Lamalginit; światło UV: warstwy inoceramowe, Zubeńsko, próbka 4.
- N.** Telalginit tworzący większe skupienia; światło UV: warstwy menilitowe, Zydranowa, próbka 29.
- O.** Telalginit w typie tasmanit, wykazujący zjawisko fluorescencji w kolorze jasnożółtym; światło UV: warstwy krośnieńskie, Szklary, próbka 45.
- P.** Sporynit; światło UV: warstwy inoceramowe, Zubeńsko, próbka 4.
- R.** Bituminit; światło UV: warstwy krośnieńskie, Szklary, próbka 44.
- S.** Stały bitumin wykazujący zjawisko fluorescencji; światło odbite (po lewej) i UV (po prawej): warstwy menilitowe, Szczerbanówka, próbka 38.

Explanations to Plate 1:

- A-F.** Vitrinite fragments of different size and reflectance; reflected light: A – Inoceramian Beds, Roztoki Górne, sample 2; B – Inoceramian Beds, Lipowiec, sample 8; C – Variegated Shales, Liszna, sample 18.; D – Hieroglyphic Beds, Mików, sample 24; E – Menilite Beds, Dołżyca, sample 32; F – Krosno Beds, Dołżyca 3, sample 48.
- G-I.** Semifusinite fragments of varying degree of the original cell structure preservation; reflected light: G – Hieroglyphic Beds, Mików, sample 23; H – Krosno Beds, Mszana, sample 43; I – Krosno Beds, Dołżyca 3, sample 48.
- J-L.** High reflectance crushed fragments of fusinite; reflected light: J – Inoceramian Beds, Lipowiec, sample 8; K – Inoceramian Beds, Dołżyca 4, sample 11; L – Majdan Beds, Majdan, sample 14.
- M.** Lamalginit; UV mode: Inoceramian Beds, Zubeńsko, sample 4.
- N.** Telalginit forming lager clusters; UV mode: Menilite Beds, Zydranowa, sample 29.
- O.** Tasmanite-like telalginit exhibiting light yellow fluorescence; UV mode: Krosno Beds, Szklary, sample 45.
- P.** Sporynit; UV mode: Inoceramian Beds, Zubeńsko, sample 4.
- R.** Bituminite; UV mode: Krosno Beds, Szklary, sample 44.
- S.** Solid bitumen exhibiting fluorescence; reflected light (left) and UV mode (right): Menilite Beds, Szczerbanówka, sample 38.



Rysunek 2. Typ kerogenu w przebadanych próbkach na podstawie T_{max} oraz indeksu wodorowego (po lewej) oraz indeksów tlenowego i wodorowego (po prawej)

Figure 2. Kerogen types within investigated samples, on the basis of T_{max} , HI (left) and OI (right)

Tabela 3. Wyniki pomiarów refleksyjności wityrnytu [%]

Table 3. Results of the vitrinite reflectance measurements [%]

Stratygrafia	Lokalizacja	Nr próbki	R_o	Liczba pomiarów	Odchylenie standardowe
Warstwy inoceramowe – warstwy łupkowskie	Roztoki Górne	1	1,19	36	0,10
	Roztoki Górne	2	1,16	33	0,08
	Zubeńsko	3	0,63	50	0,06
	Zubeńsko	4	0,60	42	0,06
Warstwy inoceramowe	Daliowa	5	0,56	21	0,07
	Daliowa	6	0,62	46	0,08
	Lipowiec	7	0,67	29	0,09
	Lipowiec	8	0,70	23	0,06
	Wola Wyżna	9	0,66	44	0,12
	Wola Wyżna	10	x	x	x
	Dołżyca 4	11	0,56	40	0,08
	Dołżyca 4	12	0,54	13	0,07
Warstwy z Majdanu	Majdan	13	1,18	29	0,11
	Majdan	14	1,10	13	0,08
Łupki pstre	Kamionka	15	x	x	x
	Kamionka	16	x	x	x
	Liszna	17	x	x	x
	Liszna	18	x	x	x

cd. Tabela 3/cont. Table 3

Stratygrafia	Lokalizacja	Nr próbki	R_o	Liczba pomiarów	Odchylenie standardowe
Warstwy hieroglifowe	Kamionka	19	0,36	11	0,04
	Kamionka	20	0,41	35	0,07
	Wola Wyżna 2	21	0,26	18	0,03
	Wola Wyżna 2	22	0,35	14	0,05
	Mików	23	0,46	16	0,06
	Mików	24	0,41	45	0,06
	Liszna	25	1,26	22	0,14
	Liszna	26	x	x	x
Warstwy menilitowe	Świątkowa Wielka	27	0,60	24	0,05
	Świątkowa Wielka	28	0,64	34	0,06
	Zydranowa	29	x	x	x
	Zydranowa	30	x	x	x
	Wisłok Wielki	31	0,28	35	0,04
	Dołżyca	32	0,34	42	0,06
	Dołżyca	33	0,31	24	0,06
	Mików 2	34	0,45	15	0,07
	Mików 2	35	0,42	10	0,08
	Mików 3	36	0,46	10	0,10
	Mików 3	37	0,42	20	0,10
	Szczerbanówka	38	x	x	x
	Szczerbanówka	39	0,80*	5	0,12
Warstwy krośnieńskie dolne	Świątkowa Wielka	40	0,66	16	0,05
	Świątkowa Wielka	41	0,63	11	0,07
	Mszana	42	x	x	x
	Mszana	43	0,25	11	0,02
	Szklary	44	0,38	33	0,07
	Szklary	45	0,41	50	0,04
	Dołżyca 2	46	0,38	50	0,04
	Dołżyca 2	47	0,29	12	0,05
	Dołżyca 3	48	0,38	32	0,04
	Smolnik	49	0,60	11	0,11
	Smolnik	50	0,66	27	0,10

x – brak pomiaru
* Ze względu na małą liczbę pomiarów wynik jest jedynie orientacyjny.

Warstwy inoceramowe – warstwy łupkowskie

Próbki z warstw łupkowych charakteryzują się udziałem materii organicznej (TOC) w przedziale 1,88–2,47%. W ich składzie macerałowym dominuje materiał wityrynitowo-inertynitowy. W próbkach z Roztok Górnych są to najczęściej drobne fragmenty z mniejszym udziałem większych okruców, z kolei w próbkach z Zubeńska większe fragmenty, zarówno wityrynit, jak i inertynit, są liczniejsze. Udział wityrynit (kolotelinit, wirodetrynit) w próbkach warstw łupkowych zawiera się w przedziale 0,8–1,5% obj. i jest jednym z najwyższych

spośród wszystkich przebadanych skał. Udział macerałów z grupy inertynit (fuzynit, semifuzynit, inertodetrynit) również jest wysoki (około 0,4% obj. w próbkach z Roztok Górnych i 0,6–0,8% obj. w próbkach z Zubeńska). Oba przebadane odsłonięcia znacznie różnią się pod kątem obecności macerałów z grupy liptynit – w próbkach z Roztok Dolnych nie są one obecne, w Zubeńsku z kolei obserwuje się nieliczny alginity wraz z towarzyszącym mu liptodetrynitem oraz sporynitem.

Indeks wodorowy (HI) przebadanych próbek warstw łupkowych jest niski i wynosi 26 (Roztoki Górne) oraz 68

(Zubeńsko), co zinterpretować można jako IV i III typ materii organicznej. Indeks tlenowy również jest bardzo niski i wynosi 7 (Roztoki Górne) i 17 (Zubeńsko). Próbkę z obu lokalizacji znajdują się w fazie okna ropnego – z tą różnicą, że próbki z Roztok Górnych reprezentują bardzo późną fazę ($T_{\max} = 480^{\circ}\text{C}$), natomiast z Zubeńska – fazę wczesną ($T_{\max} = 444^{\circ}\text{C}$). Uzyskane wyniki znajdują potwierdzenie również w wynikach pomiarów refleksyjności wityrynytu, które w przypadku próbek z Roztok Górnych wskazują na wartości rzędu 1,16–1,19%, natomiast w przypadku próbek z Zubeńska są niższe i wynoszą 0,60–0,63%.

Warstwy inoceramowe – pozostałe próbki

Podobny udział (TOC do około 2,5%) i skład macerałowy mają pozostałe próbki pobrane z odsłoneń z warstw inoceramowych (Daliowa, Lipowiec, Wola Wyżna, Dołżyca 4). Również i tu dominuje materiał wityrynitowo-inertynitowy – zarówno w formie większych, jak i mniejszych fragmentów. Macerały grupy wityrynytu (kolotelinit, wityrodetrynit) zwykle dominują nad macerałami grupy inertynytu (fuzynit, semifuzynit, inertodetrynit), choć czasem ich udział jest porównywalny (np. próbka 7 z odsłonecia Lipowiec). Udział macerałów wityrynytu zawiera się w przedziale 0,4–1,6% obj., z kolei udział macerałów z grupy inertynytu sięga maksymalnie 0,6% obj. Towarzyszą im macerały z grupy liptynytu, reprezentowane w głównej mierze przez stosunkowo rzadki alginity i bardzo nieliczny sporynity i liptodetrynit. W próbkach 8 (Lipowiec) i 9 (Wola Wyżna) zaobserwowano pojedyncze wystąpienia kutynitu.

Indeks wodorowy (HI) omawianych próbek jest niski i wynosi od 16 do 76, co zinterpretować można jako IV i III typ materii organicznej (podobnie jak w przypadku próbek z warstw łupkowych). Indeks tlenowy zmienia się z kolei w szerokim zakresie od 4 (Daliowa, próbka 5) i 9 (Wola Wyżna, próbka 10) do 91 (Dołżyca 4, próbka 11) i 165 (Lipowiec, próbka 8). Próbkę z lokalizacji Daliowa, Wola Wyżna i Dołżyca 4 charakteryzują się zbliżonym stopniem przeobrażenia materii organicznej, odpowiadającym początkowi fazy okna ropnego ($T_{\max} = 435\text{--}439^{\circ}\text{C}$), natomiast próbki z Lipowca wykazują nieco wyższy poziom przeobrażeń ($T_{\max} = 454^{\circ}\text{C}$), wskazujący na koniec głównej fazy okna ropnego. Podobny trend ujawniają również wyniki pomiarów refleksyjności wityrynytu, które dla próbek z Daliowej, Woli Wyżnej i Dołżycy mieszczą się w przedziale 0,54–0,66%, natomiast dla próbek z Lipowca wskazują nieco wyższe wartości – 0,67% i 0,70%.

Warstwy z Majdanu

Przebadano 2 próbki pobrane z odsłonecia w rejonie Majdanu. Są to stosunkowo ubogie w materię organiczną próbki (TOC około 1%), w których składzie dominuje materiał wityrynitowo-inertynitowy, podczas gdy macerały z grupy

liptynytu są nieobecne. Zarówno macerały wityrynytu (kolotelinit, wityrodetrynit), jak i inertynytu (fuzynit, semifuzynit, inertodetrynit) są zazwyczaj drobne. Udział macerałów wityrynytu wynosi około 1% obj. i jest równie wysoki jak w próbkach z warstw inoceramowych. Podobnie jest z macerałami z grupy inertynytu, których udział sięgać może 0,5% obj.

Indeks wodorowy przebadanej próbki z odsłonecia Majdan wynosi 15, co sugeruje IV typ kerogenu. Indeks tlenowy jest na poziomie 68. Parametr T_{\max} wskazuje na temperaturę 537°C , co wydaje się wartością zbyt wysoką i nie może być brane pod uwagę w interpretacjach. Niemniej jednak uzyskane wyniki z pomiarów refleksyjności są również relatywnie wysokie i wynoszą 1,10% i 1,18% (późne okno ropne), co bardzo upodabnia je pod tym kątem do próbek warstw łupkowych z Roztok Górnych.

Lupki pstre

Przebadano 4 próbki z dwóch odsłoneń (Kamionka i Liszna). Są to próbki bardzo ubogie w materię organiczną (TOC bliskie zera). W próbkach z Kamionki spotyka się pojedyncze wystąpienia drobnego wityrodetrynytu i inertodetrynytu, natomiast w próbkach z Lisznej skład ten jest dodatkowo wzbogacony o pojedyncze, nieco większe fragmenty kolotelinitu i semifuzynitu. Nie obserwuje się macerałów z grupy liptynytu.

Wyniki analizy Rock-Eval wskazują na niskie wartości indeksu wodorowego – 40 dla próbki z Kamionki (IV typ kerogenu) oraz 100 dla próbki z Lisznej (III typ kerogenu). Wartości współczynnika tlenowego z kolei są wysokie i wynoszą 360 (Kamionka) i 233 (Liszna). Niestety, w przypadku tak niskiej zawartości materii organicznej trudno o jakiegokolwiek interpretacje co do stopnia jej dojrzałości, zarówno pod kątem parametru T_{\max} , jak i R_o .

Warstwy hieroglifowe

Przebadano 8 próbek z czterech odsłoneń (Kamionka, Wola Wyżna 2, Mików, Liszna). Są to ubogie w materię organiczną skały (TOC do około 0,5%). W ich składzie dominują macerały grupy wityrynytu, zwykle w towarzystwie macerałów grupy liptynytu, podczas gdy macerały grupy inertynytu są rzadsze. Macerały grupy wityrynytu (kolotelinit i wityrodetrynit) stanowią do 0,6% obj. Najliczniejsze są w próbkach z Kamionki, gdzie dominują w składzie materii organicznej. Liczne są również w odsłoneciach z Mikowa i Lisznej, gdzie stanowią około 0,4% obj. Najmniej liczne są w próbkach z Woli Wyżnej 2 – jednak próbki te generalnie charakteryzują się najmniejszym udziałem materii organicznej. Macerały grupy liptynytu reprezentowane są przez nieliczny alginity oraz – rzadziej – liptodetrynit. Najliczniejsze są w próbce 24 (Mików), gdzie stanowią 0,6% obj. W próbkach z Lisznej w ogóle nie występują. Macerały grupy inertynytu (fuzynit, semifuzynit,

inertodetrynit) są obserwowane we wszystkich próbkach, ale ich udział ograniczony jest do niewielkiej liczby wystąpień.

Dla przebadanych próbek uzyskano wartości indeksu wodorowego w przedziale od 14 do 136, co wskazuje na IV i III typ kerogenu. Wartości indeksu tlenowego zmieniają się w szerokim zakresie od 50 do 530, przy czym większość próbek charakteryzuje się wartością tego parametru w przedziale od 50 do 114. Parametr T_{max} osiąga wartości od 384°C (próbka 26 z Lisznej; wydaje się, że jest to wartość zaniżona, więc nie została ujęta w dalszych interpretacjach) przez 421°C (faza niedojrzała, próbka 20 z Kamionki) do 432–440°C (granica fazy niedojrzałej i wczesnego okna ropnego, próbka 22 z Woli Wyżnej 2 oraz próbka 23 z Mikowa). Analiza refleksyjności wityrynitów wskazuje na to, że większość przebadanych próbek jest w fazie niedojrzałej (R_o w przedziale od 0,26% do 0,41%). Wyjątek stanowi tu próbka 25 z Lisznej o znacznie wyższym R_o – na poziomie 1,26% (późne okno ropne) – niestety brak tu kluczowej informacji o parametrze T_{max} .

Warstwy menilitowe

Zbadano 13 próbek z 7 odsłoneń (Świątkowa Wielka, Zydranowa, Wisłok Wielki, Dołżyca, Mików 2 i Mików 3 oraz Szczerbanówka). Wyniki stanowią uzupełnienie szerszego opracowania dotyczącego warstw menilitowych jednostki dukielskiej (Ziemianin, 2019). Są to skały zdecydowanie odmienne od dotychczas omówionych. Wyróżniają się większą zawartością materii organicznej (TOC od 2,4% do 5,7%) oraz dominacją macerałów grupy liptynitów w składzie materii organicznej (z wyjątkiem próbek z okna tektonicznego Świątkowej, gdzie dominują macerały grupy wityrynitów). Wśród macerałów grupy liptynitów najczęstszy jest alginit, zarówno w postaci drobnego lamalginitu, jak też większego telalginitu. Udział alginitu może sięgać 13% obj. (próbka 30 z Zydranowej), zwykle jest jednak niższy i mieści się w przedziale od 2,5% do 6% obj. Wyjątek stanowią tutaj próbki ze Świątkowej Wielkiej i Szczerbanówki, gdzie alginit występuje nielicznie. Alginitowi towarzyszy liptodetrynit, najliczniejszy w próbkach z Mikowa, gdzie maksymalnie osiąga 3,6% obj. W pozostałych odsłonięciach jego udział jest niższy i nie przekracza 1% obj. W próbkach ze Świątkowej Wielkiej i Szczerbanówki w ogóle się go nie obserwuje. W części próbek z Zydranowej, Wisłoka Wielkiego, Dołżycy i Szczerbanówki obecne są laminy bituminitu, który jest szczególnie liczny w próbkach 32 z Dołżycy (5,8% obj.) oraz 31 z Wisłoka Wielkiego (3,2% obj.). Ogółem udział macerałów grupy liptynitów jest bardzo zmienny – od śladowego do około 13,5% obj. Macerały z grupy inertynitów (fuzynit, semifuzynit i inertodetrynit) są obecne jedynie jako nieliczne fragmenty. Mimo że są obserwowane we wszystkich próbkach, to nie przekraczają udziału śladowego. Dodatkowo w próbkach ze Szczerbanówki obserwuje się stałe bituminy

(są one głównym składnikiem materii organicznej) wypełniające niewielkie pory. Część z nich wykazuje fluorescencję w kolorze żółtym. Podobne cechy mają stałe bituminy z warstw menilitowych rejonów Skrzydłnej i Mszany Dolnej (seria przedmagurska) scharakteryzowane przez Waliczek et al. (2019).

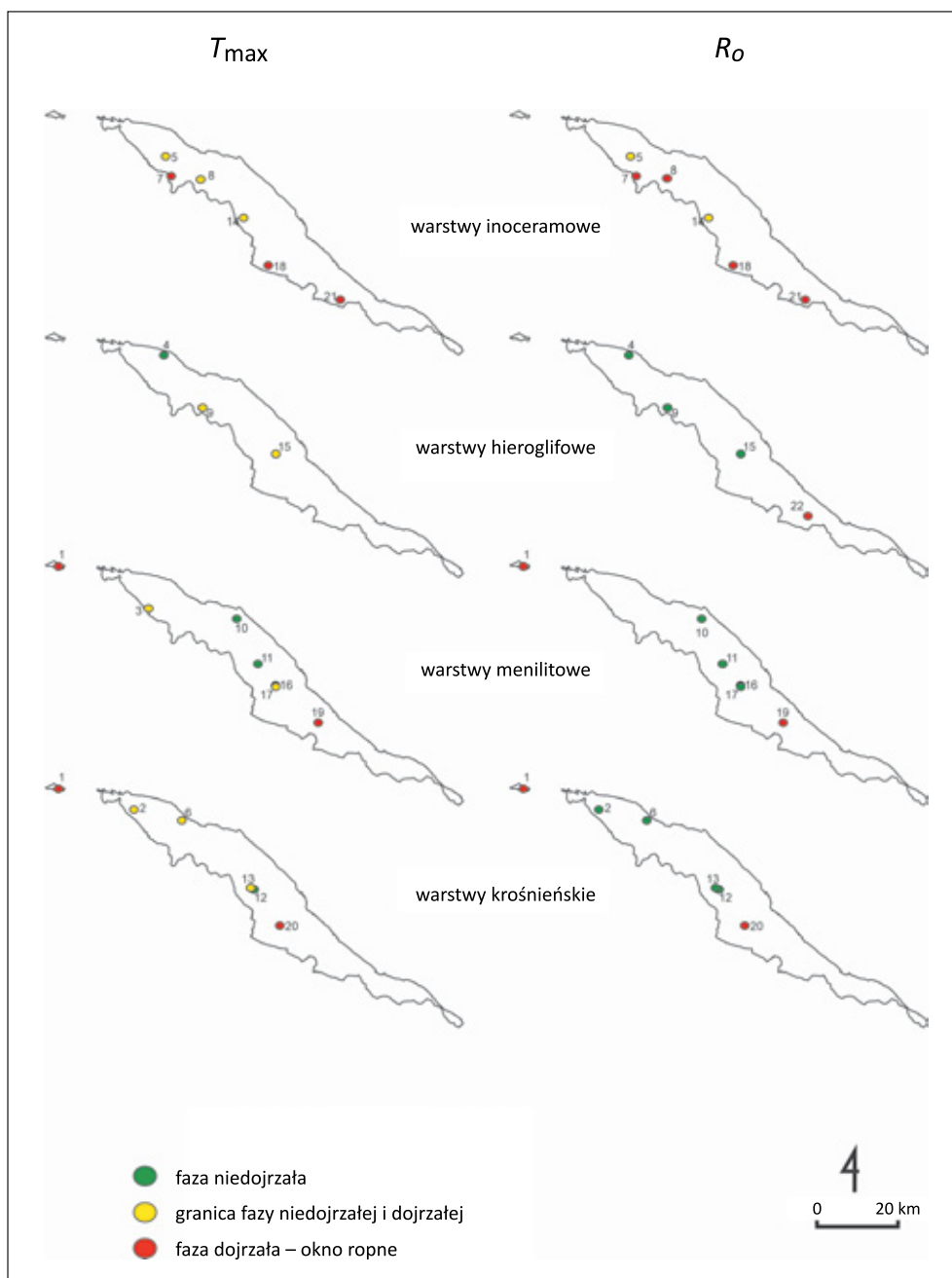
Indeks wodorowy przebadanych próbek mieści się w szerokim przedziale od 74 do 377, co odpowiada II i III typowi materii organicznej, a także ich mieszaninie. Parametr T_{max} różnicuje przebadane próbki na znajdujące się w fazie niedojrzałej ($T_{max} = 426–431°C$, próbki z odsłoneń Wisłok Wielki, Dołżyca i Zydranowa) oraz na próbki znajdujące się na granicy fazy niedojrzałej i początku okna ropnego ($T_{max} = 435°C$, próbki z odsłoneń Mików 2 i Mików 3) oraz będące w jego głównej fazie ($T_{max} = 448–451°C$, próbki z odsłoneń Świątkowa Wielka i Szczerbanówka). Potwierdzają to wyniki pomiarów refleksyjności wityrynitów. Probki z odsłoneń Wisłok Wielki i Dołżyca przyjmują najniższe wartości – w zakresie 0,28–0,34% (faza niedojrzała). Wartości R_o dla próbek z odsłoneń Mików 2 i Mików 3 są z kolei nieco wyższe i mieszczą się w przedziale od 0,42% do 0,46% (faza niedojrzała przy granicy z oknem ropnym). Probki ze Świątkowej Wielkiej i Szczerbanówki są natomiast najbardziej przeobrażone i wykazują refleksyjność wityrynitów odpowiednio na poziomie 0,60–0,64% i 0,8%, co odpowiada fazie ropnej. Przetawione wyniki są pod kątem wartości parametrów TOC, HI i T_{max} zbliżone do tych uzyskanych z innych odsłoneń warstw menilitowych w obrębie jednostki dukielskiej (np. Kosakowski, 2013; Kotarba et al., 2013).

Warstwy krośnieńskie dolne

Przebadano 11 próbek z sześciu odsłoneń (Świątkowa Wielka, Mszana, Szklary, Dołżyca 2 i Dołżyca 3 oraz Smolnik). Są to skały stosunkowo zróżnicowane pod kątem udziału materii organicznej. W większości próbek parametr TOC nie przekracza 1,5%. W przypadku próbki 46 z odsłoneń Dołżyca 2 oraz próbki 45 z odsłoneń Szklary parametr ten jest jednak znacząco wyższy i wynosi odpowiednio 7,7% i 9,3% – są to najwyższe wartości ze wszystkich przebadanych próbek. Skład macerałowy wydaje się niezwykle zróżnicowany. Spotyka się zarówno próbki, w których dominują macerały grupy liptynitów (próbki z Mszany oraz próbka 44 z odsłoneń Szklary), jak też takie, w których najczęstsze są macerały grupy wityrynitów i liptynitów (próbka 45 z odsłoneń Szklary, próbka 46 z odsłoneń Dołżyca 2, próbka 48 z odsłoneń Dołżyca 3) albo jedynie wityrynitów (próbki z odsłoneń Świątkowa Wielka), albo wityrynitów i inertynitów (próbki z odsłoneń Smolnik). Macerały z grupy liptynitów najliczniej występują w próbkach z odsłoneń Mszana, Szklary i Dołżyca 2, w których stanowią od około 2% do 10% obj. W pozostałych próbkach ich udział nie przekracza 0,5% obj. W obrębie tej grupy najliczniej spotyka się alginit (około 1–7% obj.). Ważnym składnikiem jest

również bituminit (do 2% obj.), który w próbkach z odsłoneń Szklary występuje nieco liczniej od alginitu, a także liptodetrynit (do 2,5% obj.). W próbkach z odsłoneń Świętkowa Wielka i Smolnik z macerałów grupy liptynitu obecny jest jedynie alginit. Macerały grupy witynitu (kolotelinit i wirodetrynit) nie przekraczają 1,5% obj., natomiast macerały grupy inertynitu (fuzynit, semifuzynit, inertodetrynit) są zwykle niezbyt liczne i choć obserwuje się je we wszystkich próbkach, to jednak nie przekraczają udziału śladowego.

Zmienny skład macerałowy znalazł swoje odzwierciedlenie w parametrach geochemicznych. Indeks wodorowy próbek ze Świętkowej Wielkiej, Dołżycy 3 i Smolnika jest niski i przyjmuje wartości od 48 do 86, co odpowiada typowi III kerogenu. Próbki z odsłoneń Mszana, Szklary i Dołżycy 2 charakteryzują się wyższym indeksem wodorowym, na poziomie 270–321, co sugeruje typ mieszany II/III oraz typ II kerogenu. Indeks tlenowy w przypadku większości próbek nie przekracza 60, a jedynie próbka 48 z odsłoneń Dołżycy 3 charakteryzuje się



Rysunek 3. Interpretacja parametrów T_{max} i R_o w ujęciu regionalnym

Figure 3. Interpretation of T_{max} and R_o parameters on a regional scale

Odsłoneńcia/Outcrops:

1. Świętkowa Wielka, 2. Mszana, 3. Zyndranowa, 4. Kamionka, 5. Daliowa, 6. Szklary, 7. Lipowiec, 8. Wola Wyżna, 9. Wola Wyżna 2, 10. Wisłok Wielki, 11. Dołżycy, 12. Dołżycy 2, 13. Dołżycy 3, 14. Dołżycy 4, 15. Mików, 16. Mików 2, 17. Mików 3, 18. Zubeńsko, 19. Szczarbanówka, 20. Smolnik, 21. Roztoki Górne, 22. Liszna

znacznie wyższą jego wartością (376). Parametr T_{\max} przyjmuje wartości od 429°C do 448°C, co oznacza, że przebadane próbki są albo na granicy fazy niedojrzałej i okna ropnego, albo we wczesnej fazie okna ropnego. Wyniki te częściowo korelują z wynikami pomiarów refleksyjności, których najwyższe wartości (0,60–0,66%) osiągnięto dla próbek z odsłoneń Świątkowa Wielka i Smolnik (również parametr T_{\max} dla tych próbek jest najwyższy). W przypadku pozostałych próbek refleksyjność wityryny wynosi od 0,25% do 0,41%, wskazując na fazę niedojrzałą, przy czym duża zawartość macerałów grupy liptynytu mogła negatywnie wpłynąć na ziarna wityryny, powodując obniżenie otrzymanych wyników.

Podsumowanie i wnioski

Przebadane próbki wykazują szereg podobieństw i różnic zarówno pod względem udziału materii organicznej, jak i ich składu macerałowego. W związku z tym podzielić je można na:

- skały o niskim lub bardzo niskim udziale materii organicznej (średni TOC < 1%) – należeć tu będą łupki pstre, warstwy z Majdanu i hieroglifowe;
- skały o średnim TOC, w zakresie od 1% do 3% – warstwy inoceramowe;
- skały o wysokim średnim TOC (>3%) – warstwy menilitowe;
- skały o TOC zmiennym w szerokim zakresie – warstwy krośnieńskie, które choć generalnie najczęściej są raczej ubogie w materię organiczną (TOC < 1%), to mogą również być lokalnie w nią znacznie wzbogacone.

Ze względu na zmienność proporcji głównych grup macerałów w przebadanych próbkach można wydzielić kilka typów składu macerałowego:

- skały zdominowane przez macerały wityryny i inertynitu przy jednoczesnym braku lub niewielkim udziale macerałów grupy liptynytu – warstwy inoceramowe i warstwy z Majdanu;
- skały zdominowane przez macerały wityryny przy niewielkim udziale macerałów z grupy liptynytu i inertynitu – warstwy hieroglifowe;
- skały zdominowane przez macerały grupy liptynytu bądź liptynytu i wityryny przy niewielkim udziale macerałów grupy inertynitu – warstwy menilitowe;
- skały o zmiennych proporcjach macerałów z grupy wityryny, liptynytu i inertynitu – warstwy krośnieńskie.

W wyniku przeprowadzonych analiz można również zarysować pewne trendy w zmienności stopnia dojrzałości analizowanej materii organicznej (rysunek 3). W ujęciu regionalnym wydaje się, że zmienia się ona od niedojrzałej w północnych rejonach jednostki, przez niedojrzałą lub będącą na granicy fazy

niedojrzałej i wczesnego okna ropnego w części środkowej, do fazy głównego i późnego okna ropnego w częściach południowych i południowo-wschodnich. Wyniki uzyskane zarówno z refleksyjności wityryny, jak i pirolizy Rock-Eval są stosunkowo zbliżone, choć w kilku przypadkach refleksyjność wityryny jest nieco niższa od tej, jakiej należałoby się spodziewać na podstawie parametru T_{\max} . Najczęściej wynika to z faktu, że w części próbek wzbogaconych w macerały liptynytu refleksyjność wityryny ulega obniżeniu, a co za tym idzie – uzyskane wyniki są nieco niższe. Obie metody wskazują na wysoką dojrzałość utworów we wschodniej części jednostki dukielskiej (na SE od odsłoneń Mików). Rejon ten wydaje się pod tym kątem bardzo interesujący i będzie przedmiotem dalszych badań.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Charakterystyka rozproszonej materii organicznej w wybranych wydzieleniach litostratygraficznych na obszarze jednostki dukielskiej* – praca INiG na zlecenie MEiN; nr zlecenia: 0075/SG/2021, nr archiwalny: DK-4100-0063/2021.

Literatura

- Drozd A., Dziadzio P., Stadtmüller, 2019. Wykształcenie facjalne i korelacja profili warstw krośnieńskich z odsłoneń i otworów wiertniczych (fałd Gorlic, jednostka śląska, Karpaty). *Nafta-Gaz*, 75(11): 663–673. DOI: 10.18668/NG.2019.11.01.
- Drozd A., Bieleń W., 2020. Sedymentologiczna i geochemiczna charakterystyka dolnych warstw krośnieńskich fałdu Gorlic i łuski Stróż (jednostka śląska, Karpaty zewnętrzne). *Nafta-Gaz*, 76(12): 877–894. DOI: 10.18668/NG.2020.12.01.
- Jankowski L., 2008. Kompleksy chaotyczne Karpat Polskich. *Materiały konferencyjne „Przewodnik sesji terenowej”*, Kraków–Polańczyk: 26–88.
- Jankowski L., Probulski J., 2011. Rozwój tektoniczno-basenowy Karpat zewnętrznych na przykładzie budowy geologicznej złóż Grabownica, Strachocina i Łodyna oraz ich otoczenia. *Geologia*, 37(4): 555–583.
- Koltun Y.V., 1992. Organic matter in oligocene Menilite formation rocks of the Ukrainian Carpathians: palaeoenvironment and geochemical evolution. *Organic Geochemistry*, 18: 423–430. DOI: 10.1016/0146-6380(92)90105-7.
- Kosakowski P., 2013. 1D modelling of hydrocarbon generation and expulsion from Oligocene Menilite source rocks in the San and Stryi rivers region (Polish and Ukrainian Carpathians). *Geological Quarterly*, 57: 307–324. DOI: 10.7306/gq.1086.
- Kosakowski P., Koltun Y., Machowski G., Papiernik B., 2018. The geochemical characteristics of the Oligocene-lower Miocene Menilite formation in the Polish and Ukrainian Outer Carpathians: A review. *Journal of Petroleum Geology*, 41: 319–335. DOI: 10.1111/jpg.12705.
- Kosakowski P., Więclaw D., Kotarba M.J., 2009. Charakterystyka macierzystości wybranych utworów fliszowych w przygranicznej strefie polskich Karpat Zewnętrznych. *Geologia*, 35(4/1): 155–190.
- Kotarba M.J., Więclaw D., Dziadzio P., Kowalski A., Bilikiewicz E., Kosakowski P., 2013. Organic geochemical study of source rocks and natural gas and their genetic correlation in the central part of the Polish Outer Carpathians. *Marine and Petroleum Geology*, 45: 106–120. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2013.04.018.

- Kotulová J., 2004. Oligocene Menilite black shales – geochemical and maceral analysis. *32nd International Geological Congress, Florence*: 1–752.
- Kruger M.A., Mastalerz M., Solecki A., Stankiewicz B.A., 1996. Organic geochemistry and petrology of oil source rocks, Carpathian Overthrust region, southeastern Poland – implications for petroleum generation. *Organic Geochemistry*, 24: 897–912. DOI: 10.1016/S0146-6380(96)00067-8.
- Semyrka G., 2009. Refleksyjność wityryny i typy kerogenu w profilach wiercen wschodniej części Karpat polskich. *Geologia*, 35(2/1): 49–59.
- Waliczek M., Machowski G., Świerczewska A., 2017. Bitumen in rocks from the Skrzydlna Thrust Sheet and the Mszana Tectonic Window (Outer Carpathians). *Mineralogia – Special Papers*, 46: 56.
- Waliczek M., Machowski G., Więclaw D., Konon A., Wandycz P., 2019. Properties of solid bitumen and other organic matter from Oligocene shales of the Fore-Magura Unit in Polish Outer Carpathians: Microscopic and geochemical approach. *International Journal of Coal Geology*, 210: 103206. DOI: 10.1016/j.coal.2019.05.013.
- Wendorff M., Rospondek M.J., Kluska B., Marynowski L., 2017. Organic matter maturity and hydrocarbon potential of the Lower Oligocene Menilite facies in the Eastern Flysch Carpathians (Tarcău and Vrancea Nappes), Romania. *Applied Geochemistry*, 78: 295–310. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.01.009.
- Wójcik-Tabol P., Górecka-Nowak A., Nowak G., 2019. Wstępne wyniki badań petrologicznych i palinologicznych klastów węgla w zlepniach formacji menilitowej jednostki śląskiej. *Przegląd Geologiczny*, 67(3): 200–203. DOI: 10.7306/2019.21.
- Zielińska M., 2012. Petrologiczne studium węglonego materiału organicznego we flisz zewnętrznym Karpat Zachodnich. *Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica*.
- Zielińska M., Fabiańska M., Więclaw D., Misz-Kennan M., 2020. Comparative petrography and organic geochemistry of different types of organic matter occurring in the Outer Carpathian rocks, 2020. *Geological Quarterly*, 64: 165–184. DOI: 10.7306/gq.1523.
- Ziemianin K., 2019. Characteristics of dispersed organic matter in the Menilite Beds from the Dukla Unit based on microscopic analysis and Rock-Eval pyrolysis. *Nafta-Gaz*, 75(6): 303–313. DOI: 10.18668/NG.2019.06.01.
- Ziemianin K., 2020. Characteristics of dispersed organic matter in selected lithostratigraphic divisions within the Skole Unit (Carpathian Mts, SE Poland). *Nafta-Gaz*, 76(10): 669–678. DOI: 10.18668/NG.2020.10.01.



Dr Konrad ZIEMIANIN
 Adiunkt w Zakładzie Geologii i Geochemii
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: konrad.ziemianin@inig.pl



Mgr inż. Karol SPUNDA
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Geologii i Geochemii
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: karol.spunda@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU GEOLOGII I GEOCHEMII

- petrofizyczne analizy laboratoryjne: gęstość, porowatość, parametry przestrzeni porowej, analizy przepuszczalności, analiza mikro i makro szczelinowatości na płytkach cienkich i fragmentach rdzeni, petrograficzna ocena składu mineralnego, procesów diagenetycznych, analiza rozmieszczenia i geometrii przestrzeni porowej na podstawie płytek cienkich, przepływy fazowe, zwilżalność, ściślność;
- geochemiczne analizy laboratoryjne: ocena składu maceratowego i refleksyjności wityryny, piroliza Rock-Eval (oznaczenie zawartości TOC, wolnych węglowodorów, węgla rezydualnego), określenie potencjału węglowodorowego skał macierzystych, analiza elementarna węglowodorów i kerogenu (C,H,N,S, współczynniki H/C i O/C), skład chemiczny i izotopowy gazów, badania gazu wolnego (desorbowanego) i resztkowego, badania ekstrahowalnej substancji organicznej oraz analiza składu grupowego, analiza biomarkerów GC-MS (frakcja nasycona i aromatyczna, analiza GC-FID frakcji nasyconej), korelacja rop ze skałami macierzystymi;
- modelowanie geologiczne 3D złóż i obszarów poszukiwawczych: interpretacja danych geofizyki wiertniczej (petrofizyczna, geochemiczna, geomechaniczna, szczelinowatości), modelowanie strukturalne, fałdowe i parametrów petrofizycznych z wykorzystaniem danych otworowych i sejsmicznych, modelowanie geomechaniczne, obliczanie zasobów na bazie modeli 3D złóż wraz z analizą niepewności;
- sedimentologia dla geologii naftowej: analizy sedimentologiczne rdzeni wiertniczych, analizy środowisk depozycyjnych fałd osadowych, stratygrafia sekwencji, analizy sedimentologiczne odstępów powierzchniowych oraz ich integracja z danymi otworowymi (rdzenie, pomiary geofizyki otworowej) i sejsmicznymi, dystrybucja rozkładu fałd w basenach sedimentacyjnych, predykcja występowania ciał zbiornikowych i ich orientacja przestrzenna w skali basenu sedimentacyjnego;
- modelowanie 1D/2D/3D systemów naftowych: odtwarzanie ewolucji strukturalnej, termicznej i parametrycznej basenu sedimentacyjnego w skali czasu geologicznego, rekonstrukcja czasu i przebiegu procesów generowania i ekspulsji węglowodorów, modelowanie dróg migracji węglowodorów i miejsc ich akumulacji, ocena zasobów prognostycznych, analiza niepewności, ranking obiektów poszukiwawczych;
- zintegrowana platforma: Petrel, PetroMod, Techlog, Interactive Petrophysics, ProGeo, Petrel Reservoir Geomechanics (Visage).

