

Geochemiczna charakterystyka próbek z warstw istebniańskich jako skał potencjalnie macierzystych

Geochemical characterization of samples from Istebna Beds as potentially source rock

Karol Spunda, Irena Matyasik

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W obrębie polskiej części Karpat zewnętrznych – w jednostce śląskiej występują warstwy istebniańskie, które mogą stanowić źródło generacji węglowodorów wypełniających pułapki złożowe. Przeprowadzono geochemiczną analizę substancji organicznej rozproszonej w utworach istebniańskich. Badaniom poddano 23 próbki pochodzące z trzech otworów: Draganowa-1, Osobnica-136, Osobnica-138. Badania prowadzone były na próbkach skalnych oraz wyseparowanym kerogenie. Próbki poddane zostały analizie pirolitycznej Rock-Eval, analizie elementarnej kerogenu oraz jego pirolizie sprzężonej z chromatografią gazową (PY-GC), a także badaniom biomarkerów. Na podstawie badań Rock-Eval oraz analizy elementarnej kerogenu stwierdzono, że substancja organiczna występująca w warstwach istebniańskich zawiera kerogen III typu. Dojrzałość termiczna materii organicznej osiągnęła zakres okna ropnego przy wartościach T_{max} z zakresu 425–438°C. Zawartość węgla organicznego rozproszonego w badanych skałach waha się w przedziale od 0,20% do 6,62%. Na podstawie wykonanych badań wytypowano poziom charakteryzujący się najlepszymi parametrami w kontekście macierzystości. Są nim dolne warstwy istebniańskie górnej kredy z otworu Draganowa-1, dla których średnia zawartość węgla organicznego TOC wynosi 2,72%. Badania PY-GC wskazały na mieszany charakter generacyjny kerogenu, który może produkować lekkie, jak i ciężkie węglowodory. Badania biomarkerów potwierdzają zmienny charakter substancji organicznej z przewagą materiału lądowego oraz z obecnością substancji morskiej. Wskaźnik CPI wskazuje na niską jej dojrzałość. Duża zmienność w składzie bituminów może dowodzić istnienia procesów migracyjnych, które zachodziły w obrębie warstw istebniańskich. Różnice te w próbce pobranej z facji piaszczystej mogą świadczyć o jej zbiornikowym charakterze, co w połączeniu z bliskim sąsiedztwem skały macierzystej korzystnie wpływa na przetrwanie wygenerowanych węglowodorów.

Słowa kluczowe: warstwy istebniańskie, Karpaty Zewnętrzne, potencjał węglowodorowy, piroliza.

ABSTRACT: Within the Silesian unit there are Istebna Beds which can be an additional source of the hydrocarbons filling the reservoir traps. The present work is focused on the geochemical analysis of organic matter dispersed in the Istebna deposits. 23 samples from three wells: Draganowa-1, Osobnica-136 and Osobnica-138 were analyzed. The research was carried out on rock samples and isolated kerogen. Rock-Eval pyrolytic analysis, elemental analysis, pyrolysis coupled with gas chromatography (PY-GC) and biomarker analysis were used to provide data. Based on the Rock-Eval analysis and the elemental analysis, it was found that the organic matter present in the Istebna Beds contains type III kerogen. Thermal maturity of organic matter achieved the oil window and T_{max} values range from 425°C to 438°C. The organic carbon content dispersed in the studied rocks varies between 0.20 and 6.62%. Based on the performed research the horizon with the best maturity parameters were selected. These are the Lower Istebna Beds of the Upper Cretaceous from the Draganowa-1 well, for which the average content of total organic carbon is 2.72%. The PY-GC analysis pointed to the mixed character of the kerogen, which can produce light as well as heavy hydrocarbons. Studies of biomarkers confirm the variable nature of organic matter with the predominance of terrestrial material and the presence of marine matter. The CPI indicator indicates low maturity of organic matter. The high variability in the composition of bitumens may indicate the existence of migration processes that occurred within the Istebna Beds. These differences in the sample of the sandy facies may indicate its reservoir character, which in combination with the close vicinity of the source rock favorably affects the preservation of the generated hydrocarbons.

Key words: Istebna Beds, Outer Carpathians, hydrocarbon potential, pyrolysis.

Autor do korespondencji: K. Spunda, e-mail: karol.spunda@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji 16.01.2019 r. Zatwierdzono do druku 15.03.2019 r.

Wstęp

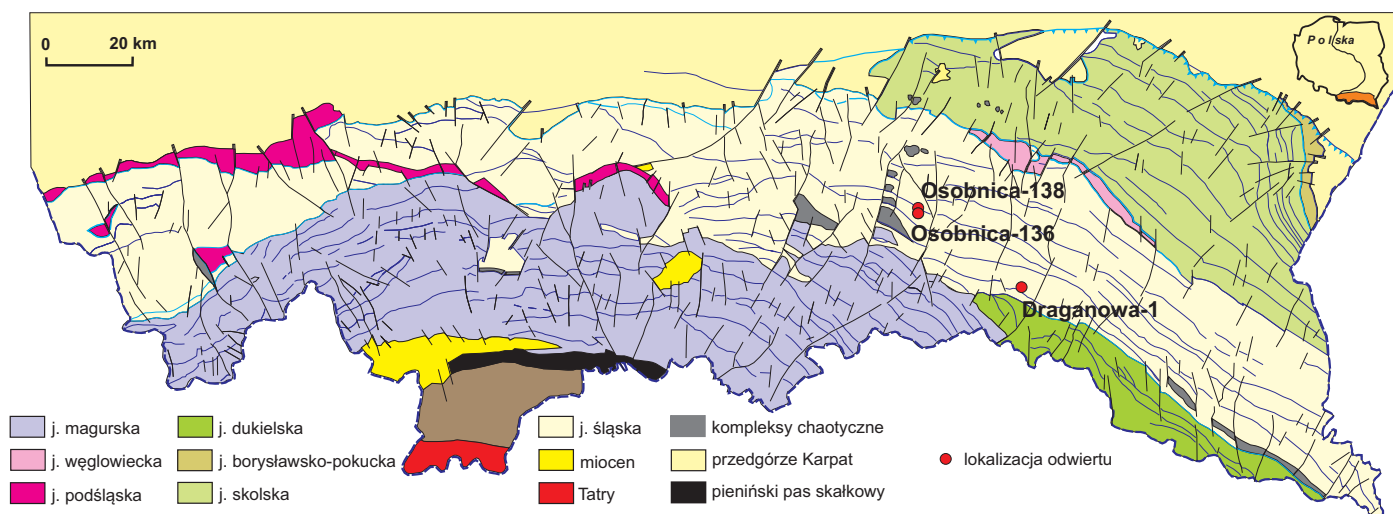
Jako główną skałę macierzystą dla ropy i gazu na obszarze Karpat zewnętrznych uważa się warstwy menilitowe (Kosakowski et al., 2009). W niniejszej pracy poddano badaniom laboratoryjnym utwory istebniańskie jako alternatywne źródło generacji węglowodorów w obrębie Karpat fliszowych. Charakterystyka geochemiczna utworów kredy górnej oraz paleocenu warstw istebniańskich jednostki śląskiej przeprowadzona została w oparciu o 23 próby pochodzące z trzech odwiertów: Draganowa-1, Osobnica-136 i Osobnica-138 (rys. 1). W celu wytypowania prób do dalszych analiz w pierwszym etapie prac wszystkie próbki poddane zostały pirolizie Rock-Eval. Na podstawie uzyskanych wyników wybrano osiem próbek, z których wyseparowano kerogen, a następnie poddano go analizie elementarnej oraz pirolizie sprzężonej z chromatografią gazową. Z 12 próbek uzyskano ekstrakt bitumiczny, który posłużył do dalszych badań biomarkerów. Na podstawie uzyskanych danych przeprowadzono geochemiczną analizę wybranych utworów warstw istebniańskich. Określono m.in. całkowitą zawartość węgla organicznego, potencjał węglowodorowy, stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej, paleośrodowisko sedimentacji utworów. W wyniku przeprowadzonych analiz wytypowano poziomy charakteryzujące się najlepszymi właściwościami w kontekście macierzystości.

Przegląd dotychczasowych badań utworów jednostki śląskiej

W swojej pracy Kosakowski i inni (2009) przeprowadzili geochemiczną analizę próbek z warstw menilitowych, istebniańskich, wierzowskich oraz Igockich. Uzyskane wyniki

pozwołyły na stwierdzenie, że utwory menilitowe charakteryzują się bardzo dobrym potencjałem naftowym, co potwierdziły wysokie zawartości węgla organicznego, dochodzące do 17% wag., oraz duże wartości wskaźnika wodorowego HI, osiągające wartości 784 mg HC/g TOC przy medianie 407 mg HC/g TOC. Podobne cechy macierzystości przedstawili Kotarba i Koltun (2006) oraz Kotarba i inni (2013), zaznaczając, że podwyższone zawartości węgla organicznego występują w dolnej części profilu. Na podstawie badań pirolizy Rock-Eval oraz badań mikroskopowych stwierdzono, że w skład substancji organicznej menilitów wchodzi głównie kerogen II i III typu (Lewan et al., 2006; Semyrka, 2009; Ziemanin et al., 2015). W ich obrębie występują strefy niedojrzałe oraz dojrzałe termicznie, w których pomiary T_{max} wykazały wartości z przedziału 428–483°C (średnia wartość 449°C), co odpowiada „oknu ropnemu” oraz „oknu gazowemu”. Również Matyasik i Dziadzio (2006) sugerują, że utwory menilitowe występujące w głębszych partiach synklin jednostki śląskiej są zdolne do generacji węglowodorów termogenicznych. Osady tworzące te warstwy deponowane były w warunkach zubożonych w tlen oraz beztlenowych. Badania biomarkerów i stabilnych izotopów wskazują na udział różnych typów alg oraz cyjanobakterii w powstawaniu węglowodorów. Obecność rozgałęzionego izoprenoidu alkanu C_{25} , homohopanu C_{35} , fitanu oraz n-alkanów pochodzenia morskiego świadczy o bakteryjnej redukcji siarczanów. Zawartość siarki organicznej w osadach menilitowych waha się w przedziale od 0,5% do 10,1%.

Substancja organiczna zawarta w skałach warstw istebniańskich jest pochodzenia morskiego oraz lądowego. Potwierdzają to badania stosunku Pr/Ph, wskazujące na tlenowe środowisko, w którym zachodziła sedimentacja utworów morskich. Ponadto analizy biomarkerów wykazują obecność oleananu w większości prób skał macierzystych. Związek ten wskazuje



Rys. 1. Mapa polskich Karpat zewnętrznych z lokalizacją odwiertów (za: Jankowski i Probulski, 2011 – zmodyfikowana)

Fig. 1. Map of Polish Outer Carpathians with location of wells (after Jankowski and Probulski, 2011 – modified)

na substancję pierwotną wieku kredowego lub młodszą (Peters et al., 2005; Matyasik, 2009). Ilość węgla organicznego zawiera się w przedziale między 0,37% a 3,8% wag. TOC, przy czym substancja jest niedojrzała termicznie i jedynie utwory znajdujące się w centralnym synklinorium karpackim znalazły się w końcowej fazie „okna ropnego”. Uważa się, że utwory warstw istebniańskich mogą być rozpatrywane jako dodatkowe źródło generacji węglowodorów (Kotarba et al., 2013). W obrębie piaskowców istebniańskich odnotowano obecność złóż ropy naftowej (Karnkowski i Matyasik, 2016).

Zawartość węgla organicznego w warstwach krośnieńskich obszaru jednostki śląskiej waha się od setnych części procenta do 3,65%, przy średniej 0,8%. Jest to gazotwórcza (mieszanka kerogenu III i II typu) oraz ropotwórcza (mieszanka II i III typu kerogenu) substancja organiczna, której stopień przeobrażenia termicznego wyrażony parametrem T_{max} zawiera się w przedziale 397–468°C. Substancja ta w większości deponowana była w warunkach utleniających, co – jak się uważa – skutkuje niskim potencjałem węglowodorowym. Jedynie w dolnej części profilu zaznaczają się cechy świadczące o redukcyjnym środowisku sedymentacji osadu. Skały powstałe w tych warunkach charakteryzują się umiarkowanym potencjałem węglowodorowym (Kotarba i Koltun, 2006).

Warstwy wierzowskie i Igockie są średniej jakości skałami macierzystymi, w których ilość węgla organicznego waha się między 0,09% a 4,6%. W utworach tych stwierdzono wysokie zawartości węglowodorów S_1 oraz S_2 , osiągające nawet 7,9 mg HC/g skały. Dominuje kerogen III typu z domieszką II typu, którego dojrzałość termiczna określona parametrem T_{max} osiąga wartości w przedziale 416–434°C (Kosakowski et al., 2009).

W swojej pracy Kotarba i Koltun (2006) przedstawili, że w obrębie jednostki śląskiej skałami macierzystymi dla generacji węglowodorów mogą być również pstry lúpki oraz piaskowce ciężkowickie. Ilość rozproszonej w nich substancji organicznej dochodzi do 4,04% przy wartości średniej 0,41% dla pstrych lúpków.

Materiał badawczy, metody i zakres badań

Próbki skał poddane geochemicznej analizie pochodziły z trzech odwiertów: Draganowa-1, Osobnica-136 i Osobnica-138. Przeprowadzone badania dotyczyły poziomów utworów istebniańskich. Z profilu odwiertu Draganowa-1 pobrano łącznie 14 próbek, w tym 7 z paleoceńskich górnych warstw istebniańskich oraz 7 z górnokredowych dolnych warstw istebniańskich. Z odwiertu Osobnica-136 pobrano po jednej próbce z poziomu górnych warstw istebniańskich wieku paleoceńskiego oraz z górnokredowych piaskowców istebniańskich i dolnych warstw istebniańskich. Materiał

skalny pochodzący z odwiertu Osobnica-138 reprezentowany jest przez 1 próbkę z górnych warstw istebniańskich oraz 5 próbek z dolnych warstw istebniańskich.

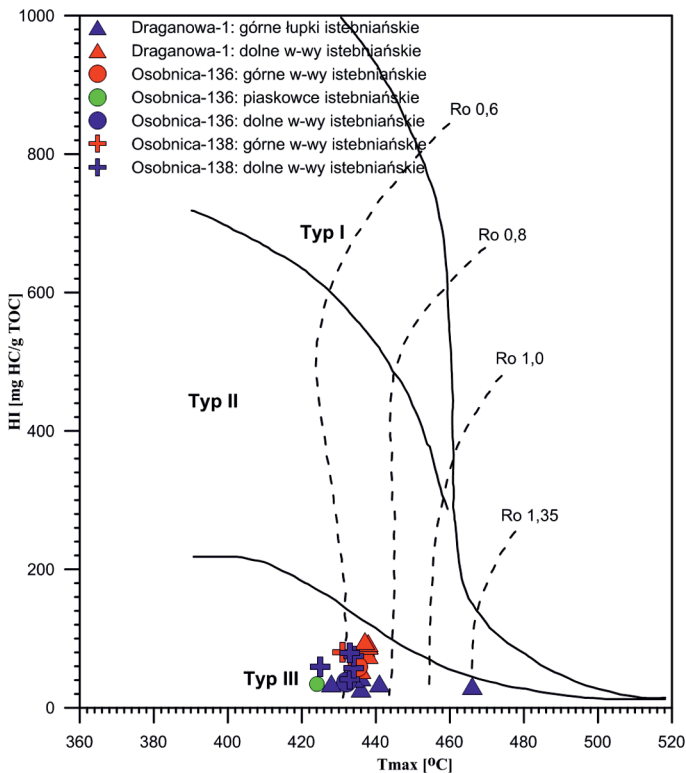
Pierwszym etapem badań była piroliza otwarta Rock-Eval. Analizy przeprowadzono celem określenia parametrów skały macierzystej takich jak: całkowita zawartość węgla organicznego, potencjał węglowodorowy skały oraz stopień termicznego przeobrażenia rozproszonej substancji organicznej. Opierając się na uzyskanych danych, wytypowano próbki do dalszych etapów badań, tzn. analizy elementarnej ekstraktów, badań biomarkerów oraz separacji kerogenu wykorzystanego w analizie elementarnej, PY-GC. Separacja kerogenu przeprowadzona została na próbkach o136-1, o136-2, o136-3, o138-1, o138-4, o138-5, d1-7, d1-13. Ekstrakcji, analizie elementarnej oraz badaniu biomarkerów poddano próbki: d1-7, d1-10, d1-13, o136-1, o136-2, o136-3, o138-1, o138-2, o138-3, o138-4, o138-5, o138-6.

Wyniki

Rock-Eval

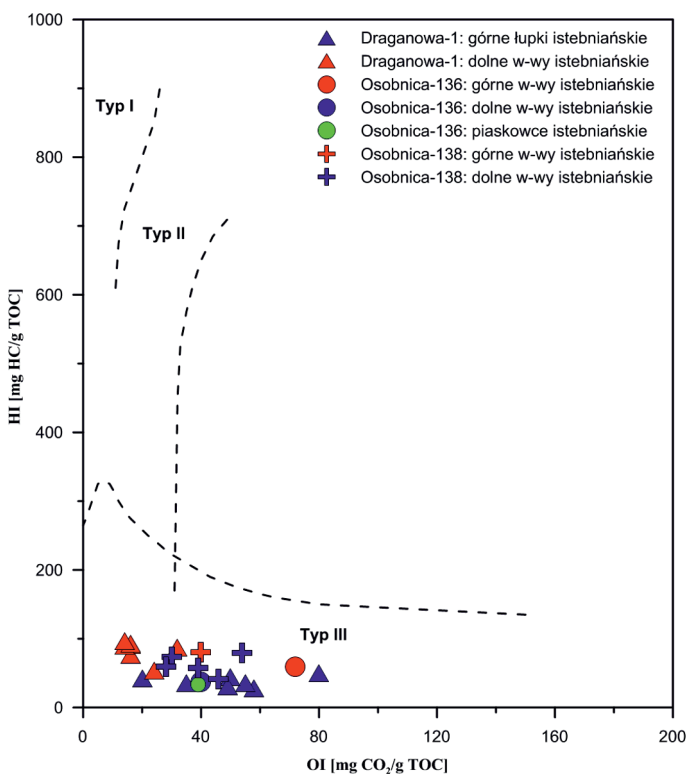
Przyjmuje się, że efektywne skały macierzyste powinny zawierać przynajmniej 1% substancji organicznej w postaci węgla organicznego (*total organic carbon* – TOC). W przypadku miąższych kompleksów wartość tę obniżyć można do 0,5%. Oprócz zawartości TOC istotnym parametrem wpływającym na możliwość generacji węglowodorów ciekłych i gazowych jest stopień termicznego przeobrażenia materii organicznej, wyrażony między innymi poprzez wartość T_{max} . Za początkową fazę powstawania węglowodorów, tzw. okno ropne, przyjmuje się wartość T_{max} na poziomie 435°C.

Substancja organiczna zawarta w analizowanych skałach poziomów istebniańskich zbudowana jest z gazotwórczego kerogenu III typu (tab. 1, rys. 2, 3). Przebadane próbki charakteryzują się niskim wskaźnikiem wodorowym – od 28 do 96 mg HC/g TOC. Zawartości węgla organicznego rozproszonego w skałe wahają się od dziesiątych części procenta do 6,62% dla próbki pochodzącej z warstw piaskowców istebniańskich (próbka o136-2) z otworu Osobnica-136 (tab. 1, rys. 4). Probka ta charakteryzuje się niskim potencjałem węglowodorowym, wyrażonym jako suma parametru S_1 i S_2 , którego wartość osiągnęła 2,45 mg HC/g skały – i w tym miejscu należy zaznaczyć, że na wartość tę wpływ może mieć nagromadzenie węglowodorów ciekłych, a wysoka wartość TOC związana jest głównie z węglem rezydualnym. Najniższe zawartości TOC pomierzono dla paleoceńskich górnych warstw istebniańskich z otworu Draganowa-1, dla których średnia ilość całkowitego węgla organicznego wynosi 0,45%. Skały te charakteryzują się również bardzo niskim potencjałem węglowodorowym ($S_1 + S_2$),



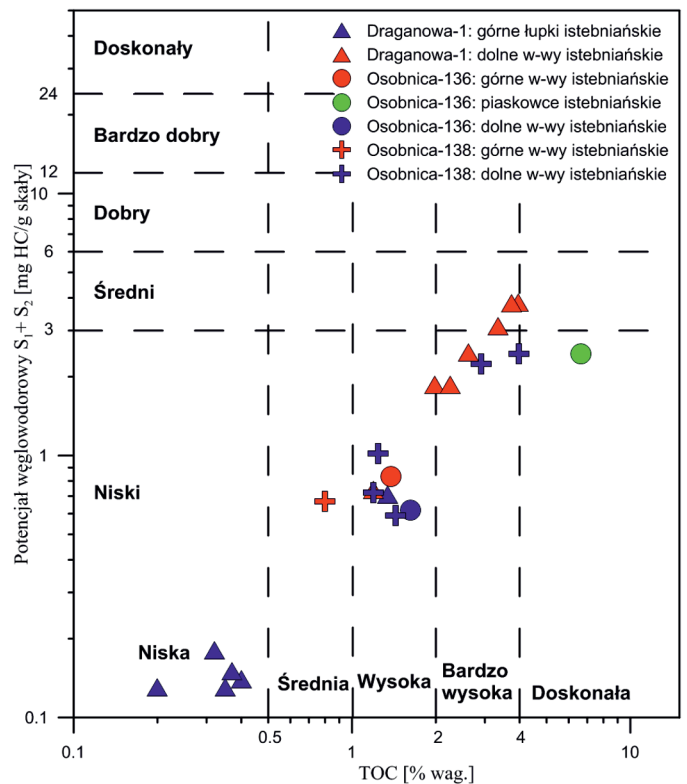
Rys. 2. Wykres korelacyjny T_{max} i HI badanych próbek z warstw istebniańskich

Fig. 2. T_{max} and HI correlation plot of the Istebna Beds samples



Rys. 3. Wykres korelacyjny OI i HI badanych próbek z warstw istebniańskich

Fig. 3. OI and HI correlation plot of the Istebna Beds samples



Rys. 4. Wykres korelacyjny T_{max} i sumy S_1 i S_2 badanych próbek z warstw istebniańskich

Fig. 4. T_{max} and sum of S_1 and S_2 correlation plot of the Istebna Beds samples

którego średnia wartość osiągnęła 0,22 mg HC/g skały. W przypadku próbek z dolnych warstw istebniańskich z tego samego otworu średnia zawartość TOC jest wysoka, osiąga wartość średnią 2,73%, przy maksymalnej wynoszącej 3,96% dla próbki d1-13 (rys. 4). Suma parametrów S_1 i S_2 również jest wyższa. Średnia jej wartość wynosi 2,53 mg HC/g skały. Próbki d1-12, d1-13 oraz d1-14 (rys. 4) przekroczyły wartość $S_1 + S_2$ wynoszącą 3 mg HC/g skały, osiągając średni potencjał węglowodorowy. Zaznaczyć trzeba, że pomierzone wartości S_1 są niskie (średnia dla wszystkich próbek 0,08 mg HC/g skały), więc w ocenie potencjału węglowodorowego główny udział miały wartości S_2 . Wartości wskaźnika wodorowego we wszystkich badanych próbkach nie przekroczyły 200 mg HC/g TOC. Taki typ kerogenu, charakteryzujący się niższymi zawartościami wodoru w stosunku do tlenu, charakterystyczny jest dla substancji organicznej cechującej się wyższymi zdolnościami generacyjnymi dla gazu.

Dwie próbki reprezentujące dolne warstwy istebniańskie z otworu Osobnica-138 charakteryzują się podwyższoną zawartością TOC – 2,91% oraz 3,98% odpowiednio dla próbki o138-4 i o138-5. Ich potencjał węglowodorowy osiąga wartości 2,24 i 2,44 mg HC/g skały (rys. 4). Dojrzałość termiczna substancji organicznej rozproszonej w badanych skałach wyrażona w postaci parametru T_{max} waha się w przedziale 424–466°C. Średnia wartość T_{max} dla wszystkich próbek

oraz mediana wynoszą 435°C. Jest to temperatura graniczna, w której rozpoczynają się niskotemperaturowe procesy termokatalityczne (Peters i Cassa, 1994). Najwyższą dojrzałością w badanym obszarze charakteryzują się próbki reprezentujące utwory dolnych warstw istebniańskich z otworu Draganowa-1 (poniżej 2100 m). Wszystkie badane próbki z tego poziomu

Tabela 1. Zestawienie wyników Rock-Eval badanych próbek z warstw istebniańskich

Table 1. Results of Rock-Eval analysis of the Istebna Beds samples

Próbka	Głębokość [m]	T_{max}	S ₁	S ₂	S ₃	PI	PC	RC	TOC	HI	OI	MINC	S ₁ + S ₂
Draganowa-1													
górne warstwy istebniańskie – paleocen													
d1-1	1684,4	436	0,03	0,11	0,23	0,21	0,03	0,37	0,40	28	58	0,05	0,14
d1-2	1685,5	nw	0,01	0,07	0,11	0,13	0,01	0,19	0,20	35	55	0,05	0,08
d1-3	1686,8	428	0,02	0,13	0,13	0,16	0,02	0,35	0,37	35	35	0,04	0,15
d1-4	1689,9	435	0,03	0,10	0,16	0,23	0,02	0,18	0,20	50	80	0,05	0,13
d1-5	1691,4	436	0,04	0,14	0,16	0,20	0,03	0,29	0,32	44	50	0,04	0,18
d1-6	1693,3	nw	0,02	0,11	0,17	0,16	0,02	0,33	0,35	31	49	0,07	0,13
d1-7	1694,8	434	0,15	0,56	0,27	0,21	0,08	1,26	1,34	42	20	0,07	0,71
dolne warstwy istebniańskie – kreda górna													
d1-8	2100,5	437	0,14	1,72	0,64	0,07	0,19	1,79	1,98	87	32	0,34	1,86
d1-9	2104,5	438	0,15	1,71	0,36	0,08	0,19	2,06	2,25	76	16	0,12	1,86
d1-10	2106,4	438	0,10	2,38	0,41	0,04	0,25	2,37	2,62	91	16	0,35	2,48
d1-11	2106,8	436	0,10	0,64	0,29	0,14	0,09	1,10	1,19	54	24	0,10	0,74
d1-12	2191,5	438	0,12	3,00	0,47	0,04	0,31	3,03	3,34	90	14	0,26	3,12
d1-13	2192,8	438	0,16	3,68	0,63	0,04	0,38	3,58	3,96	93	16	0,27	3,84
d1-14	2198,8	437	0,23	3,58	0,52	0,06	0,37	3,37	3,74	96	14	0,28	3,81
Osobnica-136													
górne warstwy istebniańskie – paleocen													
o136-1	1170,4	435	0,01	0,82	1,00	0,02	0,12	1,26	1,38	59	72	0,28	0,83
piaskowce istebniańskie – kreda górna													
o136-2	1176,4	424	0,21	2,24	2,59	0,09	0,39	6,23	6,62	34	39	0,31	2,45
dolne warstwy istebniańskie – kreda górna													
o136-3	1275,8	432	0,02	0,60	0,65	0,03	0,10	1,52	1,62	37	40	0,15	0,62
Osobnica-138													
górne warstwy istebniańskie – paleocen													
o138-1	1557,1	431	0,03	0,64	0,32	0,05	0,08	0,72	0,80	80	40	0,78	0,67
dolne warstwy istebniańskie – kreda górna													
o138-2	1611,6	433	0,01	0,58	0,66	0,02	0,09	1,34	1,43	41	46	0,27	0,59
o138-3	1679,5	434	0,04	0,68	0,46	0,06	0,09	1,10	1,19	57	39	0,14	0,72
o138-4	1759,7	434	0,08	2,16	0,88	0,03	0,25	2,66	2,91	74	30	0,34	2,24
o138-5	1870,8	425	0,09	2,35	1,13	0,04	0,30	3,68	3,98	59	28	0,17	2,44
o138-6	1975,3	433	0,04	0,98	0,67	0,04	0,13	1,11	1,24	79	54	0,29	1,02

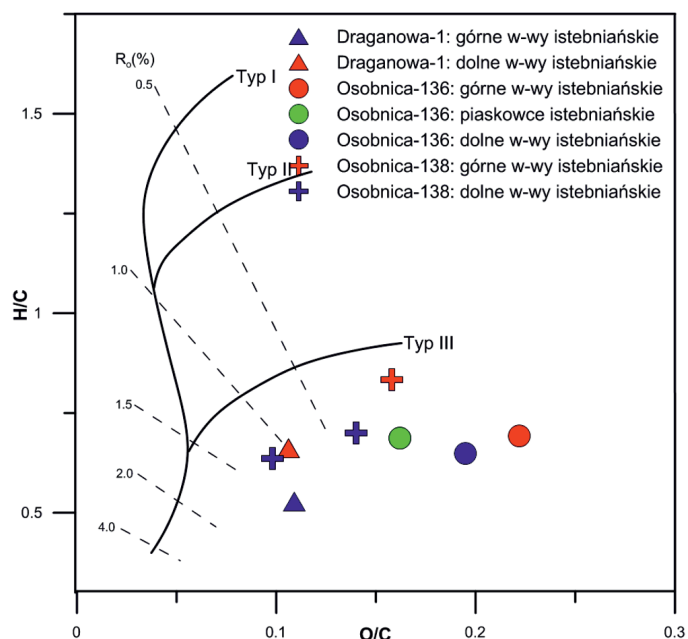
T_{max} – temperatura, w której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów [°C]; S₁ – zawartość wolnych węglowodorów [mg HC/g skały]; S₂ – ilość węglowodorów uwalnianych podczas krakingu kerogenu [mg HC/g skały]; S₃ – ilość CO₂ powstałego z destrukcji substancji organicznej [mg CO₂/g skały]; PI = S₁/(S₁ + S₂) – wskaźnik generowania; PC – zawartość węgla pirolitycznego [% wag.]; RC – zawartość węgla rezydualnego [% wag.]; TOC – całkowita zawartość węgla organicznego [% wag.]; HI – wskaźnik wodorowy [mg HC/g TOC]; OI – wskaźnik tlenowy [mg CO₂/g TOC]; MINC – całkowita zawartość węgla mineralnego [% wag.], nw – wynik niewiarygodny ze względu na zbyt niską wartość piksu S₂ lub anomalną wartość T_{max} .

przekroczyły wartość T_{max} wynoszącą 435°C, przy średniej wartości 438°C. Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że najlepszymi parametrami charakteryzującymi skały dolnych warstw istebniańskich zalegające poniżej 1700 metrów głębokości.

Analiza elementarna kerogenu

Analiza elementarna kerogenu, stosunki atomowe H/C oraz O/C potwierdziły jego gazotwórczy charakter (III typ kerogenu) (tab. 2) (Sweeney i Burnham, 1990). Wartości stosunku wodoru do węgla we wszystkich próbkach przekroczyły 0,5 (0,528–0,834), natomiast stosunki tlenu do wodoru przekraczają wartość 0,1 lub są bardzo bliskie (0,098–0,222).

Zawartość siarki w analizowanych próbkach waha się w przedziale między 1,6% dla próbki d1-13 a 13,9% dla próbki o138-4. Największe zawartości siarki stwierdzono w przypadku kerogenu pochodzącego z prób z otworu Osobnica-138. Również wysokie zawartości tego pierwiastka występują w próbkach z odwiertu Osobnica-136. Najniższe zawartości siarki zaobserwowano w kerogenie z otworu Draganowa-1 (1,6%, 1,8%). Tak duża zmienność zawartości siarki w kerogenie może się wiązać z odmiennymi warunkami panującymi w strefach basenu sedymentacyjnego, w którym nastąpiła depozycja badanego materiału. Zawartość siarki może mieć duży wpływ na kinetykę reakcji termicznej dekompozycji kerogenu. Przyjmuje się, że wraz ze wzrostem jej udziału energia aktywacji się obniża (Lewan et al., 2006; Matyasik et al., 2017). Badania elementarne kerogenu potwierdzają jego gazotwórczy trzeci typ (rys. 5).



Rys. 5. Wykres korelacyjny stosunku O/C i H/C dla poszczególnych próbek kerogenu z warstw istebniańskich

Fig. 5. O/C and H/C correlation plot of kerogen samples of Istebna Beds

Piroliza sprzężona z chromatografią gazową

Badania pirolityczne połączone z chromatografią gazową przeprowadzone zostały na 8 próbkach wyseparowanego kerogenu (d1-7k, d1-13k, o136-1k, o136-2k, o136-3k, o138-1k, o138-4k, o138-5k), które reprezentowały dolne i górne warstwy istebniańskie. Każda z prób poddana została dwóm analizom.

Tabela 2. Zestawienie wyników analizy elementarnej kerogenu

Table 2. Results of kerogen elemental analysis

Próbka	Stratygrafia	Głębokość [m]	Skład pierwiastkowy*				S [%]	Stosunki atomowe	
			[%]					H/C	O/C
			C	H	N	O			
Draganowa-1									
d1-7k	górne warstwy istebniańskie	1694,8	82	4	2	12	1,8	0,53	0,11
d1-13k	dolne warstwy istebniańskie	2192,8	82	5	2	11	1,6	0,66	0,11
Osobnica-136									
o136-1k	górne warstwy istebniańskie	1170,4	72	4	2	21	2,1	0,69	0,22
o136-2k	piaskowce istebniańskie	1176,4	77	4	0	16	4,6	0,69	0,16
o136-3k	dolne warstwy istebniańskie	1275,8	74	4	2	19	5,6	0,65	0,20
Osobnica-138									
o138-1k	górne warstwy istebniańskie	1557,1	71	5	2	15	8,8	0,83	0,16
o138-4k	dolne warstwy istebniańskie	1759,7	74	4	1	14	14,0	0,70	0,14
o138-5k	dolne warstwy istebniańskie	1870,8	83	4	2	11	3,3	0,64	0,10

* Bez substancji mineralnej.

W pierwszym etapie przeprowadzono pirolizę w trzech programach temperaturowych:

- 0–300°C przez 1 minutę;
- 300–650°C przez 24 sekundy;
- 650–850°C przez 18 sekund.

W temperaturze 300°C nastąpiła desorpcja wolnych węglowodorów zawartych w kerogenie.

Drugi etap polegał na pirolizie próbki w temperaturze 300–500°C przez 24 sekundy. W takim zakresie temperaturowym wyniki pirolizy najlepiej odzwierciedlają jakościowy charakter substancji organicznej budującej kerogen. W wyższych temperaturach (300–650°C) może zachodzić jego dalsze przeobrażenie, co może skutkować rozpadem wyższych węglowodorów na związki prostsze.

Jako wyniki przeprowadzonych analiz otrzymano produkty pirolizy uzyskane w zadanych temperaturach (tab. 3). Pomierzone ilości węglowodorów zestawiono w trzech grupach, których zawartość została znormalizowana do 100% (tab. 4):

- frakcja węglowodorów C_1-C_9 ;
- frakcja węglowodorów C_9-C_{15} ;
- frakcja węglowodorów C_{15+} .

Przeprowadzone badania pirolityczne dowodzą, że najczęściej produktów pirolizy powstaje w przedziale temperaturowym między 300°C a 650°C (tab. 3)

Wyniki analiz PY-GC wskazują na mieszany charakter kerogenu występującego w próbkach skał pochodzących z warstw istebniańskich. W próbkach d1-7k oraz o138-4k zaznacza się wyraźna przewaga lekkich węglowodorów generowanych w temperaturach 300–500°C, z zakresu C_1-C_9 , co przemawia za gazotwórczym charakterem substancji organicznej rozproszonej w skale (tab. 4). Podwyższona zawartość węglowodorów C_{15+} w próbkach o136-3k i o136-1k przedstawiona w tabeli 4 świadczy o najwyższym udziale materii organicznej o ropotwórczym charakterze wśród analizowanych próbek, jednak należy mieć na uwadze ogólnie niski potencjał generacyjny. Wyniki analiz PY-GC dla pozostałych próbek wykazują bardziej zróżnicowany skład produktów pirolizy, przemawiając za ropno-gazowym charakterem substancji organicznej (tab. 4).

Analiza biomarkerów

Analiza GC i GCMS frakcji nasyconej warstw istebniańskich wykazuje bardzo zróżnicowany rozkład n-alkanów z maksimum przypadającym przy n- C_{23} lub n- C_{30} , co jest wynikiem zmienności materiału źródłowego i warunków jego sedymentacji. Drugą przyczyną zmienności składu biomarkerów w badanych próbkach mogą być procesy migracji. Jest to widoczne szczególnie w odwiercie Osobnica-136.

Tabela 3. Procentowy udział produktów pirolizy generowanych w przedziałach temperaturowych 300–650°C i 650–850°C

Table 3. Percentage of pyrolysis products generated in temperature ranges of 300–650°C and 650–850°C

Próbka	Stratygrafia	Temperatura etapu pirolizy [°C]	
		300–650	650–850
		Ilość wydzielonych produktów [%]	
d1-7	górne warstwy istebniańskie	66,80	33,20
d1-13	dolne warstwy istebniańskie	81,52	18,48
o136-1	górne warstwy istebniańskie	89,70	10,30
o136-2	piaskowce istebniańskie	75,88	24,12
o136-3	dolne warstwy istebniańskie	71,65	28,35
o138-1	górne warstwy istebniańskie	91,94	8,06
o138-4	dolne warstwy istebniańskie	71,63	28,37
o138-5	dolne warstwy istebniańskie	83,17	16,83

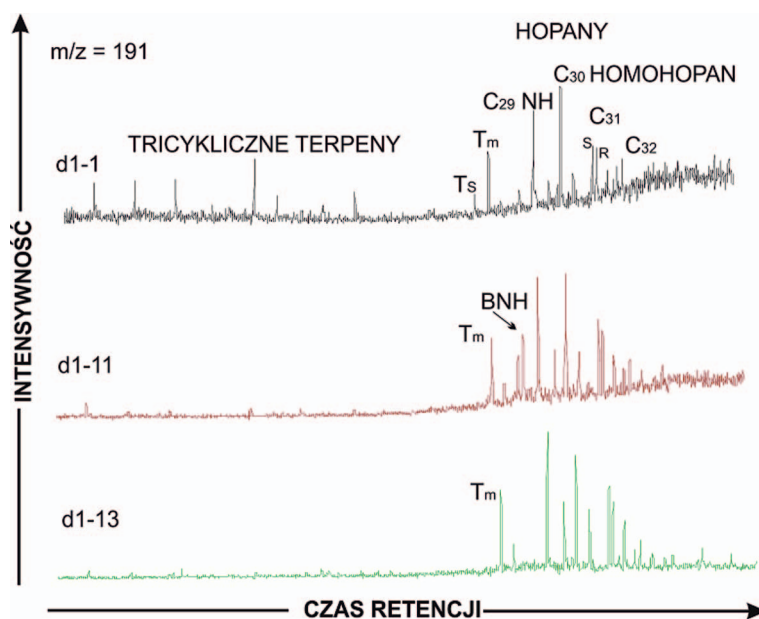
Tabela 4. Procentowy udział produktów pirolizy generowanych w przedziałach temperaturowych 300–650°C i 650–850°C dla frakcji C_1-C_8 , C_9-C_{15} , C_{15+}

Table 4. Percentage of pyrolysis products generated in temperature ranges of 300–650°C and 650–850°C of C_1-C_8 , C_9-C_{15} , C_{15+} fractions

Próbka	Produkty	300°C	500°C	650°C	850°C
d1-7k	C_1-C_9	0,00	79,42	93,52	100,00
	C_9-C_{15}	0,00	14,17	4,34	0,00
	C_{15+}	100,00	6,42	2,15	0,00
d1-13k	C_1-C_9	0,00	60,51	94,06	80,44
	C_9-C_{15}	0,00	15,73	2,90	0,00
	C_{15+}	0,00	23,77	3,04	19,56
o136-1k	C_1-C_9	3,35	26,83	74,09	100,00
	C_9-C_{15}	0,00	23,88	17,14	0,00
	C_{15+}	96,65	49,27	8,77	0,00
o136-2k	C_1-C_9	21,96	67,52	93,36	100,00
	C_9-C_{15}	0,00	9,13	4,80	0,00
	C_{15+}	78,04	23,35	1,85	0,00
o136-3k	C_1-C_9	0,00	34,45	93,84	95,73
	C_9-C_{15}	0,00	13,97	1,40	0,00
	C_{15+}	0,00	51,58	4,76	4,27
o138-1k	C_1-C_9	100,00	38,45	86,07	89,28
	C_9-C_{15}	0,00	26,38	11,13	0,00
	C_{15+}	0,00	35,17	2,80	10,72
o138-4k	C_1-C_9	7,53	74,53	99,17	100,00
	C_9-C_{15}	0,00	7,82	0,00	0,00
	C_{15+}	92,48	17,65	0,83	0,00
o138-5k	C_1-C_9	100,00	58,57	83,50	100,00
	C_9-C_{15}	0,00	18,39	11,98	0,00
	C_{15+}	0,00	23,05	4,52	0,00

W odwiercie Draganowa-1 charakter genetyczny warstw istebniańskich dolnych (na podstawie dwóch próbek) wskazuje na bimodalność składu materii organicznej i większy udział tlenu w środowisku sedymentacji w głębszej części profilu (gł. 2192,8 m, Pr/Ph = 1,12).

W górnej części warstw istebniańskich n-alkany występują w zakresie n-C₁₆ do n-C₃₂, z maksimum przypadającym przy n-C₂₃. Wysoka zawartość tricyklicznych terpenów dowodzi morskiego udziału w substancji macierzystej tych bituminów. Szczególnie wysoka zawartość tricyklicznych terpenów względem pentacyklicznych terpenów daje się zauważyć w górnych warstwach istebniańskich w odwiercie Draganowa-1 oraz w odwiertach Osobnica-136 i Osobnica-138 w dolnych warstwach istebniańskich (Peters i Cassa, 1994). Skład węglowodorów nasyconych w warstwach istebniańskich w Draganowej-1 jest odmienny niż w odwiertach Osobnica-136 i Osobnica-138. Pierwsze różnice to przesunięcie maksimum w Draganowej w kierunku niższych cząsteczkowych n-alkanów oraz wysoka zawartość C₂₉NH (norhopanu) świadcząca o obecności węglanów (rys. 6) (Matyasik, 2011). W próbkach z Osobnicy występuje znacznie niższa zawartość C₂₉NH, zwłaszcza w dolnych warstwach istebniańskich. Jednocześnie w próbkach z Osobnicy są obecne związki należące do tricyklicznych terpenów (wyżej cząsteczkowych), co świadczy o odmiennym



Rys. 6. Porównanie składu biomarkerów w warstwach istebniańskich górnych i dolnych w odwiercie Draganowa-1

Fig. 6. Comparison of the composition of biomarkers in upper and Lower Istebna Beds from the Draganowa-1 well

środowisku sedymentacji, wskazując na bardziej głębokowodne morskie środowisko.

Wysokiej zawartości C₂₉NH towarzyszyło zanikanie T_s (C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnorhopan) implikowane najprawdopodobniej podwyższonym udziałem węglanów i brakiem

Tabela 5. Wskaźniki obliczone na podstawie składu biomarkerów (hopanów i steranów) frakcji nasyconej wydzielonej z ekstraktów bitumicznych z warstw istebniańskich

Table 5. Indexes calculated on the basis of the composition of biomarkers (hopanes and steranes) of the saturated fraction separated from bituminous extracts from Istebna Beds

Próbka	Pr/Ph	Sterany [%]			S/(S + R) C ₃₁ hop	T _s /T _m	ol/C ₃₀ hop	M/C ₃₀ hop	C ₂₉ NH/C ₃₀ hop	BNH/C ₃₀ hop
		27	28	29						
d1-7	0,54	30	27	41	0,50	0,44	0,10	0,35	0,77	no
d1-10	0,67	48	13	39	0,51	0,14	no	0,46	0,90	0,67
d1-13	1,12	16	13	70	0,54	0,08	no	0,92	1,16	no
o136-1	0,48	52	24	22	0,26	0,45	0,05	0,18	0,33	no
o136-2	0,47	45	23	31	śladowa zawartość biomarkerów					
o136-3	0,93	14	42	44	0,13	0,43	0,40	0,31	0,59	0,68
o138-1	0,57	25	38	37	0,23	0,31	0,06	0,56	0,28	no
o138-2	0,4	21	44	35	0,24	0,15	0,17	0,40	0,46	0,30
o138-3	0,14	18	30	52	0,37	0,50	no	0,45	0,32	0,31
o138-4	0,8	29	33	38	0,17	0,21	0,36	0,34	0,36	no
o138-5	0,87	śladowa zawartość biomarkerów								
o138-6	0,49	14	50	36	0,35	tylko T _m	0,16	0,27	0,17	no

Pr/Ph – pristan/fitan; 27, 28, 29 sterany [%] – procentowy udział poszczególnych steranów o konfiguracji αααR; S/(S + R)C₃₁hop – wskaźnik dojrzałości liczony ze składu C₃₁ hopanu; T_s/T_m – C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnorhopan/C₂₇ 17α(H)-22,29,30-trisnorhopan; ol/C₃₀hop – 18α(H) oleanan/C₃₀ 17α(H) 21β(H) C₃₀ hopan; M/C₃₀hop – moretan/17α(H) 21β(H) C₃₀ hopan; C₂₉NH/C₃₀hop – 17α(H) 21β(H) C₃₀ norhopan/17α(H) 21(H) C₃₀ hopan; BNH/C₃₀hop – 17α(H) 21β(H)-28,30-bisnorhopan/17α(H) 21β(H) C₃₀ hopan, no – nie obliczono.

minerałów ilastych (Clark i Philp, 1989). W próbkach tych jednocześnie występowała bardzo niska zawartość oleanonów, sugerująca małą ilość materiału pochodzącego z roślin typu *Angiospermae* (Matyasik, 2011). Najwyższe zawartości (wśród badanych próbek) oleananu stwierdzono w warstwach istebniańskich dolnych w odwiertach Osobnica-136 i Osobnica-138, natomiast w próbkach z Draganowej-1 oleanan praktycznie nie występował. W większości próbek z warstw istebniańskich górnych i dolnych stwierdzono względnie niskie wartości wskaźnika Pr/Ph, w zakresie od 0,14 do 1,12 (tab. 5), sugerujące beztlenowe lub niskotlenowe warunki depozycji osadów źródłowych typu lądowo-morskiego. Wśród steranów obecne są głównie izomery $RC_{27}-C_{29}\alpha\alpha\alpha$ regularnych steranów oraz w niskiej koncentracji diasterany. Fakt ten może świadczyć o niskiej zawartości czynnika ilastego, który ma wpływ na występowanie struktur diasteranowych.

O możliwych procesach migracji węglowodorów w warstwach istebniańskich świadczy zmieniający się charakter rozkładu biomarkerów w dolnej części w stosunku do warstw nadległych. Jest to widoczne w zawartości takich specyficznych znaczników jak oleanan lub bisnorhopan (rys. 6).

O udziale lądowej substancji organicznej świadczy ponadto obecność we frakcji aromatycznej (rys. 7) kadaleny i retenu, który pochodzi z drzew iglastych żywicujących.

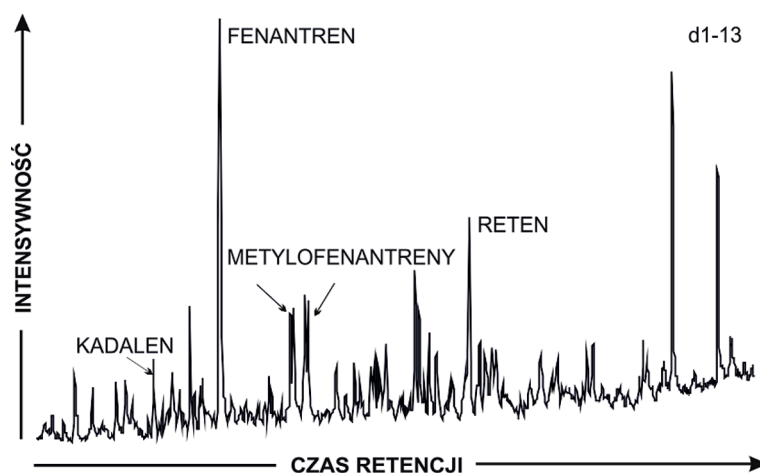
Podsumowując, należy stwierdzić, że charakter biomarkerów w warstwach istebniańskich wskazuje na przewagę lądowego materiału źródłowego i niską dojrzałość ($CPI > 1$). W składzie grupowym bituminów występuje duża zmienność, co może być wynikiem zachodzących procesów migracji w obrębie warstw istebniańskich. Znamienny jest fakt występowania węglowodorów nasyconych o przewadze n-alkanów w zakresie węglowodorów wysokocząsteczkowych, co wskazuje na lądowe pochodzenie materii źródłowej.

Różnice w dystrybucji biomarkerów dotyczą facji piaszczystej, co można tłumaczyć migracją węglowodorów z niżej leżących poziomów macierzystych ilastych czy ilasto-mułowcowych. Oznaczałoby to, iż w obrębie warstw istebniańskich występują jednocześnie skały macierzyste i zbiornikowe, co stanowi korzystny warunek dla zachowania wygenerowanych węglowodorów, które nie wymagają długich dróg migracji. Jednak potencjał generacyjny jest stosunkowo niski, jak to wykazały wyniki wcześniejszych badań.

Wśród biomarkerów występują ogólnie niskie zawartości hopenów i steranów, z przewagą znaczników odpowiedzialnych za substancję lądową. Ogólnie obserwuje się mniej hopenów niż steranów, co świadczy

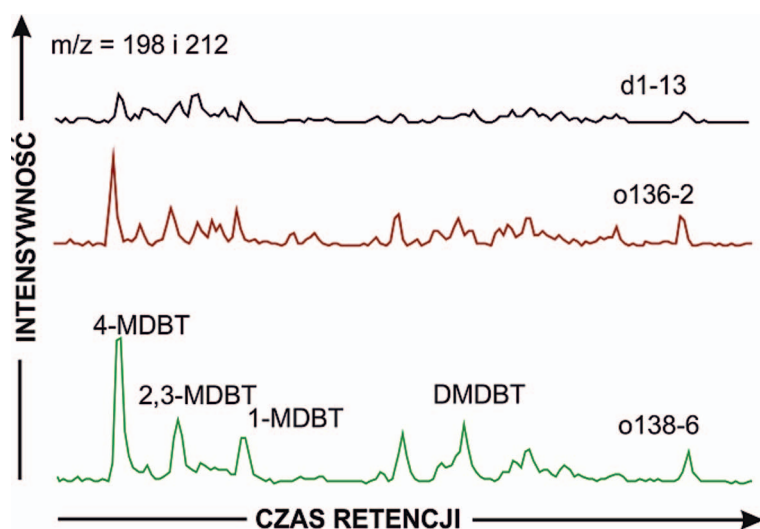
o małej aktywności bakterii podczas destrukcji substancji organicznej (rys. 7). W głębszej części profilu, na głębokości 2192,8 m (Draganowa-1), zaznacza się niższa zawartość tricyklicznych terpenów niż w próbce z głębokości 1694,8 m (górne warstwy istebniańskie) i zauważalna jest dominacja wśród steranów C_{29} steranu, pochodzącego od steroli wyższych roślin. W większości próbek przeważają izomery o konfiguracji $\alpha\alpha\alpha R$, wskazujące na niską dojrzałość termiczną.

We frakcji aromatycznej dominującymi składnikami są fenantren i jego metylowe pochodne. Związki siarkowe, takie jak metyldibenzotiofeny, występują w zmiennych ilościach, co jest zbieżne z zawartościami siarki w kerogenie (rys. 8). W większości próbek warstw istebniańskich przeważają związki fenantrenowe i ich metylowe pochodne. Tylko w dolnych



Rys. 7. Skład frakcji aromatycznej w warstwach istebniańskich dolnych (próbka d1-13)

Fig. 7. Distribution of aromatic fraction from Lower Istebna Beds (d1-13 sample)



Rys. 8. Skład metyldibenzotiofenów i dimetyldibenzotiofenów w próbkach warstw istebniańskich

Fig. 8. Distribution of methyl- and dimethyldibenzothiophenes in samples from Istebna Beds

Tabela 6. Wskaźniki dojrzałościowe – ekwiwalent wartości refleksyjności wityrytu obliczony na podstawie składu metylofenantrenów i metyldibenzotiofenów

Table 6. Maturity indices – equivalent of vitrinite reflectance calculated on the basis of the composition of methylphenanthrenes and methylidibenzothiophenes

Próbka	Stratygrafia	MPI-1	R _{cal(MPI-1)} [%]	MDR	R _{cal(MDR)} [%]
d1-7	górne łupki istebniańskie	0,32	0,59	1,93	0,65
d1-10	dolne w-wy istebniańskie	0,35	0,61	2,42	0,69
d1-13	dolne warstwy istebniańskie	0,41	0,64	1,49	0,62
o136-1	górne warstwy istebniańskie	0,27	0,56	4,75	0,86
o136-2	piaskowce istebniańskie	0,27	0,56	2,85	0,72
o136-3	dolne warstwy istebniańskie	0,31	0,59	2,19	0,67
o138-1	górne warstwy istebniańskie	0,24	0,54	4,03	0,80
o138-2	dolne warstwy istebniańskie	0,23	0,54	2,05	0,66
o138-3	dolne warstwy istebniańskie	0,30	0,58	4,55	0,84
o138-4	dolne warstwy istebniańskie	0,36	0,61	2,20	0,67
o138-5	dolne warstwy istebniańskie	0,40	0,64	3,12	0,74
o138-6	dolne warstwy istebniańskie	0,24	0,54	3,71	0,78

$$R_{cal(MDR)} = 0,073 \cdot MDR + 0,51$$

$$R_{cal(MPI-1)} = 0,6 \cdot MPI-1 + 0,40$$

MPI-1 – wskaźnik liczony z rozkładu fenantrenu i metylofenantrenów

MDR – wskaźnik liczony ze składu metyldibenzotiofenów (4-MDBT/1-MDBT)

warstwach istebniańskich stwierdzono podwyższone zawartości związków naftalenowych.

Na podstawie rozkładu metyldibenzotiofenów i metylofenantrenów obliczono dodatkowe wskaźniki dojrzałości termicznej $R_{cal(MPI-1)}$ oraz $R_{cal(MDR)}$ (tab. 6) (Hughes et al., 1995).

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdza się, że substancja organiczna zawarta w badanych utworach zbudowana jest z kerogenu trzeciego typu, o czym świadczą badania z zastosowaniem pirolizy otwartej oraz stosunki atomowe O/C i H/C. Zawartości węgla organicznego w analizowanych próbkach wahają się od bardzo niskich do około 3,5%, a w przypadku jednej próbki osiągają wartość 6,62%. Główną jego część stanowi bezproduktywny węgiel rezydualny. Jego dojrzałość termiczna wskazuje na początkową fazę okna ropnego. Wśród badanych próbek z warstw istebniańskich najlepszymi parametrami macierzystości charakteryzują się utwory dolnych warstw istebniańskich. Badania PY-GC dowiodły, że materia organiczna zdolna jest do generacji węglowodorów gazowych oraz ropno-gazowych. Analizy biomarkerów wykazały zmienność materiału organicznego rozproszonego w warstwach istebniańskich oraz warunków jego sedymentacji. Wyjściowa materia organiczna mogła być zarówno pochodzenia morskiego, jak i lądowego (z przewagą

materii lądowej), a jej depozycja odbywała się w warunkach beztlenowych lub niskotlenowych. Zmienność w rozkładzie analizowanych biomarkerów, zwłaszcza w poziomach piaszczystych, może również wskazywać na procesy migracyjne zachodzące w obrębie badanych skał. Ma to korzystny wpływ na zachowanie węglowodorów w blisko położonych skałach zbiornikowych.

Na podstawie danych literaturowych oraz wykonanych analiz uzyskano szerszy zakres informacji na temat utworów istebniańskich z obszaru Osobnicy oraz Draganowej pod względem ich możliwości generacyjnych. Przeprowadzone badania dowodzą, że utwory warstw istebniańskich dolnych, zalegające na większych głębokościach (poniżej 1700 metrów), mogą stanowić dodatkowe źródło węglowodorów napełniających pułapki złożowe polskiej części Karpat zewnętrznych. Należy pamiętać, że możliwości generacyjne utworów istebniańskich są znacznie niższe niż w przypadku skał warstw menilitowych z uwagi na obecność III typu kerogenu. Stwierdzono znaczne różnice pomiędzy poszczególnymi poziomami warstw istebniańskich w zależności od głębokości ich zalegania oraz lokalizacji w obrębie jednostki śląskiej. Różnice te dotyczą wielkości wskaźników odzwierciedlających wzajemne relacje pomiędzy zawartością substancji morskiej i lądowej, obecności minerałów węglanowych, związków siarki, a także ilości tlenu w środowisku sedymentacji. Te wszystkie informacje mogą być zastosowane do celów korelacji genetycznej z odkrytymi złożami węglowodorów w tej części Karpat.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Geochemiczna charakterystyka próbek z warstw istebniańskich jako skał potencjalnie macierzystych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0046/SG/18, nr archiwalny: DK-4100-/46.

Literatura

- Clark I.P., Philp R.P., 1989. Geochemical characterization of evaporates and carbonates environment and correlation of associated crude oil in the black Creek Basin. Alberta Bulletin of Canadian *Petroleum Geology*, 37: 401–416.
- Hughes W.B., Holba A.G., Dzou I.P., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristan to phytan as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3581–3598. DOI: 10.1016/0016-7037(95)00225-O.
- Jankowski L., Probulski J., 2011. Rozwój tektoniczno-basenowy Karpat zewnętrznych na przykładzie budowy geologicznej złóż Grabownica, Strachocina i Łodyna oraz ich otoczenia. *Geologia*, 37: 555–583.
- Karnkowski P.J., Matyasik I., 2016. Krytyczne elementy systemów naftowych w basenach sedimentacyjnych Polski. *Przegląd Geologiczny*, 64(9): 639–649.
- Kosakowski P., Więclaw D., Kotarba M.J., 2009. Charakterystyka macierzystości wybranych utworów fliszowych w przygranicznej strefie polskich Karpat Zewnętrznych. *Geologia*, 35: 155–190.
- Kotarba M.J., Koltun Y.V., 2006. The origin and habitat of hydrocarbons of the Polish and Ukraine parts of the Carpathian Province. *AAPG Memoir*, 84: 321–368.
- Kotarba M.J., Więclaw D., Dziadzio P., Kowalski A., Bilkiewicz 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 and Palaeozoic-Mesozoic basement. *Marine and Petroleum Geology*, 56: 97–122. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2014.03.014.
- Lewan M.D., Kotarba M.J., Curtis J.B., Więclaw D., Kosakowski P., 2006. Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and -IIS kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(13): 3351–3368. DOI: 10.1016/j.gca.2006.04.024.
- Matyasik I., 2009. System naftowy jednostki śląskiej i dukielskiej w rejonie Jasło–Krosno–Sanok. *Nafta-Gaz*, 3: 201–206.
- Matyasik I., 2011. Biomarkery w charakterystyce systemów naftowych. Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu nr 177. Kraków: Instytut Nafty i Gazu.
- Matyasik I., Dziadzio P.S., 2006. Reconstruction of Petroleum Systems Based on Integrated Geochemical and Geological Investigations: Selected Examples from the Middle Outer Carpathians in Poland. *AAPG Memoir*, 84: 497–518. DOI: 10.1306/985618M843076.
- Matyasik I., Kierat M., Kania M., Brzuszek P., 2017. Ocena jakościowa węglowodorów generowanych z różnego typu skał macierzystych oparta na wynikach badań PY-GC, Rock-Eval i Leco. *Nafta-Gaz*, 10: 719–729. DOI: 10.18668/NG.2017.10.01.
- Peters K.E., Cassa M.R., 1994. Applied Source Rock Geochemistry. *AAPG Memoir*, 60: 93–117.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M., 2005. The Biomarker Guide. Volume 2. Cambridge University Press.
- Semyrka G., 2009. Refleksyjność wityritu i typ kerogenu w profilach wierceń wschodniej części Karpat polskich. *Geologia*, 35: 49–59.
- Sweeney J.J., Burnham A.K., 1990. Evaluation of a Simple Model of Vitrinite Reflectance Based on Chemical Kinetics. *AAPG Bulletin*, 74: 1559–1570.
- Ziemianin K., Brzuszek P., Słoczyński T., Jankowski L., 2015. Dispersed organic matter in shales from Menilite Beds within Polish Outer Carpathians – preliminary diagnosis. *Nafta-Gaz*, 9: 615–623.



Mgr inż. Karol SPUNDA
Asystent 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



Dr hab. inż. Irena MATYASIK, prof. INiG – PIB
Kierownik Laboratorium Nafty i Gazu
w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: irena.matyasik@inig.pl