

## ANALIZA GEOCHEMICZNA I KORELACJE GENETYCZNE BITUMINÓW I SKAŁ TYPU CZARNYCH ŁUPKÓW W JEDNOSTKACH TEKTONICZNYCH KARPAT ZEWNĘTRZNYCH W POŁUDNIOWO-WSCHODNIEJ POLSCE I NA OBSZARZE PRZYLEGLYM

### GEOCHEMICAL ANALYSIS AND GENETIC CORRELATIONS FOR BITUMENS AND ROCKS OF THE BLACK SHALE TYPE IN THE OUTER CARPATHIANS TECTONIC UNITS IN SOUTHEASTERN POLAND AND THE ADJACENT TERRITORY

KATARZYNA JARMOŁOWICZ-SZULC<sup>1</sup>, LESZEK JANKOWSKI<sup>2</sup>

**Abstrakt.** Badania przeprowadzono na obszarze Karpat zewnętrznych (w przygranicznym rejonie Polski, Słowacji i Ukrainy). Rozpoznano charakter facji anoksycznych w Karpatach na obszarze Polski i Słowacji w obrębie różnych jednostek tektonicznych od dukielskiej przez śląską, węglowiecką, skolską aż po borysławsko-pokucką. Analizę oparto na parametrach geochemicznych i wskaźnikach stanowiących wyniki badań metodą Rock-Eval, chromatografii gazowej alkanów i izoprenoidów oraz oznaczeń izotopów stabilnych węgla (dla materii organicznej). Stwierdzono zróżnicowanie poszczególnych wartości. Zawartość TOC zmienia się w przedziale od 0,62% do powyżej 8,7% wag., przy czym najwyższe wartości charakteryzują facje jednostki skolskiej. Potencjalna macierzystość utworów jest bardzo dobra w obrębie facji anoksycznych jednostki skolskiej, centralnej depresji karpackiej i jednostki dukielskiej. Rezydualny potencjał (S<sub>2</sub>) rozproszonej materii organicznej zmienia się od 0,26/1,20 mg HC/g skały w warstwach dolnokredowych w Łusce Bystrego do 16,50/36,59 mg HC/g skały w jednostce skolskiej (Bandrów). Jest on umiarkowany w segmencie polskim i słowackim jednostki dukielskiej i nieco wyższy w jednostkach magurskiej i borysławsko-pokuckiej. Frakcja alifatyczna dominuje we wszystkich badanych skałach przy stosunkowo homogenicznym składzie frakcji alifatycznej bituminów. Rozkład n-alkanów jest zmienny. Można wyróżnić trzy grupy bituminów o zróżnicowanej dominacji n-alkanów krótkołańcuchowych i/lub n-alkanów długołańcuchowych. Pristan na ogół dominuje nad fitanem, przy czym izoprenoidy często mają stężenie niższe w stosunku do sąsiadujących z nimi n-alkanów C<sub>17</sub> i C<sub>18</sub>. Stosunek pristan–fitan zmienia się od 18,01 (centralna depresja karpacka) poprzez 13,36 (jednostka węglowiecka) do 6,36 (jednostka śląska), podczas gdy w pozostałych rejonach jego wartość jest bliska jedności. Wśród węglowodorów aromatycznych przeważa fenantren i jego metylowe i di-metylowe pochodne. Wartości oznaczeń δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub> dla węglowodorów wykazują niewielkie zróżnicowanie dla poszczególnych frakcji. Dla bituminów zmieniają się od –24,9 do –28,9‰. Dojrzałość termiczna kerogenu (typ mieszany od II do III) zmienia się od fazy niedojrzałej (jednostka skolska i borysławsko-pokucka) przez dojrzałą w jednostce śląskiej i dukielskiej, po fazę wczesnego okna gazowego w strefie melanżu tektonicznego i jej sąsiedztwie.

**Słowa kluczowe:** materia organiczna, bituminy, facje anoksyczne, badania geochemiczne, jednostki tektoniczne, Karpaty.

**Abstract.** Studies were conducted in the Outer Carpathians in the area of the Western and Eastern Carpathians in the borderland of Poland, Slovakia and Ukraine. The character of anoxic facies in the Carpathians in the Polish and Slovak area within different tectonic units - from the Dukla unit through the Silesian, Boryslav-Pokuttia, Skole and the Węglówka units was analyzed. The analysis was based on geochemical parameters and indices from the following methods: Rock-Eval analysis, gas chromatography of n-alkanes and isoprenoids, isotopic determinations of carbon isotopes (in organic matter). Diversity of parameters has been stated. In case of bitumens, the TOC content changes within the interval from 0.62% to over 8.7wt %, while the highest values characterize the facies of the Skole unit. The potential maturity of the sediments is very high in the anoxic facies of the Silesian and Dukla units and in the Central Carpathian Depression (CDK). Residual petro-

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: katarzyna.jarmolowicz-szulc@pgi.gov.pl

<sup>2</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Karpacki, ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków; e-mail: leszek.jankowski@pgi.gov.pl

leum potential (S<sub>2</sub>) of the dispersed organic matter varies from 0.26/1.20 mg HC/g rock in the Lower Cretaceous strata of the Bystre Slice to 16.50/36.59 mg HC/g rock in the Skole unit (Bandrów). It is moderate in the Polish and Slovak segments in the Dukla unit and slightly higher in the Magura and Boryslav-Pokuttia units. The aliphatic fraction dominates in all the studied rocks, while the aliphatic composition of bitumens is relatively homogeneous. The n-alkane distribution is variable in the rocks and solid bitumens. Three groups of bitumens may be distinguished with a variable domination of short-chain n-alkanes and/or long-chain n-alkanes. In general, pristane predominates over phytane, while the isoprenoids often show a lower content in comparison to the adjacent C17 and C18 n-alkanes. The pristane - phytane ratio oscillates from 18.01 (Central Carpathian Depression – CDK) through 13.36 (Węglówka unit) to 6.36 (Silesian unit), being close to one in other samples. Among the aromatic hydrocarbons, phenanthrene predominates together with its methyl and di-methyl derivatives. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  data for hydrocarbons show some variability for different fractions. For bitumens, they change from –24.9 to –28.9‰. Thermal maturity of kerogen (mixed type from II to III) varies from the immature phase (Skole and Boryslav-Pokuttia units) through mature in the Silesian and Dukla units up to the early gas phase in the tectonic mélange and its neighbourhood.

**Key words:** organic matter, bitumens, anoxic facies, geochemical studies, tectonic units, Carpathians.

## WSTĘP

Obszar Karpat zewnętrznych jest od lat przedmiotem wielokierunkowych badań przede wszystkim w aspekcie budowy geologicznej, ale też staje się przedmiotem zróżnicowanych analiz mineralogiczno-petrograficzno-geochemicznych związanych z poszukiwaniami węglowodorów.

Z uwagi na bogactwo literatury odnoszącej się do opracowanego rejonu, w bieżącym artykule autorzy będą się odnosić głównie do publikacji najnowszych – z ostatniego dwudziestolecia, tym bardziej, że zawierają one elementy opracowań wcześniejszych.

Budowa geologiczna Karpat jako całości, a co za tym idzie także badanego obszaru, została obszernie omówiona w licznych pracach (m.in. Golonka, Picha, 2006; Janočko i in., 2006; Oszczypko i in., 2006; Ślącza i in., 2006). Z najnowszych opracowań kartograficznych prezentujących geologię obszaru można wymienić mapy w skali 1:200 000, ukazujące rejon przygraniczny Karpat zewnętrznych (Jankowski i in., 2004, 2007).

Istotnym kierunkiem badawczym jest problematyka karpaccich złóż ropy i gazu, a także migracji węglowodorów i ich prospekcji.

Dotychczas najwięcej uwagi w opracowaniach geochemicznych odnoszących się do Karpat zewnętrznych poświęcano warstwom menilitowym, uważając je za główną skałę macierzystą złóż tego obszaru. Jednak poziomy czarnych łupków o dużej zawartości materii organicznej znajdują się w obrębie innych wydziałów litostratigraficznych Karpat zewnętrznych. Ich ewentualna rola w generacji złóż karpaccich wciąż nie jest do końca określona.

Oligoceńsko-miocenńska formacja menilitowa jest uznawana za główną skałę macierzystą dla ropy w utworach Karpat zewnętrznych, wykazującą całkowitą zawartość węgla organicznego powyżej 20%. Z ostatnich prac jej poświęconych przytoczyć tu można artykuły Kotlarczyka, Leśniaka (1990), Bessereau i innych (1996), Malaty (1996), czy Kotarby i Koltuna (2006). Potencjał węglowodorowy tej formacji charakteryzowali między innymi: Koltun (1992), Krüge i inni (1996), Koltun i inni (1998) oraz Köster i inni (1998). Badano również i interpretowano korelację pomiędzy skałą źródłową a ropą naftową na podsta-

wie badań geochemicznych, w tym dla polskich Karpat zewnętrznych (ten Haven i in., 1993; Curtis i in., 2004; Dzia-dzio, Matyasik, 2006). Prace dotyczące ukraińskiej części Karpat zaprezentowali Kotarba i inni (2005) oraz dla formacji menilitowej skraju polskich i ukraińskich Karpat – Kotarba i inni (2007).

Od strony mineralogicznej i petrograficznej w ostatnim dwudziestolecu wymienić można przykładowo prace ukraińskie (np. Dudok, 1991; Dudok i in., 1997; Kaliuzhnyi, Sachno, 1998; Dudok i in., 2002; Naumko i in., 2009), polskie (Kozłowski i in., 1996; Świerczewska i in., 1999, 2000; Dudok, Jarmołowicz-Szulc, 2000; Jurewicz, Kozłowski, 2003; Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2005; Jankowski, Jarmołowicz-Szulc, 2009; Jarmołowicz-Szulc, 2009a, b) oraz słowackie – poświęcone badaniom wypełnień żyłowych (węglany, kwarc, substancja bitumiczna) (Hurai i in., 2002), czy wreszcie najnowszą, obejmującą rejon polsko-ukraińsko-słowacki (Jarmołowicz-Szulc i in., 2010a).

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań geochemicznych (w tym izotopowych) materii organicznej występującej głównie w obrębie poziomów czarnych łupków i minerałów budujących żyły w skałach osadowych w wybranych rejonach Karpat zewnętrznych, a porównawczo także z obszaru tzw. fliszu podhalańskiego. Rejon bieszczadzki wybrano ze względu na istniejące, odnoszące się do niego opracowania mineralogiczne, które mogą być przedmiotem porównania oraz ze względu na szczególną budowę geologiczną, tzn. wielość jednostek tektonicznych, skomplikowaną historię deformacji i szczególnie inwentarz skalny (szerokie, dobrze odsłonięte strefy melanży o silnej mineralizacji).

Ogólną charakterystykę geochemiczną materii organicznej oznaczonej w badanym materiale skalnym pochodzącym z utworów Karpat zewnętrznych oparto na wynikach badań analitycznych obejmujących badania podstawowe: analizę pirolityczną Rock-Eval, oznaczenie zawartości bituminów i ich składu grupowego (węglowodory nasycone, węglowodory aromatyczne, żywice i asfalteny) oraz badanie specjalistyczne – analizę składu trwałych izotopów węgla w bituminach i ich poszczególnych frakcjach.

Do badań geochemii organicznej pobrano próbki skalne pochodzące z różnych wydziałów litostratygraficznych poszczególnych serii, głównie dukielskiej i śląskiej, a także skolskiej, magurskiej, borysławsko-pokuckiej oraz strefy melanżu tektonicznego obszaru Karpat zewnętrznych w rejonie bieszczadzkiem.

Celem prac było rozpoznanie terenowe i określenie zmienności geochemicznej (w tym izotopowej) bituminów oraz mineralizacji skał w strefach tektonicznych (głównie strefach melanżu) karpackiej przyzmy akrecyjnej w rejonie bieszczadzkiem z uwzględnieniem rodzaju i pochodzenia substancji bitumicznych.

## TŁO GEOLOGICZNE

Badany teren to przede wszystkim najbardziej południowo-wschodni fragment polskich Karpat zewnętrznych oraz obszar najbliższego pogranicza polsko-słowacko-ukraińskiego (na Słowacji rejon Dara-Prislop).

Lokalizację próbek do badań geochemicznych i mineralogicznych i ich charakter makroskopowy prezentują [figury 1 i 2](#) oraz [tablica I](#).

W rejonie pogranicza polsko-słowacko-ukraińskiego wyróżnia się tradycyjnie trzy jednostki o charakterze jednostek tektoniczno-facjalnych (Ślącza, Żytko, 1978; Gucik i in., 1980). W części zachodniej Beskidu Niskiego jest to jednostka magurska; idąc ku północnemu-wschodowi można wyróżnić jednostkę dukielską, następnie tzw. fałdy przeddukielskie i jednostkę śląską, która tu utożsamiana jest z tzw. centralną depresją karpacką ([fig. 1, 2](#)). Od północy centralna depresja karpacka ograniczona jest strefą węglowiecką; natomiast najbardziej północno-wschodni fragment Karpat zajmuje jednostka skolska. Ostatnio na terenie Karpat polskich wyróżniono kartograficznie także jednostkę borysławsko-pokucką (Jankowski i in., 2004). Badania terenowe wskazują jednak, że tradycyjnie wydzielane jednostki są jedynie elementami tektonicznymi i co najwyżej częściowo mogą być utożsamiane z poszczególnymi fragmentami basenu Karpat – np. jednostkę śląską można utożsamiać w części bieszczadzko-sanockiej z basenowym obszarem centralnej depresji karpackiej, przy czym centralna depresja karpacka zdaje się być oddziedziczona „przedkarpacką” strukturą wypełnianą osadami w czasie istnienia basenu karpackiego.

Zdeformowany fragment najbardziej zewnętrznej, szelfowej i skłonowej, części basenu Karpat można obecnie utożsamiać z jednostką skolską.

Elementy tektoniczne mają na omawianym obszarze przebieg SSE–NNW i rozdzielane są strefami nasunięć, prawdopodobnie reaktywowanymi w kilku etapach historii tektonicznej obszaru. Istotne znaczenie dla badań mineralogiczno-geochemicznych mają strefy melanżu tektonicznego (zwykle szerokie, dochodzące do kilkuset metrów wychodnie skał częściowo mineralizowanych). Dotyczy to zwłaszcza strefy w rejonie bieszczadzkiem, rozwiniętej w obszarze tzw. fałdów przeddukielskich. Była ona wielokrotnie reaktywowana i pierwotnie wykształcona prawdopodobnie jako strefa nasunięcia, wtórnie reaktywowana w formie uskoku przesuwczego (w pełni wykształcona asocjacja uskoku przesuwczego, struktury o charakterze „końskiego ogona” i struktury kwiatowe) i reaktywowana dodatkowo na etapie ekstensji. Strefy melanżu można wiązać

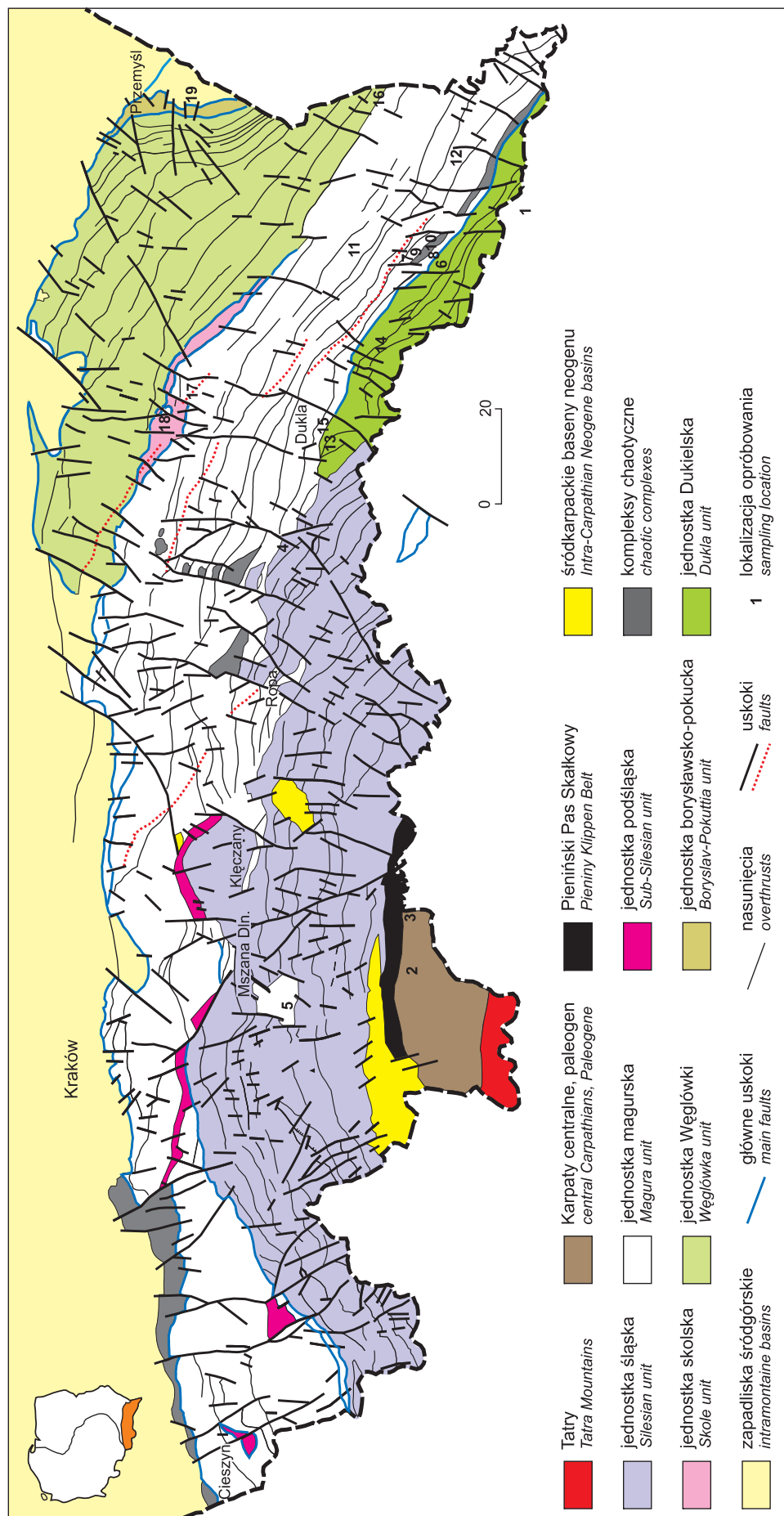
z wtórną deformacją tektoniczną. Są to strefy tektoniczne powstałe bądź to na etapie zmiany kierunku nasunięć, bądź też na etapie ekstensyjnego kolapsu. Cała strefa tzw. fałdów przeddukielskich charakteryzuje się występowaniem mineralizacji o założeniach tektonicznych, choć badania terenowe wskazują, że znaczny obszar fałdów przeddukielskich to strefa nasunięć grawitacyjnych.

Głównym celem prac było porównanie charakteru facji anoksycznych przede wszystkim oligocenu, występujących w różnych miejscach basenu Karpat, ale należy zauważyć, że obecność ciemnych anoksycznych łupków w profilu Karpat zewnętrznych nie jest ograniczona jedynie do oligoceno-miocenówskich warstw menilitowych.

Poziomy anoksyczności w Karpatach zewnętrznych wykazują przede wszystkim osady dolnokredowe. Cechy anoksyczności wykazują np. warstwy cieszyńskie, warstwy wierzowskie, część warstw lgockich, jak również wkładki łupków w kompleksie warstw istebniańskich, których ogólną charakterystykę podano poniżej.

Dla określenia charakterystyki geochemicznej zebrano próbki z różnych części Karpat zewnętrznych; od najbardziej południowych fragmentów (pobrane na obszarze Karpat Słowackich) aż po najbardziej zewnętrzne fragmenty profilu (jednostka borysławsko-pokucka). Ponieważ poziomy o cechach warstw menilitowych spotykamy także w obrębie facji warstw krośnieńskich, w tym przypadku również opróbowano je w celach porównawczych.

Najstarszym elementem profilu Karpat zewnętrznych są **warstwy cieszyńskie** (jura górna–kreda dolna, walanżyn). Rozpoczynają profil zarówno jednostki śląskiej, jak i podśląskiej. Są szeroko rozprzestrzenione na obszarze Karpat zewnętrznych – różnie nazywane, odsłaniają się od obszaru Karpat czeskich aż po Karpaty rumuńskie (tam zwane warstwami z Sinaia), a w Polsce najlepiej odsłonięte są one w zachodniej części polskich Karpat zewnętrznych. W części wschodniej odsłaniają się jedynie w kilku miejscach na obrzeżeniach centralnej depresji karpackiej, a najlepiej widoczne są w profilu tzw. łuski Bystrego w okolicach Baliogrodu. W powierzchniowych wystąpieniach spotykane są ponadto jedynie w izolowanych płatach w północnej, brzeżnej strefie jednostki śląskiej, głównie w okolicy Węglówki i Krasnej. Warstwy cieszyńskie są istotnym elementem profilu w zachodniej części polskich Karpat i wykazują szereg cech facji skłonowej (częste debryty, spływy). Można je wiązać z północnym skłonem basenu Karpat zewnętrznych bądź ze skarpami półrowów. Są wspólnym tłem (systemem



**Fig. 1. Obszar opróbowania w kontekście budowy geologicznej Karpat (mapa wg Jankowskiego i in., 2004, 2007)**

Sampling area in the context of geological structure of the Carpathians (according to Jankowski *et al.*, 2004, 2007)

1 – Dara-Prislop; 2 – Białka Tatrzańska; 3 – Niedzica; 4 – Polany; 5 – Poręba Wielka; 6 – Żubracze; 7, 9 – Bystre; 8, 10 – Jabłonki; 11 – CDK; 12 – Suche Rzeki IG 1; 13 – Zawadka Rymanowska; 14 – R100; 15 – Lipowica; 16 – Bandrów; 17 – Jabłonica; 18 – Bonarówka; 19 – Aksamitce



Fig. 2. Topografia i zarys opróbowania w rejonie bieszczadzkiem (Jarmołowicz-Szulc i in., 2010a, zmienione)

Topography and sampling scheme in the Bieszczady Mts. Region (based on Jarmołowicz-Szulc *et al.*, 2010a, modified)

depozycyjnym, na którym rozwijają się młodsze systemy) całego basenu Karpat Zewnętrznych.

Ogniwo to na omawianym terenie reprezentują zwykle czarne, wapieniste łupki oraz cienkoławicowe, skorupowe piaskowce i syderyty. Do bieżących badań opróbowano warstwy cieszyńskie odsłaniające się w profilu łuski Bystrego

**Warstwy wierzowskie** (hoteryw–apt) są wykształcone zwykle jako szare i czarne łupki ilaste i krzemionkowe, z nielicznymi wkładkami piaskowców cienkoławicowych. Często występują wkładki charakterystycznych litytów. Piaskowce są niebieskawoszare, wapieniste, kwarcytowe,

związłe. Licznie występują wkładki syderytów. Na obszarze wschodniej części polskich Karpat zewnętrznych występują jedynie w brzeżnej części jednostki śląskiej, w fałdzie Czarnorzek oraz w profilu łuski Bystrego w okolicach Baligrodu.

**Warstwy menilitowe** (oligocen–miocen) są obecne we wszystkich elementach tektonicznych na obszarze polskich Karpat zewnętrznych. Występują ponadto w szeregu okien tektonicznych, widoczne m.in. w najbardziej południowym oknie tektonicznym Smilna, na terenie Słowacji. Ich depozycja zapewne jest związana z relatywnie wysokim poziomem morza w dolnym oligocenie.

Mimo litologicznego podobieństwa (występowanie czarnych łupków ilastych i np. poziomu rogowców) warstwy menilitowe wykazują znaczne zróżnicowanie facjalne związane z obszarem depozycji. Można wyróżnić następujące facje: związane z obszarami skłonów (facje jednostki dukielskiej czy częściowo skolskiej); związane z obszarem centralnej części basenu o zmniejszonym udziale klastyków (jednostka śląska) oraz płytkowodne, o znacznym wpływie stref lądowych (jednostka skolska i borysławsko-pokucka).

Ujednoczenie basenu w warunkach wysokiego poziomu morza (ang. *higstand*) w dolnym oligocenie pozwoliło na rozciągnięcie facji o typie menilitowym nawet na obszar subbasenu magurskiego (warstwy nadmagurskie), jak również na obszar tzw. niecki podhalańskiej. Facja menilitowo-krośnieńska rozprzestrzeniona jest na terenie całego basenu Karpat zewnętrznych – tzw. flisz podhalański to fragment ujednoczonego basenu o typowym menilitowo-krośnieńskim rozwoju i nawet zachowanych tych samych kierunkach transportu materiału w całym basenie.

Facja menilitowa objęła również obszar późniejszego przedpola, jednak w struktury górotworu wciągnięte zostały jedynie fragmenty pokrywy menilitowej. Pokrywa ta została w znacznej mierze zerodowana, choć jej pozostałości, zachowanych *in situ*, można się spodziewać pod nasuniętym górotworem, bądź pod pokryciem mioceńskich osadów przedgórza.

W podobnej pozycji tektonicznej, jak w niecce podhalańskiej, występują utwory tzw. wchodniokarpackiego paleogenu rozciągnięte na obszarze ukraińsko-rumuńskiego Zagórza, gdzie można wyróżnić elementy facjalne o typie fliszu podhalańskiego. W tym rejonie także ze znacznym udziałem ciemnych łupków typu menilitowego.

Litotyp typowej facji menilitowej jest obecny nie tylko w dolnym oligocenie; diachronizm i przemieszczanie basenu w kierunku obszaru platformy wschodnioeuropejskiej powoduje, że charakter facji i warunki anoksyczne zachowane są także w dolnym miocenie.

W regionie bieszczadzkim, na terenie centralnej depresji karpackiej, czarne łupki typu menilitowego występują nawet w obrębie mioceńskiej części profilu, w obrębie warstw krośnieńskich, a ich sumaryczna miąższość może przewyższać miąższości typowej facji menilitowej.

Najczęściej spotykanym typem litologicznym występującym w obrębie warstw menilitowych są łupki ilaste o ciemnych barwach, niekiedy liściaste, o brązowej rysie.

Charakterystycznym typem litologicznym są ponadto rogowce, które zdają się być deponowane w jednym czasie i są prawdopodobnie efektem znacznej dostawy krzemionki wulkanicznej.

W zależności od miejsca depozycji w basenie zmienia się udział klastyków w obrębie warstw menilitowych. W jednostce śląskiej, którą utożsamiać można z centralnym fragmentem basenu Karpat w oligocenie, warstwy menilitowe charakteryzują się znacznie mniejszym udziałem klastyków i mniejszą marglistością niż np. w jednostce dukielskiej, czy jednostkach deponowanych bliżej szelfu (skolska, borysławsko-pokucka).

Dolna część profilu – w skłonowych partiach basenu (jednostka dukielska czy część skolskiej) – jest zwykle wapnista i utwory wykazują cechy tła, czyli wykształcone jako margle (np. tzw. margle grybowskie, podcergowskie czy dynowskie) z liczną ilością debrytów (np. margle grybowskie).

Obszary południowego skłonu basenu menilitowego rozcinane są licznymi kanałami z różnorodnym rodzajem wypełnienia (np. masywne piaskowce cergowskie). Wypełniony różnorodnym materiałem kanał, widoczny w kamieniołomie w Skrzydlnej, w pobliżu frontu nasunięcia magurskiego, wskazuje na budowę geologiczną obszaru alimentacyjnego). W debrytach warstw menilitowych jednostki dukielskiej widoczne są redeponowane z obszaru szelfów piaskowce – a w istocie ich fragmenty częściowo obtoczone w formie kul (co może wynikać z tylko częściowej lityfikacji przed transportem w dół skłonu – tzw. wirowce). Również w obrębie warstw menilitowych (tzw. wapienie łużańskie) deponowany jest rozdrobniony materiał szelfowy, z utworów o typie raf – pokrywy istniejącego czasowo wyniesienia (tzw. kordyliery śląskiej).

W najbardziej zewnętrznych elementach (jednostka skolska, czy borysławsko-pokucka) warstwy menilitowe mają charakter facji bardzo płytkiej, z obecnością płytkowodnego piaskowca (piaskowce kliwskie – struktury o typie warstwowania kopułowego (ang. *hummocky cross stratification*). Wkładki o typie diatomitów świadczyć mogą o już o półlądowych warunkach depozycji.

Basen menilitowy istniał w warunkach niestabilnych skłonów i ekstensji, licznie występują w nich utwory o typie garbów (ang. *slump*), redeponujących niezlityfikowane do końca ławice warstw (np. tabl. I), rozcinanych często przez dajki klastyczne (tabl. I, fig. 3, 4).

## METODYKA BADAŃ ANALITYCZNYCH

W celu porównania cech geochemicznych warstw menilitowych pobrano próbki z różnych fragmentów basenu Karpat zewnętrznych; z najbardziej południowego stanowiska na Słowacji (tabl. I, fig. 5, 6) aż po stanowiska w jednostce borysławsko-pokuckiej w Aksmanicach (tabl. I, fig. 1, 2).

Do badań użyto w większości próbek powierzchniowych i nielicznych fragmentów rdzeni wiertniczych, które zostały przemyte wodą i wysuszone w temperaturze pokojowej. Po skruszeniu i uśrednieniu pobrano reprezentatywne próbki do badań geochemicznych. Równolegle wykonano płytki cienkie i koncentraty mineralne skał i minerałów do badań petrograficznych i mineralogicznych.

## ANALIZA PIROLITYCZNA ROCK-EVAL

Metoda analizy pirolitycznej Rock-Eval opracowana została przez Francuski Instytut Naftowy (Espitalié i in., 1985). Ze względu na krótki czas analizy, rodzaj oznaczanych parametrów i obliczane wskaźniki jest to podstawowa metoda oceny potencjału naftowego skały macierzystej. Wyniki otrzymane metodą Rock-Eval pozwalają na wstępne określenie ilości, typu i stopnia przeobrażenia materii organicznej zawartej w analizowanej próbce.

Procedura analityczna użyta na potrzeby niniejszej pracy jest szczegółowo opisana w bibliografii (Kotarba, Szafran, 1985; Wilczek, Merta, 1992).

Wartości pomierzonych parametrów oraz obliczone wskaźniki pozwalają na wstępną ocenę ilości, typu genetycznego i stopnia przeobrażenia badanej materii organicznej (Espitalié i in., 1985; Peters, 1986; Peters, Cassa, 2002; Peters i in., 2005).

Badania zostały przeprowadzone w Akademii Górniczo-Hutniczej oraz Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie.

## OZNACZENIE ZAWARTOŚCI BITUMINÓW

Ekstrakcję bituminów ze skały prowadzono w aparacie SOXTEC™. Jako czynnik ekstrahujący stosowano mieszaninę dichlorometanu (DCM) i metanolu (MeOH) połączonych w stosunku objętościowym 93:7. Proces prowadzono według programu obejmującego 2 godz. gotowania i 3 godz. przemywania. Uzyskany ekstrakt, po usunięciu zanieczyszczeń mechanicznych oznaczono wagowo. W przypadku zaobserwowania siarki rodzimej usuwano ją poprzez dodanie do roztworu bituminów metalicznej miedzi.

Analizie poddano frakcję węglowodorów nasyconych i wykonano ją przy użyciu chromatografu gazowego ze spektrometrem masowym GC/MSD firmy Hewlett-Packard. Przeprowadzono następujące badania: oznaczenie zawartości n-alkanów i izoprenoidów metodą wzorca zewnętrznego oraz jakościową analizę biomarkerów we frakcji I. W ramach prac analitycznych badano zawartość n-alkanów, farmezanu, pristanu i fitanu. Badania bituminów z soczewkowatych wystąpień w strefach melanzu obejmowały: analizę pirolityczną składu na całych próbkach z użyciem Vinci Technologies Rock-Eval 6 (Instytut Nafty i Gazu, Kraków). Metodyka tego typu badań opisywana jest szczegółowo w literaturze (np. Dudok i in., 2002; Dziadzio, Matyasik, 2006; Matyasik i in., 2010).

Ekstrakty traktowano n-pentanem w celu usunięcia asfaltenów, następnie frakcje rozpuszczalne w n-heksanie frakcjonowano w kolumnie chromatograficznej przed analizą z użyciem gazowego chromatograficznego spektrometru masowego (GC-MS). Analizy GC-MS przeprowadzono w celu określenia rozkładu steraanów i terpanów stosując spektrometr kwadrupolowy Fisons wyposażony w kolumnę kapilarową Quadrex z helem jako gaz nośny.

Próbki analizowano w systemie pełnego skanu, od 50 do 550 amu.

Badania przeprowadzono w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie oraz w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie.

## ROZDZIAŁ GRUPOWY BITUMINÓW

Na pierwszym etapie procedury rozdziału grupowego z bituminów poprzez wytrącenie w n-heksanie zostały usunięte asfalteny. Roztwór rozpuszczalnych w n-heksanie maltenów oddzielano od osadu asfaltenów przez dekantację i filtrację. Masę wytrąconych asfaltenów określano po całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika z osadu. Malteny (mieszanina węglowodorów nasyconych, węglowodorów aromatycznych i żywic uzyskana przez usunięcie asfaltenów z bituminów) zostały rozdzielone na poszczególne frakcje na kolumnie chromatograficznej o długości 250 mm i średnicy zewnętrznej 8 mm wypełnionej silikażelem i tlenkiem glinu w stosunku objętościowym 1:2 przy użyciu następujących eluentów odpowiednio: n-heksanu, toluenu oraz mieszaniny toluen–metanol (1:1 obj.). Skład grupowy bituminów obliczano odnosząc masy poszczególnych frakcji do sumy ich mas (razem z asfaltenami).

Oznaczenia zostały przeprowadzone w Akademii Górniczo-Hutniczej oraz w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie.

## OZNACZENIE SKŁADU TRWAŁYCH IZOTOPÓW WĘGLA W BITUMINACH I ICH POSZCZEGÓLNYCH FRAKCJACH

Pomiar składu trwałych izotopów węgla w bituminach i ich poszczególnych frakcjach (węglowodory nasycone, węglowodory aromatyczne, żywice, asfalteny) oraz w kerogenie wykonano w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie metodą on-line na spektrometrze masowym Finnigan Delta Plus sprzężonym z analizatorem elementarnym Carlo Erba 1108 EA. Próbki bituminów i ich frakcji wprowadzono do analizatora elementarnego, gdzie następowało spalanie materii organicznej i chromatograficzne odseparowanie dwutlenku węgla, który jest gazem roboczym dla spektrometru masowego od pozostałych produktów spalania (woda, tlenki azotu, dwutlenek siarki).

Skład trwałych izotopów węgla podany jest jako wartość  $\delta^{13}\text{C}$ . Wartość  $\delta^{13}\text{C}$  jest ilorzem różnicy między stosunkiem izotopowym analizowanej próbki i wzorca PDB, a stosunkiem izotopowym tego wzorca (O'Neil, 1979).

Za wzorzec PDB przyjęty był skład izotopowy węgla w węglanie wapnia rostrum *belemnite americana*. Błąd całkowity oznaczenia uwzględniający preparatykę próbki wynosi 0,2%.

## BADANIA PETROLOGICZNO-GEOCHEMICZNE MINERAŁÓW I SKAŁ

Analiza mikroskopowa obejmowała następujące badania standardowe i pomocnicze (por. Jarmołowicz-Szulc, 2009b): badania płytek cienkich i preparatów w mikroskopie polaryzacyjnym, analiza katodoluminescencyjna (dla rozróżnienia węglanów); analiza fluorescencyjna (nadfiolet lub światło niebieskie), analiza płytek odkrytych w mikroskopie elektronowym. Stosowano metody opisywane szczegółowo w wielu publikacjach (np. Lumb, 1978; Zirkennagel, 1978; Roedder, 1984; Pagel i in., 1986; Turner i in., 1995).

### WYNIKI BADAŃ GEOCHEMICZNYCH MATERII ORGANICZNEJ

Wartości parametrów i wskaźników geochemicznych otrzymanych na podstawie analizy Rock-Eval i analizy izotopowej zamieszczone są w tabelach 1 i 2. Wahają się w następujących granicach: TOC od 0,62 do 7,24% wag., S<sub>1</sub> od 0,07 do 1,40 mg HC/g skały, S<sub>2</sub> od 0,18 do 36,59 mg HC/g skały, PI od 0,04 do 0,52, HI od 27 do 505 mg HC/g TOC, T<sub>max</sub> od 395 do 473°C.

Ekstremalne wartości odpowiadają na ogół próbce skały z Bandrowa. Pomijając te bardzo odbiegające od

ogółu wartości, uzyskane wyniki mieszczą się w następujących przedziałach (tab. 1, 2): TOC od 0,62 (Rubin) do 8,7% wag. (Dara), S<sub>1</sub> od 0,09 (Rubin) do 0,93 mg HC/g skały (Żubracze), S<sub>2</sub> od 0,18 (Rubin) do 3,64 mg HC/g skały (Polany), PI od 0,18 (Białka) do 0,52 (Żubracze), HI od 27 (CDK) do 287 mg HC/g TOC (Polany), T<sub>max</sub> od 395 (Aksmanice) do 458°C (Dara), pomijając ekstremalny wynik 473°C (Rubin).

Analizy zawartości bituminów (wydajności ekstrakcji) oraz składu grupowego są jednymi z podstawowych analiz geochemicznych. Wartości parametrów i wskaźników geochemicznych obliczonych na ich podstawie wahają się w przybliżeniu w granicach: bituminy od 426 do 7445 ppm, węglowodory nasycone od 6 do 61% wag., węglowodory aromatyczne od 5,5 do 27% wag., żywice od 19 do 44% wag., asfalteny od 5 do 67% wag., stosunek węglowodorów nasyconych do aromatycznych od 0,8 do 4, wskaźnik bitumiczny (wb) od 46 do 178, wskaźnik węglowodorowy (ww) od 16 do 135.

Wartości stosunków izotopowych przedstawione są w tabeli 1. Wynoszą one odpowiednio: węglowodory nasycone od -30,2 do -26,1‰ (różnica 3,9‰), węglowodory aromatyczne od -29,1 do -25,8‰ (różnica 2,9‰), żywice od

Tabela 1

#### Wyniki analizy zawartości i składu grupowego bituminów oraz składu trwałych izotopów węgla

Results of analysis of bitumen group composition and isotopic content of carbon

Lokalizacja	Ekstrakt [ppm]	Fracje [% wag.]				Wskaźniki			Trwale izotopy węgla [%]					
		nas.	aro.	żyw.	asf.	nas./aro.	wb	ww	bit.	nas.	aro.	żyw.	asf.	ker.
Bandrów 1	7445	16	16	44	24	1,0	103	33	-28,9	-30,2	-29,1	-28,9	-27,7	-
Żubracze 1	1991	61	15	19	5	4,0	178	135	-27,6	-27,9	-26,4	-27,5	-27,0	-
Bystre 3	670	18	22	26	33	0,8	71	29	-26,7	-28,7	-25,8	-27,1	-25,9	-
Dara 2	880	42	22	22	14	2,0	46	29	-26,7	-26,2	-26,0	-27,4	-27,9	-
Rubin 2	426	18	22	36	24	0,8	69	28	-26,9	-26,2	-25,9	-27,6	-27,2	-
Białka 1	1584	29	27	20	23	1,1	162	91	-28,1	-29,4	-27,7	-27,6	-27,6	-
Polany 1	1210	21	15	33	30	1,4	95	35	-26,7	-28,0	-27,2	-26,6	-25,7	-
Aksmanice 1	3860	6	5	22	67	1,2	134	16	-27,1	-27,9	-28,8	-27,9	-26,6	-
Suche Rzeki/2940	660	20	28	14	38	0,7	31	15	-24,9	-26,1	-25,8	-26,8	-26,6	-25,6
Bonarówka	820	9	16	26	49	0,6	71	18	-28,7	-27,2	-28,0	-27,7	-26,3	-25,4
CDK 4915008	1590	22	25	22	31	0,9	75	35	-26,6	-26,1	-26,6	-26,3	-25,8	-25,1
Potok Rabski	660	37	23	24	16	1,6	43	26	-26,9	-27,2	-27,1	-27,6	-27,5	-26,2
Potok Jabłonka	640	26	23	22	29	1,1	72	35	-26,8	-26,9	-26,5	-27,7	-26,8	-26,1

bit. – bituminy; nas. – węglowodory nasycone; aro. – węglowodory aromatyczne; żyw. – żywice; asf. – asfalteny; ker. – kerogen; wb – wskaźnik bitumiczny; ww – wskaźnik węglowodorowy

bit. – bitumens; nas. – saturated hydrocarbons; aro. – aromatic hydrocarbons; żyw. – resins; asf. – asphaltenes; ker. – kerogen; wb – bitumen index; ww – hydrocarbon index

Tabela 2

**Wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval w odniesieniu do lokalizacji próbek**  
Results of pyrolytic Rock-Eval analysis in relation to sample location

Nr	Nazwa próbki	Tmax	S1	S2	S3	PI	S2/S3	TOC	HI	OI	Pochodzenie
1	A1 mel	462	0,21	0,89	0,16	0,19	5,56	0,95	94	17	MEL
2	6/05 Mel	461	0,07	0,70	0,61	0,09	1,15	1,37	51	45	MEL
3	Ja2	475	0,88	4,02	0,45	0,18	8,93	3,48	116	13	MEL
4	A3	463	0,23	1,74	0,78	0,12	2,23	4,44	37	17	MEL
5	Me 3	468	0,15	0,73	0,68	0,17	1,07	1,08	68	63	MEL
6	Me 5B	470	0,09	1,14	0,64	0,08	1,78	–	–	–	MEL
7	Me 6	465	0,07	0,98	0,53	0,06	1,85	2,36	48	27	MEL
8	Me 7	469	0,50	3,50	0,15	0,13	23,33	2,43	40	22	MEL
9	Me 9B	465	0,09	1,19	0,40	0,07	2,98	4,43	79	3	MEL
10	Rub. 1	472	1,27	10,57	0,70	0,11	15,1	8,70	121	8	MENIL
11	Rubin 2*	473	0,09	0,18	0,29	0,35	0,62	0,62	29	46	MENIL
12	Bandrów 1	428	0,15	16,50	0,59	0,01	27,97	3,48	474	17	SKO
13	Bandrów 1*	416	1,40	36,59	0,82	0,04	44,62	7,24	505	0	SKO
14	Bystre L-3	460	0,12	1,20	0,45	0,09	2,67	1,35	89	33	K1,ŁB
15	Bystre 3*	451	0,15	0,26	0,08	0,37	3,25	0,94	27	8	K1,ŁB
16	Dara-5	469	0,35	1,54	0,25	0,19	6,16	2,22	69	11	DUK
17	Dara-2*	458	0,62	1,25	0,01	0,33	125,00	1,92	65	0	DUK
18	PRIS 11a/ 08	474	0,67	3,18	0,42	0,17	7,57	4,66	68	9	DUK
19	PRIS 15a/ 08	465	0,36	1,36	0,26	0,21	5,23	2,52	54	10	DUK
20	Żubracze 2	457	0,60	3,15	0,29	0,16	10,86	2,19	144	13	DUK
21	Żubracze 1*	444	0,93	0,86	0,01	0,52	86,00	1,12	76	0	DUK
22	Białka 2	443	0,21	2,45	0,16	0,08	15,31	0,32	766	50	FLISZ
23	Białka 1	439	0,33	1,49	0,06	0,18	24,83	0,98	152	6	FLISZ
24	Aksmanice -2	399	0,30	3,82	2,12	0,07	1,80	3,25	118	65	BOR-POK
25	Aksmanice -1*	395	0,59	2,66	1,94	0,18	1,37	2,88	92	67	BOR-POK
26	Polany - 2	432	0,08	3,60	0,30	0,02	12,00	2,00	180	15	MAG
27	Polany -1*	430	0,21	3,64	0,19	0,05	19,16	1,27	287	15	MAG
28	Niedzica 2	455	0,10	0,84	0,63	0,10	1,34	0,69	122	91	FLISZ
29	Bonarówka	448	0,39	0,56	0,03	0,41	18,06	1,16	48	3	WĘGL
30	CDK	447	0,41	0,57	0,23	0,42	2,48	2,12	27	11	ŚLĄ
31	Potok Rabski	457	0,20	0,68	0,38	0,23	1,79	1,54	44	25	
32	Potok Jablonka	444	0,21	0,61	0,49	0,26	1,24	0,89	69	55	

TOC – całkowita zawartość węgla organicznego (%), Tmax – temperatura krakingu, przy której powstaje maksymalna ilość węglowodorów (°C), S1 – zawartość wolnych węglowodorów (mg HC/g skały), S2 – szczytkowy potencjał genetyczny (mg HC/ g skały), S3 – zawartość CO<sub>2</sub> (mg CO<sub>2</sub>/g skały), PI – wskaźnik generowania = S1/(S1+S2), HI – wskaźnik wodorowy (mg HC/g TOC), OI – wskaźnik tlenowy (mg CO<sub>2</sub>/g TOC); MEL – melanz, MENIL – menilite, SKO – jednostka skolska, FLISZ – flisz podhalański, WĘGL – jednostka węglowiecka, K1 – kreda dolna, ŁB – Łuska Bystrego, DUK – jednostka dukielska, BOR-POK – jednostka borysławsko-pokucka, MAG – jednostka magurska, ŚLĄ – jednostka śląska; **oznaczenia wykonane przez:** I. Matyasik (INiG, Kraków, nr: 1–10, 12, 14, 16, 20, 22, 24, 26); P. Kosakowskiego – oznaczone gwiazką (AGH, Kraków, nr: 11, 13, 15, 17, 21, 23, 25, 27–31); nr: 18–19 na podstawie Jarmołowicz-Szulc i in. (2010a).

TOC – total organic carbon (%), Tmax – cracking temperature, at which maximum hydrocarbon amount is produced (°C), S1 – free hydrocarbon content (mg HC/g skały), S2 – residual genetic potential (mg HC/ g skały), S3 – CO<sub>2</sub> content (mg CO<sub>2</sub>/g skały), PI – generation index = S1/(S1+S2), HI – hydrogen index (mg HC/g TOC), OI – oxygen index (mg CO<sub>2</sub>/g TOC); MEL – mélange, MENIL – menilites, SKO – Skole unit, FLISZ – Podhale flysch, WĘGL – Węglówka unit, K1 – Lower Cretaceous, ŁB – Bystre Slice, DUK – Dukla unit, BOR-POK – Borislav-Pokuttia unit, MAG – Magura unit, ŚLĄ – Silesian unit; **determinations conducted by:** I. Matyasik (INiG, Kraków, No: 1–10, 12, 14, 16, 20, 22, 24, 26); P. Kosakowski – marked by an asterisk (AGH, Kraków, No: 11, 13, 15, 17, 21, 23, 25, 27–31); No: 18–19 based on Jarmołowicz-Szulc et al. (2010a).

–28,9 do –26,3‰ (różnica 2,6‰), asfalteny od –27,7 do –25,7‰ (różnica 2,0‰), bituminy od –28,9 do –26,7‰ (różnica 2,2‰).

Wartości analiz chromatograficznych węglowodorów prezentują [tabele 3 i 4](#) oraz wybrane chromatogramy ([fig. 3](#)). Zestawiono wyniki zawartości n-alkanów i izoprenoidów

([tab. 3](#)) oraz przedstawiono zawartość i rodzaj węglowodorów oraz biomarkerów aromatycznych ([tab. 4](#)). Ogólne dane geochemiczne dotyczące próbek z badanego regionu przedstawiono w formie zestawienia porównawczego z próbkami ze Słowacji i Ukrainy ([tab. 5](#)).

Tabela 3

## Zawartość procentowa n-alkanów [%]

N-alkane percentage

	Próbka										
	Bystre	Dara 3	Dara 4	Niedzica	Poręba	Bonarówka	CDK	R100	Suche Rzeki	VLS1a	PRIS11a
n-C12	–	0,00	–	–	–	–	0,05	0,01	–	–	0,10
n-C13	0,01	0,27	0,29	0,01	–	–	0,05	0,02	–	–	1,22
n-C14	0,21	3,56	3,08	0,10	0,02	–	0,84	0,88	0,17	0,07	3,87
n-C15	1,31	7,77	7,04	0,93	0,02	0,06	3,16	3,82	2,59	0,70	6,18
n-C16	4,28	10,03	9,71	3,10	0,06	0,57	4,56	6,94	7,32	6,35	8,53
n-C17	7,43	11,67	10,68	5,06	1,09	2,13	6,86	8,33	11,72	17,74	9,62
n-C18	8,55	9,78	9,65	5,67	4,20	2,86	5,69	8,20	10,53	16,61	9,93
n-C19	9,50	9,23	8,85	6,52	7,01	3,75	6,42	8,38	10,10	62,63	9,64
n-C20	9,24	8,35	8,00	6,74	8,61	4,13	6,23	7,79	9,02	4,67	8,68
n-C21	8,55	7,16	6,97	7,08	9,12	4,86	6,67	7,71	7,87	3,87	7,66
n-C22	7,84	6,10	5,98	7,07	9,22	4,35	6,23	6,53	6,75	2,84	6,44
n-C23	7,07	5,22	5,14	7,31	9,05	5,94	6,82	6,40	6,00	3,36	5,58
n-C24	6,37	4,45	4,54	7,03	8,42	5,35	5,91	5,82	5,05	2,85	4,77
n-C25	5,38	3,53	3,67	6,83	7,44	8,49	6,33	4,93	4,39	3,75	3,83
n-C26	4,94	2,92	3,24	6,35	6,71	6,58	5,17	4,44	3,97	3,68	3,09
n-C27	4,08	2,40	2,66	6,60	5,90	8,76	5,32	3,68	3,23	3,68	2,56
n-C28	3,24	1,70	1,94	5,22	4,88	5,03	4,09	2,98	2,39	3,89	18,95
n-C29	2,72	1,40	1,75	5,41	4,09	9,33	4,90	3,82	2,20	0,48	1,60
n-C30	2,29	1,13	1,52	3,71	3,82	5,53	3,50	2,32	1,77	3,65	1,22
n-C31	1,87	0,85	1,27	3,45	2,77	5,96	3,58	1,66	1,42	3,18	1,01
n-C32	1,30	0,65	0,94	1,93	2,07	5,09	2,39	2,41	1,01	2,59	0,74
n-C33	0,96	0,49	0,79	1,63	1,48	4,25	1,95	0,91	0,76	2,68	0,57
n-C34	0,68	0,33	0,64	0,73	1,11	1,15	0,85	0,51	0,48	1,57	0,36
n-C35	0,56	0,29	0,47	0,55	0,88	1,72	0,76	0,47	0,38	1,17	0,30
n-C36	0,54	0,24	0,38	0,33	0,67	0,75	0,39	0,20	0,29	0,00	0,22
n-C37	0,40	0,18	0,32	0,27	0,57	1,31	0,41	0,49	0,22	0,00	0,19
n-C38	0,32	0,15	0,23	0,19	0,48	0,69	0,38	0,15	0,17	0,00	0,11
n-C39	0,23	0,09	0,14	0,11	0,30	1,13	0,24	0,19	0,12	0,00	0,06
n-C40	0,14	0,06	0,09	0,06	0,00	0,23	0,24	0,00	0,05	0,00	0,05

Tabela 4

**Wyniki analizy ilościowej biomarkerów aromatycznych – zawartość w mg/kg**  
 Quantitative analytical results of aromatic biomarkers – content in mg/kg

	1,1-bi-fenyl	dibenzo-furan	(DBT) dibenzotiofen	(Ph) fenantren	3-metylo-fenantren	2-metylo-fenantren	9-metylo-fenantren	1-metylo-fenantren	Fluoranten	Piren	Chryzen	
Jony trybu SIM	154	168	184	178	192	192	192	192	202	202	228	
Czas retencji [min]	11,3–11,5	12,5–12,9	16–16,8	17,1–17,5	19,2–19,6	19,3–19,8	19,7–20,2	19,8–20,3	23,1–23,6	24,5–24,9	34,8–35,4	
Nazwa próbki	Bystre 1/08	0,2	< 0,1	17	584	396	488	426	321	33	95	182
	Dara 3/09	3	< 0,1	23	1345	1152	1529	830	748	20	227	331
	Dara 4/09	1	0,1	13	781	669	886	549	514	11	148	191
	Niedzica 1/09	0,2	< 0,1	54	654	349	419	530	460	31	79	129
	Poręba 1/09	0,1	< 0,1	1	40	53	77	30	26	5	21	37
	VLS 1a	4	15	16	1970	447	759	203	141	710	715	6655
	PRIS 11a	28	125	10	546	585	798	413	398	15	128	344
	PRIS 15a	28	94	4	390	353	475	309	295	9	86	198
	Bonarówka	<0,1	<0,1	2	30	10	10	35	17	32	62	15
	CDK	2	12	18	466	138	152	185	208	34	85	57
	R/100	38	479	602	6254	2714	3164	3978	3203	202	581	757
Suche Rzeki	1	43	38	1050	279	359	204	180	208	127	82	

Tabela 5

**Ogólne dane geochemiczne i parametry obliczone na podstawie dystrybucji węglowodorów aromatycznych**  
 General geochemical data and parameters calculated based on distribution of aromatic hydrocarbons

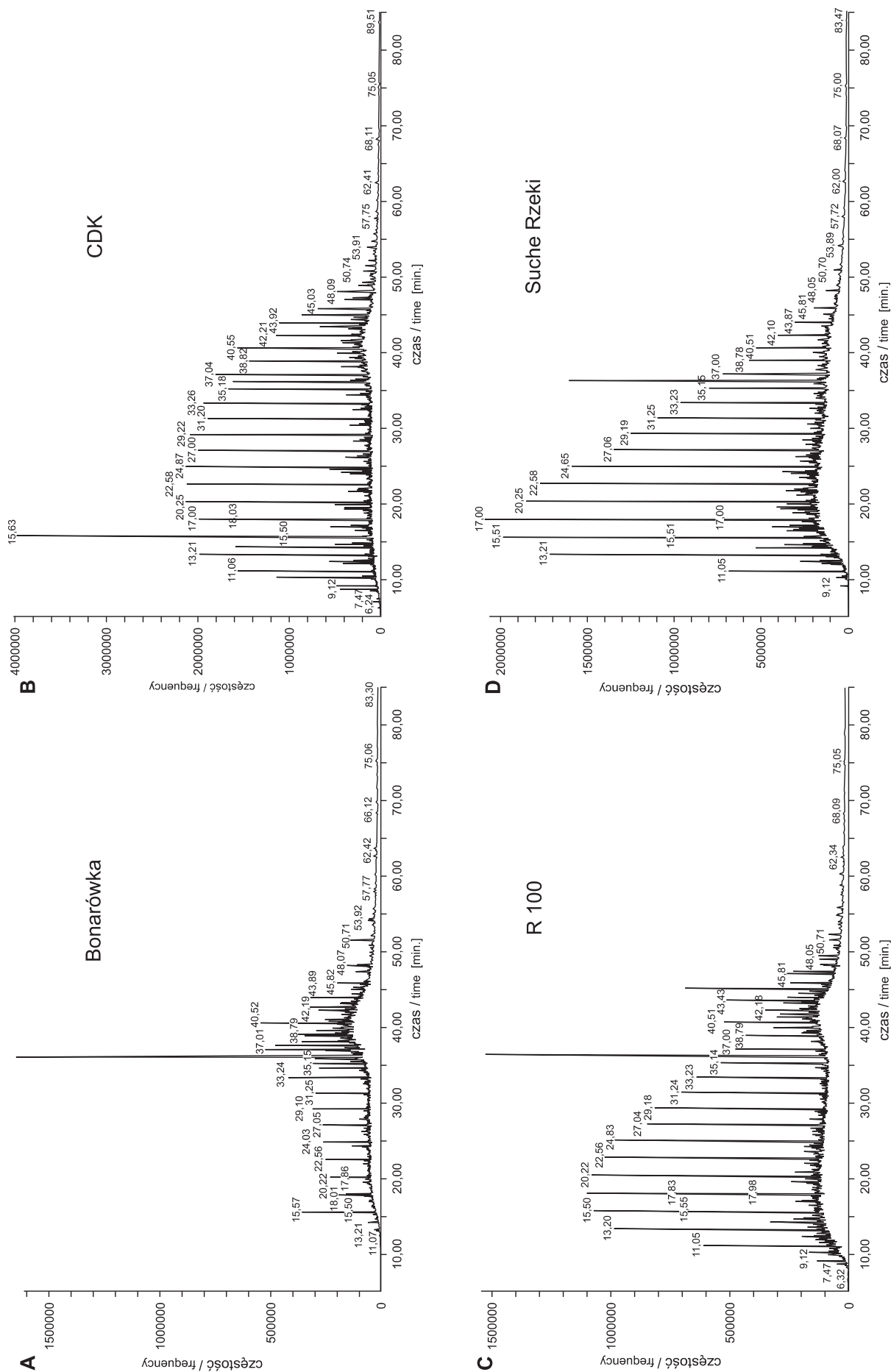
Próbka	TOC [%]	CPI(d/k)	CPI(25–31)	Pr/Ph	Pr/nC17	Ph/nC18	DBT/Ph	MPI1	Rc [%]
Bystre 1/08	1,05	0,47	1,01	1,22	0,22	0,16	0,03	1,00	1,00
Dara 3/09	3,36	0,78	1,21	18,1	2,26	0,17	0,02	1,37	1,22
Dara 4/09	2,42	0,45	1,12	9,50	0,62	0,07	0,07	1,52	1,31
VLS 1a	n.d.	0,31	1,05	0,50	0,48	1,03	0,01	1,08	1,05
PRIS 11a	4,66	0,22	1,05	0,86	0,25	0,28	0,02	0,75	0,85
PRIS 15a	2,52	0,22	1,06	0,92	0,28	0,33	0,01	1,25	1,15
Niedzica 1	0,55	1,03	1,14	3,27	1,63	0,45	0,08	0,70	0,82
Poręba 1/09	0,52	1,72	0,99	0,30	0,22	0,19	0,03	2,03	1,62
Bonarówka	0,72	3,35	1,50	13,36	3,83	0,21	0,07	0,37	0,62
CDK	0,99	0,78	1,21	18,1	2,26	0,17	0,04	0,51	0,71
R 100	2,97	0,45	1,12	9,50	0,62	0,07	0,10	0,66	0,80
Suche Rzeki	1,21	0,31	1,03	6,36	0,34	0,06	0,04	0,67	0,80

DBT – dibenzotiofen; Ph – fenantren, MP – metylofenantreny

MPI1 =  $1,5 \times (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (\text{Ph} + 1\text{-MP} + 9\text{-MP})$  (Radke, Welte, 1983)

Rc =  $0,4 + 0,6 \times \text{MPI1}$

CPI(25–31) – Carbon Preference Index:  $(C_{25} + C_{27} + C_{29}) + (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / 2(C_{26} + C_{28} + C_{30})$



**Fig. 3. Rozkład n-alkanów w wybranych próbkach**

Distribution of n-alkanes in selected samples

## WYNIKI ANALIZY MINERAŁÓW I SKAŁ

Opróbowania dokonano w obrębie poszczególnych warstw kilku jednostek karpackich (fig. 1) i w strefie melanżu w okolicy Jabłonek i Rabego w Bieszczadach oraz Poręby Wielkiej w części zachodniej obszaru (fig. 2).

Badane skały to głównie piaskowce i utwory ilaste (tabl. I, II). Piaskowce odpowiadają arenitom kwarcowym. Są to skały o teksturze od bezładnej (np. Zawadka Rymanowska – tabl. II, fig. 1, 2) do kierunkowej (Jabłonica 4). Składniki detrytyczne to: kwarc mono- i polikrystaliczny, pojedyncze okruchy skaleni, litoklasty (okruchy skał osadowych, niekiedy magmowych i metamorficznych). Spoiwo stanowią: węglany (czasami grubokrystaliczne, gniazdowe), substancja ilasta, drobnokrystaliczna krzemionka. Skały ilaste (np. Suche Rzeki – tabl. II, fig. 3, 4; Bonarówka – tabl. II, fig. 5, 6) to iłowce/ mułowce, których głównymi składnikami są illit, kalcyt, kwarc oraz tlenki i wodorotlenki żelaza. Przemazy tlenkowe i wodorotlenkowe podkreślają kierunkową teksturę skał, podobnie, jak w niektórych przypadkach blaszki łyśczyków. W skałach występuje substancja bitumiczna.

Zarówno piaskowce, jak i iłowce są często przecięte żyłkami chalcedonowymi, miejscami przechodzącymi w kwarc, kwarcowymi i węglanowymi. W niektórych partiach

już makroskopowo widoczne są wyraźne rogowce. W obrazie mikroskopowym są one zbudowane głównie z chalcedonu i autigenicznego kwarcu, niekiedy ze smugami wodorotlenków żelaza i partiami miejscami żelazisto-wapnistymi, co podkreśla ich kierunkową teksturę (np. Jabłonica 7) – od nieznacznie warstwowej do wyraźnie pasiastej (Jabłonica 8).

Zaobserwowano także skały wulkanogeniczne przypominające tufity.

W strefach melanżu tektonicznego regionu Jabłonek, Rabego i Kalnicy w blokach (pozycja „*block-in-matrix*”) występują piaskowce i wapienie o szarej lub beżowej barwie, poprzecinane żyłkami węglanowymi. Są to następujące rodzaje skał: wapienie mikrosparytowe z domieszką mułku kwarcowego i ciemnymi przemazami tlenkowymi; arenity kwarcowe o spoiwie węglanowym, w których często współwystępują gniazdowe skupienia grubokrystalicznego sparum kalcytowego; arenity kwarcowe o spoiwie węglanowo-ilastym lub kwarcowo-ilasto-węglanowym. Ponadto zaobserwowano drobnoziarnistą skałę ilasto-węglanową z żyłkami i gniazdami kwarcowo-węglanowo-bitumicznymi i przeławieniami żelazisto-ilastymi.

Tekstura opisanych skał jest na ogół bezładna, czasami kierunkowa. Niekiedy kierunkowość piaskowców jest podkreślona przez wygięte blaszki miki.

## DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ ANALITYCZNYCH

Procentowa zawartość całkowitego węgla organicznego (TOC) jest powszechnie stosowanym parametrem opisującym zawartość węgla organicznego występującego zarówno w próbkach skał osadowych, jak i minerałów, bituminów oraz węgla (Tissot, Welte, 1984).

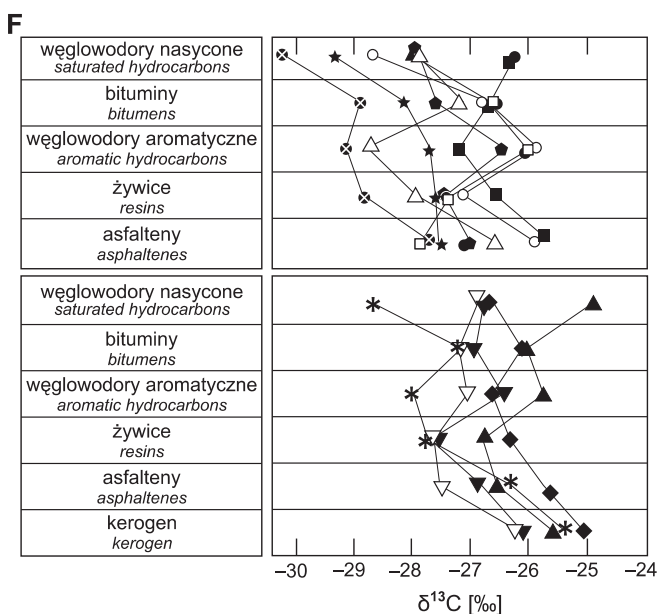
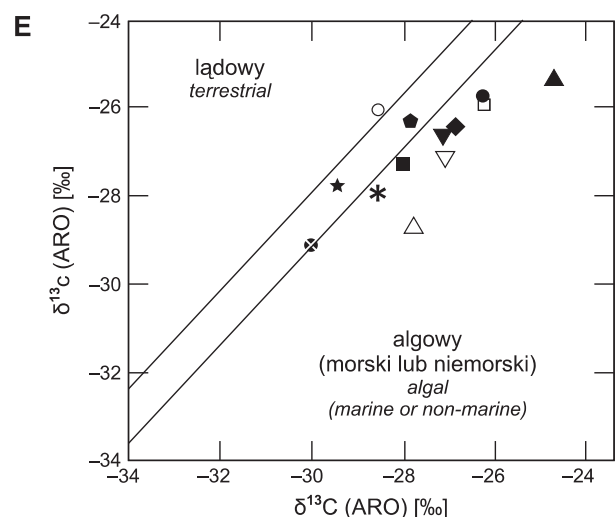
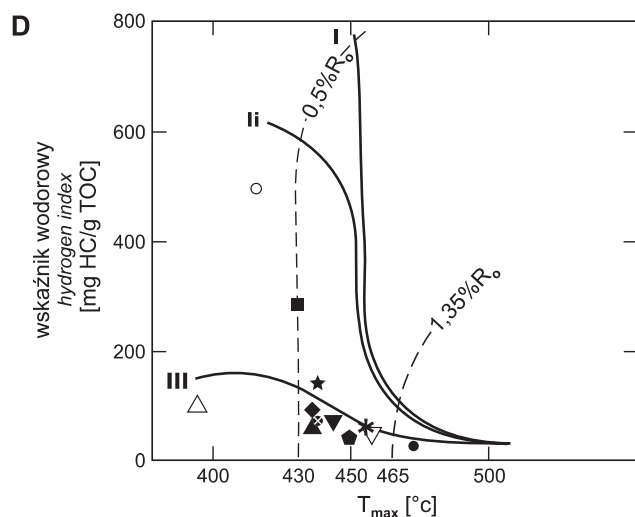
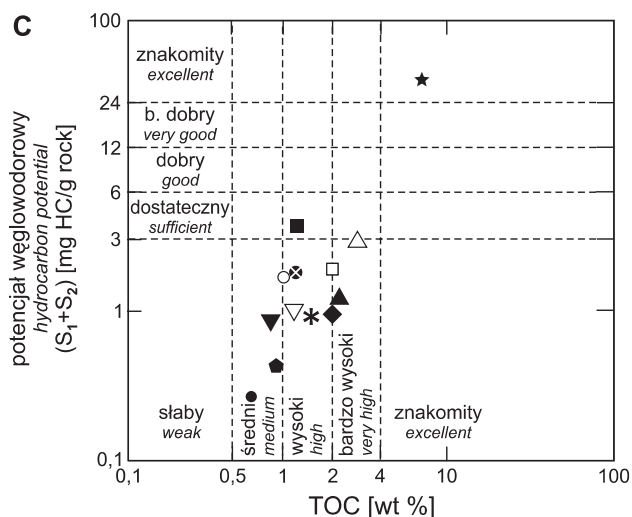
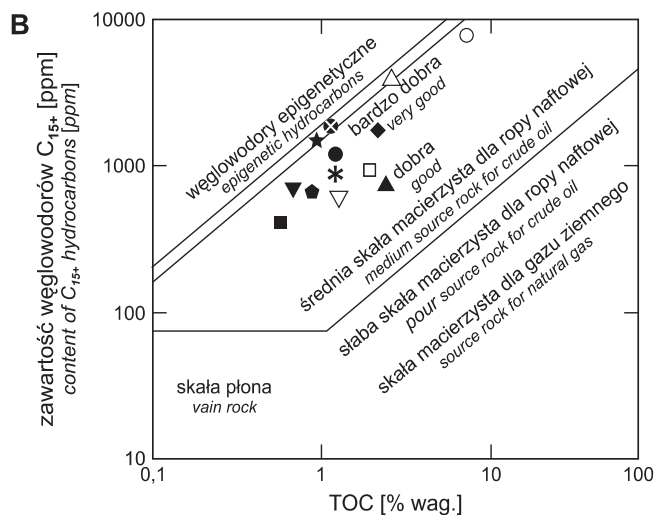
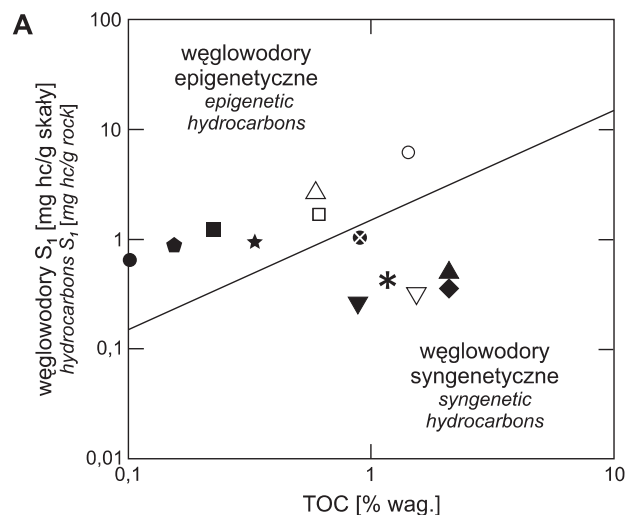
Badane osady charakteryzują się zmienną, ale generalnie wysoką zawartością zawartością węgla organicznego. Zawartość TOC we wszystkich analizowanych próbkach wynosi powyżej 0,5% TOC, a dla połowy przekracza 1% wag (tab. 2, fig. 4). Można zaobserwować korelację pomiędzy zawartością TOC a węglowodorami  $S_1$  i  $S_2$  obecnymi w próbce. Wyższymi zawartościami węgla organicznego towarzyszą wyższe zawartości węglowodorów, nawet przy wysokim stopniu przeobrażenia (tab. 2). Korelacja całkowitej zawartości węgla organicznego TOC i zawartości wolnych węglowodorów  $S_1$  sugeruje, że analizowane próbki skalne zawierają węglowodory epigenetyczne i syngenetyczne (fig. 4, A). Podobne wyniki daje korelacja TOC z zawartością ekstrahowalnych węglowodorów w skale, sugerująca bardziej obecność węglowodorów syngenetycznych z tendencją do epigenetycznych. Można zaobserwować pewną niejednoznaczność interpretacyjną parametrów i wskaźników geochemicznych, co najprawdopodobniej jest wynikiem wygenerowania węglowodorów przez poziomy macierzyste oraz jednoczesnego zatrzymania ich w szczelinach. Obraz ten jest charakterystyczny dla utworów fliszowych.

Związki tlenowe, opisywane wielkością  $S_3$ , występują w minimalnej ilości, znacznie poniżej 1 mg  $CO_2/g$  skały, a jedy-

nie w próbce Aksmanice 1 (jednostka borysławsko-pokucka) jest ich prawie dwukrotnie więcej (tab. 2). Znaczącą przewagę związków wodorowych nad związkami tlenowymi oddaje stosunek  $S_2/S_3$  osiągający w pojedynczym przypadku nawet 125 (Dara). Znaczące zawartości węglowodorów w stosunku do TOC wskazują na co najmniej dobry potencjał węglowodorowy ropotwórczy (fig. 4B, C).

Na podstawie wyników badań pirolitycznych Rock-Eval można ocenić typ kerogenu rozproszonego w badanych utworach. Stopień dojrzałości określono na podstawie wyników temperatury  $T_{max}$  (tab. 2, fig. 4D). Jej wartości wskazują na cały zakres dojrzałości termicznej kerogenu, od fazy niedojrzałej ( $T_{max}$  poniżej 430°C;  $R_r$  poniżej 0,5%) do pełnego przedziału fazy „okna ropnego” (430°C <  $T_{max}$  < 465°C; 0,5% <  $R_r$  < 1,35%). W pojedynczym przypadku (Rubin 2) obserwuje się dojrzałość odpowiadającą wysokotemperaturowym procesom termogenicznym, w fazie wczesnej „okna gazowego” ( $T_{max}$  > 465°C;  $R_r$  > 1,35%). Lokalizacja tej próbki jest bliska strefy melanżu tektonicznego, a wysokie warunki termometryczne świadczą o podgrzaniu przy tej strefie.

W analizowanych próbkach obecne są dwa typy kerogenu – ropotwórczy typu II obecny w próbkach z Bandrowa 1, Białki 1 i Polan 1 oraz gazotwórczy kerogen III typu obecny w próbkach z Aksmanic 1, Bystrego 1, Dary 4 i CDK. Wyniki korelacji wskaźnika wodorowego i zawartości węglowodorów TOC wskazują, że w próbkach z Żubracza 1 i Dary 2 może być obecny mieszany kerogen II i III typu.



- Rubin 2
- Dara 2
- ◆ Bystre 3
- ★ Białka 1
- Bandrów 1
- ⊗ Żubracze 1
- Polany 1
- △ Aksmanice 1
- ▲ Suche Rzeki IG 1
- \* Bonarówka
- ◆ CDK 4915008
- ▽ Potok Rabski
- ▼ Potok Jabłonka

**Fig. 4. Rozkład i interpretacja wyników badań geochemicznych dla węglowodorów**

**A.** Identyfikacja węglowodorów napływowych na podstawie korelacji zawartości węglowodorów ( $S_1$ ) i całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC). Przebieg granic według Smith (1994). **B.** Diagram potencjalnej macierzystości utworów fliszowych Karpat zewnętrznych na podstawie korelacji węglowodorów  $C_{15+}$  i całkowitej zawartości węgla organicznego. Klasyfikacja według Hunt (1996) i Leenheer (1984). **C.** Ocena potencjału węglowodorowego analizowanych próbek skalnych z utworów fliszowych Karpat zewnętrznych. Klasyfikacja według Peters, Cassa (2002). **D.** Korelacja pomiędzy wskaźnikiem węglowodorowym (HI) a temperaturą  $T_{max}$ . Krzywe przeobrażenia poszczególnych typów kerogenu i zakresy dojrzałości termicznej według Espitalié i in. (1985). **E.** Charakterystyka genetyczna materii organicznej w oparciu o skład trwałych izotopów węgla w węglowodorach nasyconych i aromatycznych. Pola genetyczne według Sofer (1984). **F.** Skład trwałych izotopów węgla w bituminach i ich poszczególnych frakcjach

#### Distribution and interpretation of geochemical data for hydrocarbons

**A.** Identification of hydrocarbons based on correlation of hydrocarbon content ( $S_1$ ) and total organic carbon (TOC). Limits after Smith (1994). **B.** Diagram of potential maturity of flysch deposits of the Outer Carpathians based on correlation of  $C_{15+}$  hydrocarbons and TOC. Classification after Hunt (1996) and Leenheer (1984). **C.** Evaluation of hydrocarbon potential of analyzed rocks from the flysch deposits of the Outer Carpathians. Classification after Peters, Cassa (2002). **D.** Correlation between hydrogen index (HI) and temperature  $T_{max}$ . Alteration curves of different types of kerogen and intervals of thermal maturity after Espitalié *et al.* (1985). **E.** Genetical characteristic of organic matter based on isotopic composition of carbon in saturated and aromatic hydrocarbons. Genetic fields after Sofer (1984). **F.** Carbon stable isotopic composition in bitumens and their fractions

←

Tym samym można stwierdzić, że próbki jednostki skolskiej, magurskiej i fliszu karpackiego wykazują obecność kerogenu II, podczas gdy te z jednostek borysławsko-pokuckiej, centralnej depresji karpackiej i łuski Bystrego zawierają kerogen typu III (por. Kotarba i in., 2007).

Wykonane badania składu trwałych izotopów węgla w bituminach i ich poszczególnych frakcjach wskazały na przeważający algowy (morski lub niemorski) charakter genetyczny materii organicznej (fig. 4E). Analiza izotopowa wykazała także, że materiał organiczny w powyższym materiale badawczym charakteryzuje się również znaczną różnorodnością w składzie izotopowym zarówno w poszczególnych składnikach frakcyjnych bituminu, jak i w samym ekstrakcie bitumicznym (tab. 1, fig. 4F). Jest ona niejednokrotnie większa niż w porównywalnych próbkach badanych przez Kotarbę i inych (2007).

Z rozkładu przestrzennego wyników badań izotopowych (fig. 5) wynika, że najniższe wartości wykazują próbki położone skrajnie na zachodzie, północy i północnym-wschodzie obszaru badań. W części centralnej analizowanego obszaru zawartość izotopów węgla w bituminach jest prawie homogeniczna i oscyluje pomiędzy  $-26$  a  $-27\%$ .

We wszystkich badanych próbkach, dominuje frakcja alifatyczna, co jest cechą charakterystyczną karpackich węglowodorów (Kotarba i in., 2007). Skład frakcyjny bituminów jest stosunkowo jednorodny, co może stanowić przesłankę co do jednakowego źródła materii organicznej. Wskazuje to na mocno alifatyczny, parafinowy charakter bituminów.

Zawartości  $n$ -alkanów w poszczególnych przykładowych próbkach są przedstawione w tabeli (tab. 3, fig. 3). Jak można zaobserwować, dystrybucja  $n$ -alkanów w badanych skałach osadowych jest zróżnicowana. Parametry obliczone na podstawie zawartości biomarkerów prostych i aromatycznych wykazują zmienności (tab. 4).

Współczynnik CPI<sub>(25-31)</sub> wynosi powyżej 1 dla większości próbek (tab. 4), co może być wskaźnikiem wpływu komponentów terygenicznym materii organicznej (np. Peters i in., 2005) i zazębia się wartościami z wynikami prezentowanymi przez Kotarbę i inych (2007).

Stosunek węglowodorów długołańcuchowych do krótkołańcuchowych (CPI<sub>d/k</sub>) zmienia się natomiast od 0,18 (Dara) do 1,72 (Poręba). Zdecydowanie od tej zmienności odbiega próbka Bonarówka (CPI<sub>d/k</sub> równe 3,35), podobnie jak i w przypadku bardzo wysokiego CPI<sub>(25-31)</sub> w stosunku do generalnej zmienności od 0,99 (Poręba) do 1,14 (Niedzica 1/09).

Badane próbki można podzielić następująco (tab. 3):

1. Grupa próbek charakteryzująca się dominacją  $n$ -alkanów krótkołańcuchowych w przedziale od  $C_{14}$ – $C_{21}$  oraz niewielkim udziałem  $n$ -alkanów długołańcuchowych z przedziału  $C_{25}$ – $C_{31}$ . W próbkach Bonarówka i CDK pristan dominuje nad fitanem, a stężenia tych izoprenoidów są niższe od sąsiadujących z nimi  $n$ -alkanów  $C_{17}$  i  $C_{18}$ . Do grupy tej można również zaliczyć próbki skał: P111SK i P151SK, które charakteryzują się niemal identyczną dystrybucją  $n$ -alkanów i izoprenoidów, z wyraźną przewagą  $n$ -alkanów krótkołańcuchowych.
2. Grupa próbek bituminów charakteryzująca się równomiernym rozkładem  $n$ -alkanów długołańcuchowych w przedziale  $C_{25}$ – $C_{27}$  i krótkołańcuchowych w przedziale od  $C_{14}$ – $C_{21}$  (np. Niedzica). Dodatkowo próbki bituminów charakteryzują się wysokim stężeniem izoprenoidów tj. pristanu i fitanu. Dla wszystkich próbek bituminów, pristan ponad dwukrotnie dominuje nad fitanem.
3. Próbki Poręba/09 i Bystre stanowią wyjątki, których maksimum przypada na  $C_{19}$ – $C_{24}$  i które zawierają  $n$ -alkany długołańcuchowe od  $C_{25}$ – $C_{28}$ .

Rozkład izoprenoidów jest bardzo zróżnicowany. Stosunek pristan–fitan zmienia się od 18,01 (CDK) poprzez 13,36 (Bonarówka) do 6,36 (Suche Rzeki). Przewaga pristanu nad fitanem jest tu więc znacząca. Natomiast w pozostałych próbkach, stosunek pristan–fitan zbliża się swą wartością do jedności, co oznacza porównywalne zawartości obu tych związków (Dara-Prislop, Bystre, Niedzica, Poręba).

Stosunek pristanu do alkanu  $n$ - $C_{17}$  oraz fitanu do  $n$ - $C_{18}$  jest zdecydowanie mniej zróżnicowany (tab. 4). Jedyne w Bonarówce, CDK i Niedzicy Pr/ $n$ - $C_{17}$  osiąga wartości powyżej 1, a w przypadku Ph/ $n$ - $C_{18}$  jedynie VLS1 (Słowacja)



Fig. 5. Skład izotopowy węgla w bituminach (wartości  $\delta^{13}\text{C}$  w promilach)

Isotopic content of carbon in bitumens (values of  $\delta^{13}\text{C}$  in permille)

stanowi wyraźne maksimum, zdecydowanie odbiegające od ogólnego trendu wartości w przedziale od 0,07 (Suche Rzeki IG 1) do 0,45 (Niedzica).

Badając dalej współzależność pomiędzy stosunkami izoprenoidów i *n*-alkanów (Ph/*n*-C<sub>18</sub> a Pr/*n*-C<sub>17</sub>), a więc przeprowadzając genetyczną charakterystykę bituminów w zależności od tej relacji, można zauważyć, że na podstawie wykresu według Obermajera i innych (1999) większość próbek skupia się w polu II kerogenu – niskiej biodegradacji a wysokiej dojrzałości.

Można też zaproponować inną interpretację uzyskanych wyników popartą przez zbliżoną dystrybucję izoprenoidów (stosunek pristan/fitan) części próbek. Są to wtórne zmiany dystrybucji *n*-alkanów w stałych bituminach, wynikające z ewaporacji (odparowania) lekkich węglowodorów, być może pod wpływem czynników termicznych, co w rezultacie spowodowało koncentrację wyskokonasyconych *n*-alkanów oraz wyższe stężenie pristanu i fitanu. Proces taki nie zachodził w skałach zbiornikowych, w których koncentrowała się ropa naftowa (Marynowski, inf. ustna), ale jest całkiem prawdopodobny w świetle wysokich wyników temperaturowych uzyskiwanych na podstawie badań inkluzji

fluidalnych (np. Jarłołowicz-Szulc, Dudok, 2005; Jarłołowicz-Szulc i in., 2010a).

Dystrybucja *n*-alkanów i izoprenoidów dla próbek bituminów jest zmienna i wyraźnie mocno uzależniona od stopnia biodegradacji (fig. 3). Na przykład próbka Niedzica charakteryzuje się niewielkim stopniem biodegradacji. Jedynie krótkołańcuchowe *n*-alkany są częściowo zbiodegradowane (usunięte).

Z uwagi na biodegradację parametry Pr/*n*-C<sub>17</sub> i Ph/*n*-C<sub>18</sub> charakteryzują się nieco odmiennymi wartościami w wymienionych próbkach, natomiast o ile pozostałe wskaźniki są niemal identyczne, może to stanowić mocną przesłankę wskazującą na macierzysty charakter próbek. Z drugiej strony całkowicie odmienny rozkład dystrybucji *n*-alkanów i bardzo niskie zawartości TOC wykluczają macierzysty charakter skały.

Prawdopodobnie wyjściowa materia organiczna badanych skał i bituminów miała mieszany, lądowo-morski charakter.

Główną grupą węglowodorów aromatycznych występujących w bituminach i skałach otaczających są fenantreny oraz jego metylowe i dimetylowe pochodne (tab. 4). Ponad-

to, większość z wymienionych próbek zawiera duże stężenia chryzenu, trifenyleny oraz ich metylowych, dimetylowych i trimetylowych pochodnych. Niektóre bituminy (np. Dara 3/09, Dara 4/09i, L3Bi) zawierają piren. Co interesujące, w próbkach tych występują małe koncentracje innych 5-aromatycznych WWA, takich jak fluoranteny. Nie stwierdzono natomiast perylenu.

Związki siarki z grupy metyldibenzotiofenów występują w stosunkowo małych stężeniach, co powoduje, że dla badanych próbek nie można obliczyć parametru MDR i przeliczyć go na Rcs. W części próbek bituminów omawianych w pracy Jarmołowicz-Szulc i innych (2010a) w pobliskim rejonie np. Wołosatego i Mszany Dolnej stwierdzono cykloheksylobenzen oraz jego metylowe i dimetylowe pochodne. Ponadto występują tam inne pochodne cykloheksyloflouren. Są to związki, tworzące się w stosunkowo wysokich temperaturach (rzędu 200–300°C), a ich obecność jest stosunkowo rzadko spotykana w sedymentacyjnej materii organicznej (Marynowski w: Jarmołowicz-Szulc i in., 2010a).

Jak wskazują wyniki badań zestawione w tabeli 5, bazujące na dystrybucji węglowodorów aromatycznych, charakteryzujące poziom dojrzałości termicznej badanych osadów oraz ich cechy geochemiczne, wszystkie próbki zawierają bardzo mało (lub nie zawierają wcale) aromatycznych związków siarki. Wyrazem tego są bardzo niskie wartości stosunku DBT/Ph (dibenzotiofen do fenantren; tab. 5) z wyjątkiem R100 (nieco wyższe wartości wykazują też próbki z Niedzicy, Bonarówka i Dara 4). Częściowo, związki siarki mogły ulec rozkładowi bakteryjnemu, na co wskazuje przewaga metyldibenzotiofenów nad dibenzotiofenem, tym niemniej ich całkowita zawartość musiała być również niska przed biodegradacją próbek.

Odnosząc wartości parametru DBT/Ph do stosunku biomarkerów pristanfitan zauważa się wyraźne zróżnicowanie

próbek na dwie grupy. Jedna obejmuje pole strefy 3 – „łupków morskich” według Hudgesa i innych (1995). Natomiast próbki Bonarówka, CDK, R100 i Suche Rzeki tworzą drugą grupę, również o niskim DBT/Ph, ale znacznie rozciągniętą z racji zróżnicowanego stosunku Pr/Ph.

Uzyskane wartości parametru MPI<sub>1</sub> oscylują pomiędzy 0,37 (Bonarówka) a 2,03 (Poręba) i wskazują na wysoką dojrzałość termiczną badanego materiału (tab. 5) Natomiast wartości parametru Rc (traktowanego jako przeliczona wartość refleksyjności wityrynytu) dla części badanych próbek bituminów są wyższe niż 1% (Bystre, Dara-Prislop, Poręba 1, VLS1a), a poniżej tej wartości – w przedziale 0,62–0,85% znajdują się próbki: Bonarówka, CDK, R100, Suche Rzeki, Niedzica, stanowiąc odpowiednik próbki L3Bi (Ukraina, Jarmołowicz-Szulc i in., 2010a). Również analizowane skały oraz inkluzje w kalcytach i kwarcach charakteryzują się wysokimi wartościami parametru Rc (por. Jarmołowicz-Szulc i in., 2010a). Większość próbek uzyskuje wartości w przedziale 0,9–1,45%, a wyjątek stanowi próbka kwarców ze Starej Lubowni (Słowacja), dla której Rc równa się 0,73%.

Wartość refleksyjności wityrynytu (Rc) wykazuje duże zróżnicowanie – od 0,62 do 1,31. Wyniki uzyskane na podstawie dystrybucji metylofenantrenów (DBT/Ph – tab. 5) zmieniają się od 0,01 do 0,1. Ponadto metyldibenzotiofeny nie występują w badanych próbkach, a w części z nich możliwe, że są obecne w małych ilościach.

Dla porównania w stosunku do wartości próbek skał i bituminów analizować można próbki ropy naftowej (Jarmołowicz-Szulc i in., 2010a), które charakteryzują się zbliżonymi wartościami parametrów MPI<sub>1</sub>, wynoszącymi odpowiednio od 0,54 do 0,9. Dla takich wartości wymienionych parametrów, wartości Rc mieszczą się w przedziale 0,72 do 0,99% a wartości Rcs od 0,73 do 0,92%.

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania mogą mieć istotne znaczenie dla procesu odtworzenia charakteru systemu naftowego Karpat zewnętrznych. Najczęściej na tym obszarze rolę skał kolektorowych pełnią głównie masywne piaskowce warstw istebniańskich, piaskowce ciężkowickie oraz różne poziomy piaskowcowe w obrębie warstw menilitowych jak np. piaskowce kliwskie, magdaleńskie czy cergowskie. Skałą kolektorową sporadycznie są też piaskowce warstw krośnieńskich. W wielu przypadkach (np. stare kopalnie w okolicach Gorlic) trudno o jednoznaczne zdefiniowanie skał kolektorowych – możliwe jest że proces napełniania jest ciągły i trwa.

Najczęściej rolę skał uszczelniających w Karpatach pełnią różne poziomy łupkowe, np. poziomy tzw. łupków pstrych bądź też warstwy hieroglify, menilitowe lub łupkowe poziomy łupków krośnieńskich. Ostatnie badania (Jankowski 2007, 2008) wskazują, że istotne znaczenie mogą mieć też kompleksy chaotyczne o różnej genezie.

Duże znaczenie mają też kartograficznie wyróżnialne na tym obszarze strefy nasunięć i ścięć tektonicznych (Jankowski, 2008). Charakteryzują je skały uskokowe o typie melanżu tektonicznego. W obręb stref melanżu wciągnięte są różnorodnie przyuskokowe skały pochodzące z deformowanych elementów tektonicznych. Strefy melanżu mają bogatą mineralizację, m.in. występują w nich tzw. diamenty marmarskie, czy też powszechnie stwierdzana jest tzw. martwa ropa. Mineralizacja pokazuje, że strefy te stanowią otwarty bądź zamknięty system geochemiczny i stanowią mogą drogę migracji fluidów. Jednak w wielu przypadkach silne roztarcie melanżu, aż do frakcji tzw. mączki tektonicznej powoduje, że mogą one także pełnić rolę skały uszczelniającej. Strefy melanżu tektonicznych w zasadniczy sposób wpływają zatem na drogi migracji ropy.

Zbadano skały o charakterze ciemnych łupków, a obszar przeprowadzonych badań częściowo zajął się z rejonem

prac przeprowadzonych przez Kotarbę i innych (2007) w obrębie polskich fragmentów jednostek skolskiej, borysławsko-pokuckiej, śląskiej i dukielskiej. Niektóre uzyskane wyniki można więc odnieść do rezultatów badań tych autorów, jak też do wyników geochemiczno-petrograficzno-mineralogicznych z Ukrainy i Słowacji prezentowanych przez Jankowskiego i Jarmołowicz-Szulc (2009) oraz Jarmołowicz-Szulc i in. (2010a, b).

Mineralizacja żyłowa w badanym rejonie karpackim występuje w granicach Polski w okolicy Cisnej/Kalnicy, Jabłonek i Rabego, oraz w okolicy Mszany Dolnej. Na Słowacji zaobserwowano ją w rejonie Prislop-Dara. Jest to mineralizacja węglanowo-kwarcowa oraz wyraźne nagromadzenia substancji bitumicznej. Te ostatnie, z wyjątkiem jednej soczewki w rejonie Jabłonek (o bardzo wysokim TOC), zbliżone są charakterem do nagromadzeń zarówno w jednostkach śląskiej i dukielskiej (por. Dudok, Jarmołowicz-Szulc, 2000; Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2005; Kotarba i in., 2005), jak i melanżu tektonicznym (Jankowski, Jarmołowicz-Szulc, 2009; Jarmołowicz-Szulc, 2009a, b).

Charakterystyczną cechą skał dla rejonu bieszczadzkiego, a zarazem innych obszarów, jest występowanie mineralizacji węglanowo-kwarcowej i substancji bitumicznej w formie żyłek, kawern i gniazd (Świerczewska i in., 1999, 2000; Dudok, Jarmołowicz-Szulc, 2000; Naumko i in., 2009). Wzajem-

na ich relacja jest często widoczna już w skali makroskopowej i doskonale uwidacznia się w skali mikroskopowej wraz ze zróżnicowaniem chemicznym. Można powiedzieć, że w obrębie dolomitu wypełnienie kalcytowe (kalcyt I) jest wcześniejsze niż substancja bitumiczna i automorficzny kwarc (typu diament marmaroski). Jednocześnie małe żyłki pokazują występowanie krystalicznego kwarcu, krystalizującego przed białym kalcytem. Substancja bitumiczna (różnie określana w literaturze, np. asfaltyt – Karwowski, Dorda, 1982; antraksolit – Dudok i in., 2002; pirobitumin – Marynowski w: Jarmołowicz-Szulc i in., 2010a) na ogół zajmuje centralną partię żyłek. Niekiedy wyraźnie otula ziarna kwarcu, niekiedy wypełnia bardzo cienkie żyłki. Kwarc krystalizuje jako drobne osobniki na ściankach żyłek lub tworzy wyraźne automorficzne kryształy (kwarc typu diamenty marmaroskie) w obrębie wypełnień bitumicznych i/lub węglanowych.

Substancja bitumiczna wypełnia przestrzenie między ziarnami kalcytu, tworzy „wtrącenia”, lub w centralnej części żyłek otula luźne kryształy kwarcu. Badania geochemiczne substancji organicznej w kilku próbkach wykazują wysokie wartości współczynnika wodorowego w stosunku do  $(H/C)_{at}$ . Wartości  $R_o$  mieszczą się w polu pomiędzy 0,5, a 1,35% (Jankowski, Jarmołowicz-Szulc, 2009), co jest bliskie przeliczeniom wykonanym przez I. Matyasik (Matyasik i in., 2010).

## WNIOSKI

Pochodzenie materiału badawczego z różnych miejsc i wydzieleni litostratygraficznych, pozwala na konkluzje dotyczące przestrzennego rozkładu typu genetycznego materii organicznej, typu kerogenu oraz zawartości izotopów trwałych węgla, co było zamierzeniem prac badawczych.

Obliczone w niniejszej pracy wartości parametrów bazujących na dystrybucji węglowodorów aromatycznych oraz niektóre stwierdzone w próbkach związki z tej grupy pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków ogólnych:

1. Analizowane próbki reperowe bituminów różnią się między sobą poziomem przeobrażenia termicznego, co wskazuje na ich niejednorodną genezę.

2. Można przyjąć, że bituminy, wypełniające kawerny i rozproszone w skałach powstały wskutek odparowania lekkich frakcji rop naftowych. Zastanawiający jest przy tym ich znacznie wyższy w stosunku do ropy stopień dojrzałości. Jednoczesna obecność takich związków jak cykloheksylobenzen i jego metylowe i dimetylowe pochodne (Alexander i in., 1994) oraz cykloheksylofluoren mogłyby sugerować, że zamknięte w pułapkach niewielkie nagromadzenia ropy naftowej poddawane były oddziaływaniu stosunkowo wysokich temperatur w utleniających warunkach (np. McCollom i in., 1999; Kidena i in., 2000). Spowodowało to przede wszystkim, odparowanie lekkich frakcji, co z kolei przyczyniło się do przejścia bituminów w stały stan skupienia. Jak wynika z porównań z karpackimi próbkami

ropy naftowej, cykloheksylobenzen czy cykloheksylofluoren są również obecne, lecz ich koncentracje są tam dużo niższe. Toteż oddziaływanie termiczne mogło być związane z migracją roztworów hydrotermalnych, które odpowiadają również za wypełnienie szczelin kalcytem i kwarcem (Jarmołowicz-Szulc i in., 2010a), ale główną przyczyną podkoncentrowania związków rzadko obserwowanych w materii organicznej mogło być odparowanie najlżejszych frakcji.

3. Najwyższe zawartości węgla organicznego charakteryzują skały jednostki skolskiej, co odpowiada trendowi uśrednionych wyników dla regionu polsko-ukraińskiego omawianemu przez Kotarbę i innych (2007), przy wyraźnym zróżnicowaniu wskaźnika wodorowego – bardzo wysokim w jednostce skolskiej i zdecydowanie niższym w dukielskiej. Umiarkowane wartości charakteryzują strefę melanżu i jednostkę borysławsko-pokucką. Odnosząc te wyniki do oznaczeń Kotarby i innych (2007), można powiedzieć, że mieszczą się one w szerszym przedziale prezentowanym łącznie dla tej jednostki w Polsce i na Ukrainie.

4. Kerogen odpowiada typowi mieszanemu od II do II/III.

5. Dojrzałość termiczna kerogenu rośnie od fazy niedojrzałej (jednostka borysławsko-pokucka i jednostka skolska) do dojrzałej (pełnego „okna ropnego” w jednostce śląskiej, dukielskiej i jednostce węglowieckiej) aż po fazę wczesnego „okna gazowego” (strefa melanżu i jej sąsiedztwo).

6. Potencjalna macierzystość zbadanych utworów jest bardzo dobra w przypadku facji anoksycznych jednostki dukielskiej, centralnej depresji karpackiej i jednostki skolskiej. Pozostałe oscylują w kierunku dobrej skały macierzystej.

7. W odróżnieniu od bituminów, próbki ropy karpackiej mają dość jednorodny charakter i tylko nieznacznie różnią się między sobą.

8. Badania geochemiczne stanowią istotne uzupełnienie badań sedymentologicznych – wskazują m.in. na

znaczna płytkowodność warstw menilitowych, przynajmniej w brzeżnych jednostkach Karpat.

9. Badania wskazują ponadto na istotną rolę stref melanzu w procesie tworzenia systemu naftowego.

10. Proces silnej mineralizacji węglanami, bituminami i kwarcem stref melanzu – głęboko zakorzenionych stref tektonicznych, jak w przypadku rejonu Bieszczadów, może mieć także genetyczny związek z mineralizacją wód (wody mineralne rejonu Baligrodu).

## LITERATURA

- ALEXANDER R., BAKER R.W., KAGI R.I., WARTON B., 1994 — Cyclohexylbenzenes in crude oils. *Chem. Geol.*, **113**: 103–115.
- BESSEREAU G., ROURE F., KOTARBA A., KUŚMIEREK J., STRZETELSKI W., 1996 — Structure and hydrocarbon habitat of the Polish Carpathians. *W: Peri-tethys Memoir 2: Structure and prospects. Alpine basins and forelands* (red. P.A. Ziegler, F. Horvath). *Mémoires du Muséum National d'Histoire Naturelle*, **170**: 343–373.
- BURRUSS R.C., 1991 — Practical aspects of fluorescence microscopy of petroleum inclusions. *W: Luminescence microscopy, spectroscopy: qualitative and quantitative applications* (red. C.E. Barker, O. Kopp). *SEPM Short Course*, **25**: 1–7.
- BODNAR R.J., 1990 — Petroleum migration in the Miocene Monterey Formation, California, USA: constraints from fluid inclusion studies. *Mineral. Mag.*, **54**: 295–304.
- CURTIS J.B., KOTARBA M.J., LEWAN M.D., WIĘCŁAW D., 2004 — Oil/source rock correlations in the Polish Flysch Carpathians and mesozoic basement and organic facies of the oligocene Menilite Shales: insights from hydrobus pyrolysis experiments. *Org. Geochem.*, **35**: 1573–1596.
- DUDOK I.V., 1991 — Mineralogical–geochemical peculiarities of vein fillings in flysch deposits in the Ukrainian Carpathians (in reference to oil-gas bearing ability), Lvov [mat. niepubl. – po ukraińsku, abstrakt angielski].
- DUDOK I.V., KALYUZHNYJ V.A., VOZNIAK D.K., 1997 — The particularities of phase composition and the problems of systematics of the hydrocarbon fluid inclusions in “Marmarosh diamonds” of the Ukrainian Carpathians. XIV European Current Research on Fluid Inclusions Meeting Abstracts: 96–97. Nancy.
- DUDOK I.V., KOTARBA M., JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2002 — Employment of pyrolytic methods in geochemical studies of organic matter of the vein formation in the flysch of the Carpathian Mts. *Geologia i geokhimia goriuczich kopolin*, **1**: 76–87.
- DUDOK I.V., JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2000 — Hydrocarbon inclusions in vein quartz (the “Marmarosh diamonds”) from the Krosno and Dukla zones of the Ukrainian Carpathians. *Geol. Quart.*, **44**: 415–423.
- DZIADZIO P., MATYASIK I., 2006 — Reconstruction of petroleum systems based on integrated geochemical and geological investigations: selected examples from the Middle Outer Carpathians in Poland. *W: The Carpathians and their foreland: Geology and hydrocarbon resources* (red. J. Golonka, F.J. Picha). *Am. Assoc. Pet. Geol. Mem.*, **84**: 377–378.
- ESPITALIE J., DEROO G., MARQUIS F., 1985 — La pyrolyse Rock Eval et ses applications. *Revue IFP*: **40–41**: 563–579, 755–784.
- GOLONKA, J., PICHA, F.J., (red.), 2006 — The Carpathians and their foreland: Geology and hydrocarbon resources. *Am. Assoc. Pet. Geol. Mem.*, **84**.
- GUCIK S., PAUL Z., ŚLĄCZKA A., ŻYTKO K., 1980 — Mapa geologiczna Polski w skali 1:200 000, arkusz Przemysł–Kalników. Mapa bez utworów czwartorzędowych, wyd. B. Inst. Geol., Warszawa.
- HAVEN H.L., LAFARGUE E., KOTARBA M., 1993 — Oil/oil and oil/source rock correlations in the Carpathian Foredeep and Overthrust, south-east Poland. *Org. Geochem.*, **20**: 935–959.
- HUGHES W.B., HOLBA A.G., DZOU L.I.P., 1995 — The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**: 3581–3598.
- HUNT J.M., 1996 — Petroleum geochemistry and geology. W.H. Freeman and Company, New York.
- HURAI V., KIHLE J., KOTULOVA J., MARKO F., ŚWIERCZEWSKA A., 2002 — Origin of methane in quartz crystals from the Tertiary accretionary wedge and fore-arc basin of the Western Carpathians. *Appl. Geochem.*, **17**: 1259–1271.
- JANKOWSKI, L., 2007 — Kompleksy chaotyczne regionu gorlickiego, Polskie Karpaty Zewnętrzne. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **426**: 27–52.
- JANKOWSKI L., 2008 — Kompleksy chaotyczne Karpat Polskich. Przewodnik sesji terenowej: 26–88. Kraków–Polańczyk. Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- JANKOWSKI L., JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2009 — Particular tectonic zones (the mélange zones) as potential and significant paths for fluid migration and mineral formation. *Miner. Rev.*, **59**, 2: 42–55.
- JANKOWSKI L., KOPCIOWSKI R., RYŁKO W., DANYCH V., TSARNENKO P., JANOČKO J., JACKO S. (red.) 2004 — Geological map of the Outer Carpathians: borderlands of Poland, Ukraine and Slovakia. 1:200 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- JANKOWSKI L., KOPCIOWSKI R., RYŁKO W. (red.), 2007 — Geological map of the Outer Carpathians: boreland of Ukraine and Romania. 1:200 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- JANOČKO J., PERESZLÉNYI M., VASS D., BEZÁK V., KOHÚT M., POLÁK M., MELLO J., JACKO Jr., S., JACKO S., 2006 — Geology and hydrocarbon resource of Inter Western Carpathians, Slovakia and Poland. *W: The Carpathians and their foreland: Geology and hydrocarbon resources* (red. J. Golonka, F.J. Picha). *AAPG Mem.*, **84**: 429–463.

- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2009 — Recent contribution to mineralogical and geochemical studies in the Carpathians. *Mineral. Rev.*, **59**, 2: 42–55.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., DUDOK I.V., 2005 — Migration of palaeofluids in the contact zone between the Dukla and Silesian units, Western Carpathians – evidence from fluid inclusions and stable isotopes in quartz and calcite. *Geol. Quart.*, **49**: 291–304.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2009 — Mineralogical and geochemical approach to fissure fillings in selected Carpathian units. XX ECROFI. Fluid and melt inclusions: using bubbles to decode the Earth. 21–27 September, Granada. Programme and Abstracts: 119–120.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., KARWOWSKI Ł., MARYNOWSKI L., 2010a — Fluid circulation and formation of minerals and bitumens in the sedimentary rocks of the Outer Carpathians - based on studies on the quartz-calcite-organic matter association. *Mar. Pet. Geol.* [w druku].
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., MATYASIK I., JANKOWSKI L., 2010b — Kontynuacja badań materii organicznej i minerałów w Karpatach – wyniki z obszaru pogranicza polsko-ukraińskiego. Geopetrol 2010. *Pr. Nauk. INiG*, **170**: 689–694.
- JUREWICZ E., KOZŁOWSKI A., 2003 — Formation conditions of quartz mineralization in the mylonitic zones and on the slickenside fault planes in the High Tatra granitoids. *Arch. Mineral.*, **54**: 65–75.
- KALYUZHNYI V.A., SACHNO B.E., 1998 — Prospects for prognostics of the useful materials on the base of typomorphic features of the hydrocarbon and carbon dioxide fluid inclusions. *Geochimia i Geologia Goriuchykh Kopalyn*, **3**: 133–147.
- KARWOWSKI Ł., DORDA J., 1986 — Środowisko minerałotwórcze „diamentów marmarowskich”. *Min. Pol.*, **17**: 3–12.
- KIDENA K., BANDO N., KOUCHI M., MURATA S., NOMURA M., 2000 — Methyl group migration during heat treatment of coal in the presence of polycyclic aromatic compounds. *Fuel*, **79**: 317–322.
- KOLTUN Y.V., 1992 — Organic matter in oligocene Menilite formation rocks of the Ukrainian Carpathians: palaeoenvironment and geochemical evolution. *Org. Geochem.*, **18**: 423–430.
- KOLTUN Y.V., ESPALITIÉ J., KOTARBA M., ROURE F., ELLOUZ N., KOSAKOWSKI P., 1998 — Petroleum generation in the Ukrainian external Carpathians and the adjacent foreland. *J. Pet. Geol.*, **21**: 265–288.
- KOTARBA M., SZAFRAN S., 1985 — Zastosowanie analizatorów Rock-Eval i Oil Show w poszukiwaniach naftowych. *Nafta*, **41**: 81–88.
- KOTARBA M., KOLTUN Y.V., 2006 — Origin and habitat of hydrocarbons of the Polish and Ukrainian part of the Carpathian Province. *W: The Carpathians and their foreland: Geology and hydrocarbon resources* (red. J. Golonka, F.J. Picha). *AAPG Mem.*, **84**: 395–443.
- KOTARBA M., WIĘCŁAW D., KOLTUN Y.V., LEWAN M.D., MARYNOWSKI L., DUDOK I.V., 2005 — Organic geochemical study and genetic correlations between source rocks and hydrocarbons from surface seeps and from deep accumulations in the Starunia area, fore-Carpathian region, Ukraine. *W: Polsko-ukraińskie badania geologiczne (2004–2005) w Staruni – obszar odkrycia nosorożca włochatego* (red. M.J. Kotarba). Państw. Inst. Geol., Warszawa–Kraków: 125–145.
- KOTARBA M., WIĘCŁAW D., KOLTUN Y.V., MARYNOWSKI L., KUŚMIEREK J., DUDOK I.V., 2007 — Organic geochemical study and genetic correlation of natural gas, oil and Menilite source rocks in the area between San and Stryi rivers (Polish and Ukrainian Carpathians). *Org. Geochem.*, **38**: 1431–1456.
- KOTLARCZYK, J., LEŚNIAK T., 1990 — Dolna część formacji menilitowej z poziomem diatomitów z Furomy w jednostce skolskiej Karpat. Wyd. AGH, Kraków.
- KOZŁOWSKI A., METZ P., MŁYNARCZYK M., 1996 — Crystallization conditions of Marmarosh diamonds from the Carpathian flysch, as indicated by fluid inclusion studies. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, 9–12 September, Kiel. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft – Nachtrag von Kurzreferaten.
- KÖSTER J., KOTARBA M., LAFARGUE E., KOSAKOWSKI P., 1998 — Source rock habitat and hydrocarbon potential of Oligocene Menilite Formation (Flysch Carpathians, Southeast Poland): an organic geochemical and isotope approach. *W: Advances in Organic Geochemistry* (red. B. Horsfield i in.). *Org. Geochem.*, **29**: 543–558.
- KRUGE 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. *Org. Geochem.*, **24**: 897–912.
- LANGFORD F.F., BLANC-VALLERON M.M., 1990 — Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. *AAPG Bull.*, **74**: 799–804.
- LEENHEER M.J., 1984 — Mississippian Bakken and equivalent formations as source rocks in the Western Canadian Basin. *Org. Geochem.*, **6**: 521–532.
- LUMB D.M., 1978 — Organic luminescence. *W: Luminescence spectroscopy* (red. D.M. Lumb): 93–148. Acad. Press, New York.
- MALATA T., 1996 — Analysis of standard lithostratigraphic nomenclature and proposal of division of Skole unit in the Polish flysch Carpathians. *Geol. Quart.*, **40**: 543–554.
- MATYASIK I., JARMOŁOWICZ-SZULC K., JANKOWSKI L., 2010 — Analiza charakteru materii organicznej w rejonie przygranicznym Karpat Zachodnich i Wschodnich. Geopetrol 2010. *Pr. Nauk. INiG*, **17**: 675–680.
- MCCOLLOM T.M., SIMONEIT B.R.T., SHOCK E.L., 1999 — Hydrolytic pyrolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and implications for the origin of PAH in hydrothermal petroleum. *Energy Fuels*, **13**: 401–410.
- NAUMKO I., BONDAR R., SVOREN YO., SAKHNO B., NECHPURENKO O., 2009 — Peculiarities of the gas phase of the metamorphic-metasomatic mineralogenesis fluids in the rock-ore complexes of the Marmarosh massif north-western part (from data of fluid inclusion researches). *Mineral. Rev.*, **59**, 1: 84–94 [po ukraińsku, angielski abstrakt].
- OBERMAJER M., FOWLER M.G., SNOWDON L.R., 1999 — Depositional environment and oil generation in Ordovician source rocks from southwestern Ontario, Canada: organic geochemistry and petrological approach. *AAPG Bull.*, **83**: 1426–1453.
- O’NEIL J.R., 1979 — Stable isotope geochemistry of rocks and minerals. *W: Lectures in isotope geology* (red. E. Jäger, J.C. Hunziker): 235–263. Springer-Verlag, Berlin.
- OSZCZYPKO N., KRZYWIEC P., POPPADYUK I., PERYT T., 2006 — Carpathian Foredeep Basin (Poland and Ukraine): Its sedimentary, structural and geodynamic evolution. *W: The Carpathians and their foreland: Geology and hydrocarbon resources* (red. J. Golonka, F.J. Picha). *AAPG Mem.*, **84**: 261–318.
- PETERS K.E., 1986 — Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bull.*, **70**: 318–329.
- PETERS K.E., CASSA M.R., 2002 — Applied source rocks geochemistry. *W: The petroleum system – from source to trap* (red. L.B. Magoon, W.G. Dow). *AAPG Mem.*, **60**: 93–121.

- PETERS K.E., WALTERS C.C., MOLDOWAN J.M., 2005 — The biomarker guide. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- PAGEL M., WALGENWITZ F., DUBESSY J., 1986 — Fluid inclusions in oil and gas bearing sedimentary formations. Therm. Model. Sediment. Basins. 1st IFP Explor. Res. Conf. (June 3–7, Carcans): 565–583. Paris.
- RADKE M., WELTE D.H., 1983 — The Methylphenanthrene Index (MPI). A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. *W: Advances in organic geochemistry* (red. M. Bjoroy i in.): 504–512. Wiley and Sons, New York.
- ROEDDER E., 1984 — Fluid inclusions. *Rev. Mineral.*, **12**.
- SMITH J.T., 1994 — Petroleum system logic as an exploration tool in a frontier setting. *W: The petroleum system – from source to trap* (red. L.B. Magoon, W.G. Dow). *AAPG Mem.*, **60**: 25–49.
- SOFER Z., 1984 — Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration. *AAPG Bull.*, **68**: 31–49.
- ŚLAŹCZKA A., 1980 — Objąsnienia do Mapy geologicznej Polski 1:200 000. Wyd. Geol., Warszawa.
- ŚLAŹCZKA A., ŹYTKO K., 1978 — Mapa geologiczna Polski 1:200 000, ark. Łupków. Wyd. Geol., Warszawa.
- ŚLAŹCZKA A., KRUGLOV S., GOLONKA J., OSZCZYPKO N., POPADYUK I., 2006 — Geology and hydrocarbon resources of the Outer Carpathians, Poland, Slovakia and Ukraine: general geology. *W: The Carpathians and their foreland: geology and hydrocarbon resources* (red. J. Golonka, F.J. Picha). *AAPG Mem.*, **84**: 221–258.
- ŚWIERCZEWSKA A., HURAI V., TOKARSKI A.K., KOPCIOWSKI R., 1999 — Quartz mineralization in the Magura nappe (Poland): a combined microstructural and microthermometry approach. *Geol. Carpat.*, **50**: 174–177.
- ŚWIERCZEWSKA A., TOKARSKI A. K., HURAI V., 2000 — Joints and mineral veins during structural evolution: a case study from the Outer Carpathians (Poland). *Geol. Quart.*, **44**: 333–339.
- TISSOT B.P., WELTE D.H., 1984 — Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York–Tokyo.
- TURNER P., BURLEY S.D., REY D., PROSSER J., 1995 — Burial history of the Penrith Sandstone (Lower Permian) deduced from the combined study of fluid inclusion and paleomagnetic data. *W: Paleomagnetic applications in hydrocarbon exploration and production* (red. P. Turner, A. Turner). *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **98**: 46–78.
- WILCZEK T., MERTA H., 1992 — Wstępne wyniki badań pirolitycznych metody Rock Eval. *Nafta*, **48**: 109–116.
- ZIRKENNAGEL U., 1978 — Cathodoluminescence of quartz and its silica application of sandstone petrology. *Contrib. Sediment.*, **8**.

TABLICA I

**Warstwy menilitowe w różnych jednostkach karpackich**

Menilitic strata in different Carpathian units

Fig. 1. Warstwy menilitowe. Deformacje synsedymantacyjne. Jabłonica  
Menilitic strata. Synsedimentary deformations. Jabłonica

Fig. 2. Jednostka skolska. Slump w warstwach menilitowych. Wojtkowa  
Skole unit. A slump in menilitic strata. Wojtkowa

Fig. 3. Warstwy menilitowe. Dajka. Jednostka skolska. Ukraina  
Menilitic strata. A dyke. Skole unit. Ukraine

Fig. 4. Warstwy menilitowe. Dajka. Krępak  
Menilitic strata. A dyke. Krępak

Fig. 5, 6. Warstwy menilitowe. Dara-Prislop. Słowacja  
Menilitic strata. Dara-Prislop. Slovakia

Fot. L. Jankowski

Phot. L. Jankowski



TABLICA II

Fig. 1, 2. Arenity kwarcowe o teksturze bezładnej, Zawadka Rymanowska. Obraz w świetle przechodzącym  
1 – nikole równoległe, 2 – nikole skrzyżowane

Quartz arenites of unordered structure, Zawadka Rymanowska. Polarized transparent light image  
1 – one nicol, 2 – crossed nicols

Fig. 3, 4. Skały ilaste, Suche Rzeki. Obraz w świetle przechodzącym  
3 – nikole równoległe, 4 – nikole skrzyżowane

Clay rocks, Suche Rzeki. Polarized transparent light image  
3 – one nicol, 4 – crossed nicols

Fig. 5, 6. Skały ilaste, Bonarówka. Obraz w świetle przechodzącym  
5 – nikole równoległe, 6 – nikole skrzyżowane

Clay rocks, Bonarówka. Polarized transparent light image  
5 – one nicol, 6 – crossed nicols

Fot. K. Jarmołowicz-Szulc

Phot. K. Jarmołowicz-Szulc

