

# WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Barbara MASSALSKA

## BADANIA GEOCHEMICZNE MATERII ORGANICZNEJ METODĄ ROCK-EVAL

Przedstawiono tutaj ogólną charakterystykę geochemiczną materii organicznej zawartej w siedmiu wybranych próbkach rdzenia z otworu wiertniczego Goczałkowice IG 1, określoną na podstawie wyników badań metodą pirolityczną Rock-Eval. Udostępnione do badań fragmenty rdzenia pochodzą ze skał kambry dolnego oraz dewonu dolnego i środkowego. Do analizy wyselekcjonowano dwie próbki ciemnoszarych mułowców, pochodzących ze skał dolno-

kambryjskiej formacji z Goczałkowic, oraz pięć próbek czarnych i ciemnoszarych dolomitów należących do dolnodewońskiej formacji dolomitów z Lachowic (Narkiewicz, 2005). W otworze Goczałkowice IG 1 nie przeprowadzono uprzednio badań charakterystyki zawartej w skałach materii organicznej. Uzyskane wyniki analiz metodą Rock-Eval zamieszczono w [tabeli 11](#).

### METODA BADAŃ

Badania wykonano w pracowni geochemii organicznej PIG-PIB przy użyciu analizatora Rock-Eval *Turbo 6* z zastosowaniem podstawowego programu temperaturowego. Do analiz metodą Rock-Eval *Basic/Bulk-Rock* przeznaczoną niewielką naważkę (75–150 mg) drobno zmieloną, zhomogenizowaną próbkę skalną. Przebieg analizy jest dwuetapowy. Podczas pierwszego etapu umieszczona w aparacie próbka jest przenoszona do pieca pirolitycznego, gdzie przez pewien czas przebywa w warunkach atmosfery beztlenowej (He lub N) w stałej temperaturze na poziomie 300°C. Następnie jest stopniowo podgrzewana do tempera-

tury 650°C. W drugim etapie próbka ta jest przenoszona do pieca oksydacyjnego, po czym, w temperaturze stopniowo rosnącej od 300 do 850°C, spalana jest w warunkach sztucznej atmosfery (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>; 80/20). Urządzenie wykorzystuje detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz detektory podczerwieni (IR) do pomiarów typu i ilości gazów uwalnianych z próbki w trakcie przebiegu badania. Szczegółowy opis metody oraz parametrów i wskaźników otrzymywanych przez analizę Rock-Eval przedstawiono w pracy Behara i in. (2001).

### INTERPRETACJA WYNIKÓW

**Potencjał węglowodorowy.** Jednym z podstawowych wskaźników określających zdolność skały do generowania węglowodorów jest jej całkowita zawartość węgla organicznego (TOC). Zawartość TOC przebadanych próbek waha się między 0,06 a 1,80% wag. skały. Pomijając próbkę z głęb. 2518,5 m, otrzymane wartości TOC, zarówno w próbkach mułowców, jak i w próbkach dolomitów, są bardzo niskie i typowe dla skał o niskim potencjale węglowodorowym. Minimalną zawartością węgla organicznego jaką musi odznaczać się skała macierzysta, żeby mogły być z niej generowane węglowodory o znaczeniu ekonomicznym jest 0,5% (Peters, Cassa, 1994; Dembicki, 2017). Za-

wartość TOC powyżej tej wartości granicznej stwierdzono jedynie w próbce dolomitów z głęb. 2518,5 m.

Wskaźnik TOC nie jest jednoznacznym wyznacznikiem potencjału węglowodorowego skały macierzystej. Ważne jest, żeby wartość TOC korelowała się z odpowiednimi wartościami parametrów S1 i S2 (Dembicki, 2009). Wartości parametru S1, określającego zawartość wolnych węglowodorów w badanych skałach, dla próbek z otworu wiertniczego Goczałkowice IG 1 oscylują między 0,01 a 0,13 mgHC/gSkały. Ilość węglowodorów wygenerowanych z kerogenu w wyniku pirolizy określa potencjał generacyjny skały i w trakcie analizy pirolitycznej Rock-Eval

Tabela 11

Zestawienie parametrów i wskaźników analizy Rock-Eval utworów kambru dolnego oraz dewonu dolnego w otworze wiertniczym Goczalkowice IG1

Rock-Eval pyrolysis parameters and indices of Lower Cambrian and Lower Devonian rocks from the Goczalkowice IG1 borehole

| Chronostratygrafia<br>Chronostratigraphy | Litostratygrafia<br>Lithostratigraphy                                   | Głębokość [m]<br>Depth [m] | S1   | S2   | S3   | S2/S3 | T <sub>max</sub> | HI | OI  | PI   | TOC  | PC   | RC   | MinC  |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------|------|------|------|-------|------------------|----|-----|------|------|------|------|-------|
| Dewon dolny<br>Lower Devonian            | formacja<br>dolomitów<br>z Lachowic<br>ogniwo<br>dolomitów<br>z Uszwicy | 2516,30                    | 0,01 | 0,06 | 0,16 | 0,4   | 415              | 23 | 59  | 0,14 | 0,27 | 0,02 | 0,25 | 5,60  |
|                                          |                                                                         | 2518,50                    | 0,13 | 0,30 | 0,24 | 1,3   | 420              | 17 | 13  | 0,30 | 1,8  | 0,04 | 1,76 | 5,94  |
|                                          |                                                                         | 2675,05                    | 0,05 | 0,07 | 0,21 | 0,3   | 380              | 51 | 151 | 0,42 | 0,14 | 0,02 | 0,12 | 10,40 |
|                                          |                                                                         | 2704,20                    | 0,01 | 0,03 | 0,21 | 0,1   | 403              | 12 | 82  | 0,25 | 0,26 | 0,01 | 0,25 | 10,77 |
| Kambryj dolny<br>Lower Cambrian          | formacja<br>z Goczalkowic                                               | 2724,30                    | 0,07 | 0,15 | 0,25 | 0,6   | 326              | 99 | 171 | 0,32 | 0,15 | 0,04 | 0,11 | 0,73  |
|                                          |                                                                         | 2822,70                    | 0,02 | 0,06 | 0,11 | 0,5   | 334              | 98 | 193 | 0,25 | 0,06 | 0,01 | 0,05 | 0,10  |
|                                          |                                                                         | 2969,80                    | 0,02 | 0,09 | 0,24 | 0,4   | 378              | 80 | 211 | 0,18 | 0,11 | 0,02 | 0,09 | 0,10  |

S1 – zawartość wolnych węglowodorów obecnych w próbce skalnej, uwolnionych w trakcie pirolizy w temperaturze 300°C [mgHC/gSkały]

S2 – zawartość węglowodorów powstałych podczas pierwotnego krakingu kerogenu w temperaturze 300–650°C [mgHC/gSkały]

S3 – zawartość CO<sub>2</sub> z destrukcji materii organicznej [mgCO<sub>2</sub>/gSkały]

T<sub>max</sub> – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów w wyniku krakingu kerogenu w trakcie pirolizy [°C]

HI – wskaźnik wodorowy liczony ze wzoru: (S2 · 100) / TOC [mgHC/gTOC]

OI – wskaźnik tlenowy liczony ze wzoru: (S3 · 100) / TOC [mgCO<sub>2</sub>/gTOC]

PI – wskaźnik produktywności liczony ze wzoru: S1 / (S1 + S2)

TOC – całkowita zawartość węgla organicznego liczona ze wzoru: PC + RC [% wag. skały]

PC – zawartość pirolitycznego węgla organicznego [% wag. skały]

RC – zawartość rezidualnego węgla organicznego [% wag. skały]

MinC – zawartość węgla mineralnego [% wag. skały]

S1 – content of free hydrocarbons released during pyrolysis at 300°C [mg HC/g rock]

S2 – content of hydrocarbons released during primary cracking of kerogen at temperature between 300 and 650°C [mg HC/g rock];

S3 – CO<sub>2</sub> content released from organic matter [mg CO<sub>2</sub>/g rock]

T<sub>max</sub> – temperature of maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen during pyrolysis [°C]

HI – hydrogen index calculated from the formula as above [mg HC/g TOC]

OI – oxygen index calculated from the formula as above [mg CO<sub>2</sub>/g TOC]

PI – production index calculated from the formula as above [mg HC/g rock]

TOC – total organic carbon content calculated from the formula as above [wt. %]

PC – residual carbon [wt. %]

RC – pyrolyzable carbon [wt. %]

MinC – mineral carbon [wt. %]

mierzy się ją pod postacią parametru S2. Parametr ten dla badanych próbek przyjmuje wartości pomiędzy 0,03 a 0,30 mgHC/gSkały. Skały o niskim potencjale węglowodorowym cechują się wartościami parametru S1 poniżej 0,5 mgHC/gSkały oraz parametru S2 poniżej 2,5 mgHC/gSkały (wg Dembickiego, 2017). Wartości wszystkich przebadanych próbek mieszczą się poniżej tych wartości granicznych.

W praktyce geochemicznej rutynowo wykorzystywaną metodą oceny potencjału generatywnego skał jest użycie diagramu korelującego wartości parametru S2 z wartościami wskaźnika TOC. Diagram zależności S2 vs. TOC dla omawianych próbek przedstawiono na [figurze 22A](#). Mimo podwyższonej całkowitej zawartości węgla organicznego w próbce z głęb. 2518,5 m plasuje się ona wraz z pozostałymi próbkami w obrębie pola typowego dla skał niemających potencjału węglowodorowego. Zestawione wartości parametrów i wskaźników Rock-Eval oraz umiejscowienie próbek na wykresie zależności S2 vs. TOC wskazuje, że żadna z przebadanych skał nie przejawia cech potencjalnej skały macierzystej.

Wskaźnik MinC reprezentuje procentową zawartość węgla związanego w węglanach i pośrednio wskazuje na niski udział węglanów w próbkach kambru dolnego (MinC = 0,1% wag. skały) oraz na obniżony, względem pozostałych próbek, dewonu dolnego (MinC = 5,6–10,8% wag. skały, a w spągowej próbce ogniwa dolomitów z Uszwicy wynosi 0,73% wag. skały).

**Typ kerogenu.** Kerogen to metastabilny, wysokomolekularny polikondensat związków organicznych, z którego, wraz ze wzrostem głębokości pogrzebania i temperatury, mogą być generowane węglowodory (Killops, Killops, 2005). Na podstawie źródła rozproszonej materii organicznej, środowiska depozycji oraz rodzaju generowanych węglowodórów wyróżnia się cztery główne typy kerogenu (patrz: Killops, Killops, 2005; Dembicki, 2017). Określenie typu kerogenu na podstawie wyników analizy pirolitycznej Rock-Eval odbywa się najczęściej przy pomocy metod graficznych. Zmodyfikowany diagram van Krevelena (HI vs. OI) i wykres zależności HI vs.  $T_{\max}$  to podstawowe wykresy stosowane do oceny rodzaju zachowanej w skale materii organicznej. Ponadto, wyznacznikiem typu kerogenu są też wartości wskaźników wodorowego (HI) i tlenowego (OI) oraz wartość stosunku S2/S3 (Dembicki, 2017). Wskaźniki HI oraz OI stanowią pośredni wyznacznik ilości odpowiednio wodoru i tlenu związanego z materią organiczną (Dembicki, 2009; Behar i in., 2011). Zgodnie z literaturą stężenie 0,5% TOC jest uważane za graniczne, żeby zastosować wskaźniki HI i OI do typowania kerogenu (Dembicki, 2017). W praktyce, przy zachowaniu ostrożności, z powodzeniem można interpretować wskazania HI oraz OI dla próbek o wartości TOC powyżej 0,2% wag. skały.

Próbki z kambru dolnego oraz dwie próbki z dewonu dolnego (głęb. 2724,3 i 2675,05 m), o najniższych wartościach TOC (poniżej 0,2% wag. skały), charakteryzują się niskimi, lecz podwyższonymi względem pozostałych próbek, wartościami wskaźnika HI (51–99 mgHC/gTOC) oraz stosunkowo wysokimi wartościami wskaźnika tlenowego

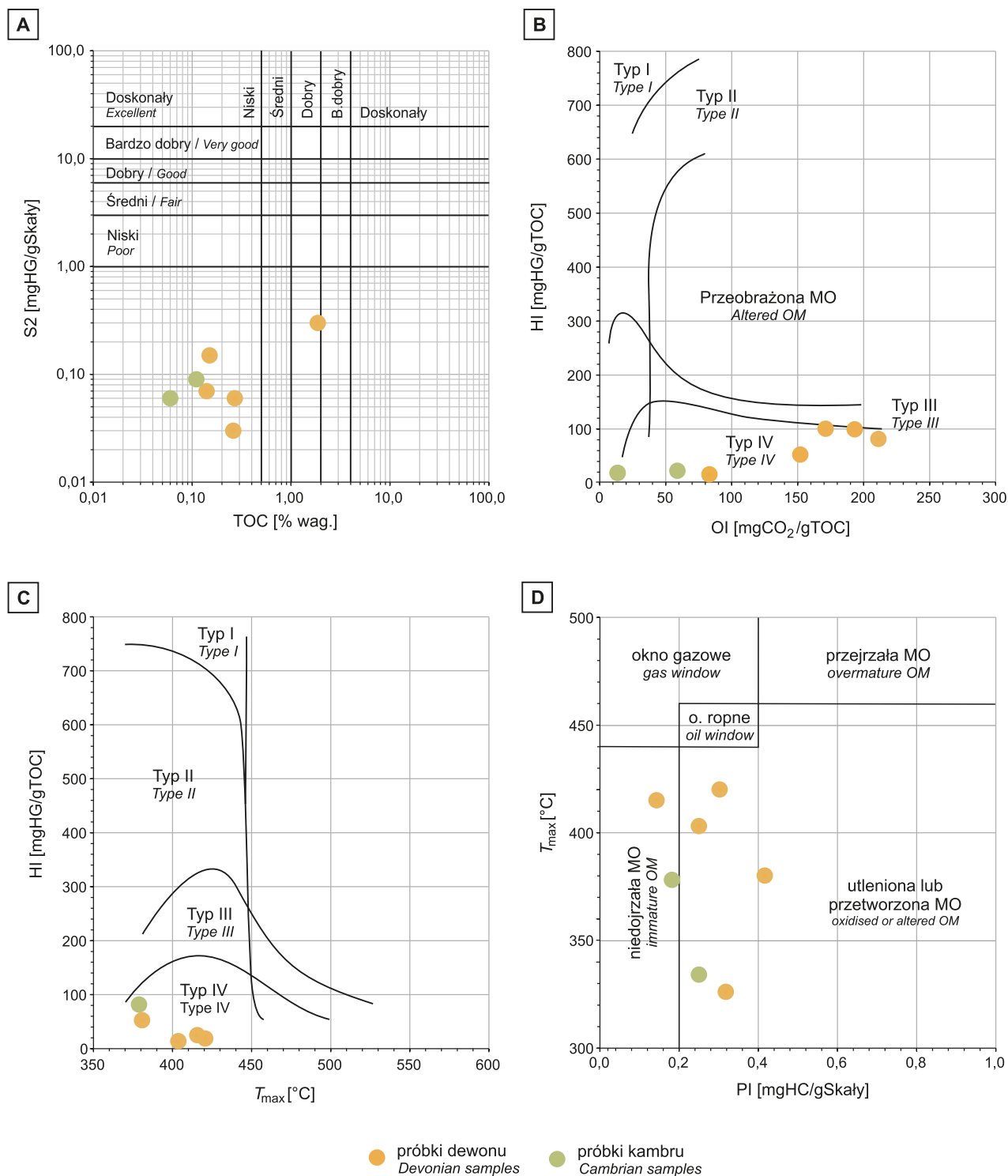
(151–211 mgCO<sub>2</sub>/gTOC). W związku z tym omawiane próbki na diagramie klasyfikacyjnym HI vs. OI ([fig. 22B](#)) są usytuowane w polu wskazującym na zawartość III/IV lub IV typu kerogenu. Niskie wartości parametru  $T_{\max}$  spowodowały, że część wyników nie weszła w obręb diagramu klasyfikacyjnego HI vs.  $T_{\max}$  ([fig. 22C](#)). Pozostałe znajdujące się na diagramie próbki są usytuowane w polu charakterystycznym dla kerogenu typu IV. Wskaźnik S2/S3, będący stosunkiem między ilością węglowodorów wygenerowanych podczas pirolizy a ilością CO<sub>2</sub> związanego z materią organiczną (wg Killopsa, Killops, 2005; Dembickiego, 2017), przyjmuje dla tych próbek wartości poniżej jedności, pozostając w zgodzie ze wskazaniami diagramów klasyfikacyjnych oraz wartościami wskaźników HI oraz OI. Mimo bardzo niskiej zawartości TOC w omawianych próbkach, to prawdopodobnie zawierały one w swoim składzie niewielkie ilości kerogenu typu IV.

Pozostałe próbki dewonu dolnego (głęb. 2704,2 m, 2518,5 i 2516,3 m) przyjmują bardzo niskie wartości HI (12–23 mgHC/gTOC) oraz niskie i średnie wartości OI (13–82 mgCO<sub>2</sub>/gTOC). Stosunek S2/S3 waha się pomiędzy 0,10 a 1,25, przy czym wartość powyżej jedności osiąga jedynie próbka z głęb. 2518,5 m. Na obu przedstawionych diagramach klasyfikacyjnych ([fig. 22B, C](#)) omawiane próbki znajdują się w polu charakterystycznym dla kerogenu typu IV. Wartości uzyskanych wskaźników Rock-Eval jednoznacznie wskazują na obecność kerogenu typu IV również w próbkach dewonu o nieco większej zawartości węgla organicznego.

Niezależnie od zawartości węgla organicznego, wszystkie przebadane próbki z otworu Goczałkowice IG 1 najprawdopodobniej zawierają w swoim składzie, jałowy w kontekście produkcji węglowodorów, kerogen typu IV. Mianem kerogenu typu IV określa się substancję organiczną pochodzącą z różnych środowisk, która uległa silnemu utlenieniu w trakcie depozycji lub została redeponowana w trakcie kolejnych procesów skałotwórczych (Killops, Killops, 2005).

**Dojrzałość termiczna.** Temperatura maksymalnego generowania węglowodorów, mierzona w trakcie analizy pod postacią  $T_{\max}$ , to podstawowy parametr Rock-Eval stosowany do oceny dojrzałości termicznej badanego kerogenu. Parametr ten określa temperaturę, w której doszło do wygenerowania maksymalnej ilości węglowodorów podczas etapu pirolitycznego analizy Rock-Eval (Behar i in., 2001). Wartości parametru  $T_{\max}$  w badanych próbkach są niskie i wahają się między 326 a 420°C, co sugeruje niską dojrzałość termiczną rozproszonej w nich substancji organicznej (wg Dembickiego, 2017).

Indeks produktywności (PI) reprezentuje ilość wygenerowanych węglowodorów względem całkowitego potencjału węglowodorowego skały macierzystej (Behar i in., 2001). Wartość tego parametru wzrasta wraz ze wzrastającym stopniem dojrzałości termicznej kerogenu i w przypadku omawianych danych posłużył on do korelacji z parametrem  $T_{\max}$ . Zarówno parametr  $T_{\max}$ , jak i wskaźnik PI są czułe na rodzaj zawartego w skale kerogenu, ponieważ, w zależności od składu, substancja organiczna ulega de-



**Fig. 22. A. Diagram S2 vs. TOC do oceny potencjału węglowodorowego skał macierzystych. B. Diagram klasyfikacyjny typu kerogenu HI vs. OI. C. Diagram klasyfikacyjny typu kerogenu HI vs. T<sub>max</sub>. D. Diagram T<sub>max</sub> vs. PI do oceny dojrzałości termicznej skał macierzystych – dla wszystkich przebadanych próbek z otworu Goczałkowice IG 1 (za Dembickim, 2017 oraz cytowanymi pracami)**

MO – materia organiczna

**A.** A cross-plot of S2 vs. TOC for hydrocarbon potential assessment. **B.** A cross-plot of HI vs. OI for kerogen typing. **C.** A cross-plot of HI vs. T<sub>max</sub> for kerogen typing. **D.** A cross-plot of T<sub>max</sub> vs. PI for thermal maturity determination of all analysed samples from the Goczałkowice IG 1 borehole (after Dembicki, 2017 and references therein)

OM – organic matter

kompozycji w różnych warunkach temperaturowych (Dembicki, 2009). Diagram zależności  $T_{\max}$  vs. PI (fig. 22D) pokazuje lokalizację większości wyników w obrębie pola odpowiadającego utlenionej lub przetworzonej materii organicznej. Ich umiejscowienie na diagramie jest spójne z klasyfikacją typu zawartego w nich kerogenu. Próbkki kambry z głęb. 2969,8 m oraz dewonu z głęb. 2516,3 m, o wartościach PI poniżej 0,2, plasują się w polu charakterystycznym dla niedojrzałej materii organicznej.

Wskazania diagramu  $T_{\max}$  vs. PI oraz wartości  $T_{\max}$  poniżej 435°C sugerują, że badana materia organiczna nie uległa przeobrażeniu termicznemu ponad etap diagenety (<75°C, wg Killopsa, Killops, 2005). Wyniki te są jednak sprzeczne z modelem historii termicznej i warunków pogrzebienia tego regionu. Analiza zmian zabarwienia konodontów (CAI) wykonana dla otworu Goczałkowice IG 1 na

próbkach z interwału głęb. 1984,5–1985,5 m wskazuje na wysoki stopień przeobrażenia tych skał (Bełka, 1993). Prawdopodobną przyczyną rozbieżności wyników jest nałożenie się kilku cech rozproszonej w próbkach materii organicznej. Podczas pirolizy zawarty w skałach kerogen typu IV jest w stanie wygenerować jedynie niewielkie ilości węglowodorów gazowych. Bardzo niskie zawartości węgla organicznego w badanych próbkach poskutkowały wygenerowaniem znikomych ilości węglowodorów, co przełożyło się na niską intensywność i płaski kształt pików S2. W takich warunkach  $T_{\max}$  może stanowić losową liczbę z przedziału 300–600°C (wg Bielenia, Matyasik, 2018). Biorąc pod uwagę powyższe czynniki, metoda pirolizy Rock-Eval nie pozwala jednoznacznie określić dojrzałości termicznej badanych skał.

## PODSUMOWANIE

Przebadane próbki dolnokambryjskich mułwców (formacji z Goczałkowic) oraz dolnodewońskich węglanów (ogniwa dolomitów z Uswicy) z otworu wiertniczego Goczałkowice IG 1 cechują się brakiem potencjału do generowania zarówno płynnych, jak i gazowych węglowodorów. Rozproszona w nich materia organiczna to utleniony

lub silnie przeobrażony kerogen typu IV. Wskazania niskiej dojrzałości termicznej materii organicznej wyników analizy Rock-Eval są niezgodne z historią termiczną tego regionu, co najprawdopodobniej wynika z rodzaju i ilości kerogenu rozproszonego w badanych skałach.