

WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Sławomir OSZCZEPALSKI

BADANIA PETROLOGICZNE I GEOCHEMICZNE MATERIAŁU ORGANICZNEGO

WSTĘP

Poznanie składu i historii przemian substancji organicznej rozproszonej w spągowych utworach pierwszego cyklotemu cechsztyńskiego w rejonie perykliny Żar oraz na monoklinie przedsudeckiej ma istotne znaczenie przy ocenie stopnia dojrzałości macierzystej materii organicznej i potencjału węglowodorowego oraz dla odtworzenia procesów prowadzących do powstania znajdującej się w tych utworach mineralizacji kruszcowej.

Pierwsze publikacje dotyczące problematyki materii organicznej znajdującej się w kruszczonośnych utworach łupku miedzionośnego pojawiły się we wczesnych latach 70. XX w. i ich celem było poznanie składu i ogólnej charakterystyki zawartych w skałach bituminów (np. Tokarska, 1971). Szczegółowa charakterystyka geochemiczna zachowanych w skałach związków organicznych była przedmiotem wielu kolejnych badań, które pozwoliły na odtworzenie warunków paleośrodowiskowych panujących w zbiorniku (np. Oszczepalski, 1989; Rospondek i in., 1993; Yawanarajah i in., 1993; Kluska i in., 2013). Dominacja amorficznego materiału organicznego, skład biomarkerów, skład izotopowy węgla w bituminach, ich frakcjach i kerogenie oraz parametry analizy metodą Rock-Eval wskazują na autogeniczny materiał pochodzenia morskiego odpowiadający ropotwórczemu kerogenowi II typu z domieszkami kerogenu I i III (Bechtel i in., 2000; Kotarba i in., 2006, 2007; Więclaw i in., 2007).

Łupek miedzionośny posiada wysoki potencjał generowania węglowodorów gdyż zawiera znaczne ilości materii organicznej, głównie kerogenu typu II. Cechuje go na ogół umiarkowana dojrzałość termiczna w zakresie od 0,3 do 1,2% R_o , wskazująca na możliwość generowania węglowodorów w fazie okna ropnego (Nowak, 2003; Kotarba i in., 2006). Wprawdzie materiał organiczny w łupku miedzionośnym uważany jest za jedno z potencjalnych źródeł gazu ziemnego obecnego w strefie kontaktu cechsztynu z czerwonym spągowcem, to jednak z powodu nieznacznej miąższości łupku miedzionośnego (nie przekraczającej zwykle 60 cm), ilości węglowodorów wytworzonych podczas procesów termogenicznych nie mogły być znaczne.

Hipotezy na temat istotnej roli jaką w procesie złożotwórczym odegrała zawarta w łupku miedzionośnym materia organiczna powstały już we wczesnych etapach badań (Harańczyk, 1972; Kucha, 1976), a geneza złóż miedzi i rola materii organicznej w procesach mineralizacyjnych jest przedmiotem dyskusji (np. Speczik, Püttmann, 1987; Püttmann i in., 1991; Sawłowicz, 1993; Bechtel i in., 2000, 2002; Sawłowicz i in., 2000; Oszczepalski i in., 2002; Speczik i in., 2003a, b, 2007;

Więclaw i in., 2007; Kucha, 2014). W podsumowaniu tych badań wskazano (Oszczepalski, 1999; Oszczepalski, Rydzewski, 2007; Oszczepalski i in., 2019), że łupki o cechach skał redukcyjnych charakteryzują się wysoką zawartością C_{org} (2–16%) oraz bituminów (0,1–0,8%), n-alkanów (>1,0 ppm), izoprenoidów (>0,1 ppm) i porfiryn (>0,01 mg/100g skały). Kerogen jest reprezentowany głównie przez materiał amorficzny, liptynit i witynit autogeniczny (pierwotny) o niskiej zdolności refleksyjnej (zwykle w granicach 0,7–0,9% R_o). Cechą charakterystyczną jest obecność alginitu oraz znacznych ilości bituminitu i sapropelowo-mineralnej matriks. W przeciwieństwie do łupków redukcyjnych, łupki wtórnie utlenione posiadają znikomą i silnie zdegradowaną materię organiczną, odznaczającą się podwyższonymi zawartościami węglowodorów aromatycznych, fenantrenu, asfaltenów, macerałów witynitopodobnych i bituminów stałych, a reliktowy witynit autogeniczny cechuje wysoka refleksyjność (0,7–1,3% R_o).

Zastosowanie metody Rock-Eval w rutynowych badaniach materii organicznej pozwoliło na stwierdzenie prawidłowości w regionalnym rozkładzie parametrów i wskaźników Rock-Eval w zależności od rodzaju obecnej w łupku mineralizacji (Püttmann i in., 1991; Bechtel i in., 2000; Oszczepalski i in., 2002; Kotarba i in., 2006; Więclaw i in., 2007; Oszczepalski, Speczik, 2009). Z badań tych wynika, że dla łupków redukcyjnych z mineralizacją miedziowo-srebrową charakterystyczne są znaczne zawartości TOC (zwykle w granicach 0,84–8,93%) i wysokie wartości wskaźnika wodorowego HI (111–336 mg HC/g TOC, przeważnie >150) oraz niskie wartości wskaźnika OI (14–67 mg CO_2 /g TOC, zwykle <20) i T_{max} w zakresie 431–440°C (przeważnie <440°C). Nieco wyższe wartości HI i T_{max} przypadają na próbki redukcyjne z mineralizacją Pb-Zn (Oszczepalski, Speczik, 2009). Natomiast łupki utlenione cechują się zazwyczaj bardzo niskimi wartościami HI (15–291 mg HC/g TOC) oraz wysokimi wartościami OI (12–787 mg CO_2 /g TOC) i T_{max} w granicach 423–463°C (przeważnie >440°C).

MATERIAŁ ORGANICZNY W OTWORZE NOWA ROLA P 9

Materia organiczna w utworach cechsztyńskiego łupku miedzionośnego (T1) i wapienia cechsztyńskiego (Ca1) z otworu Nowa Rola P 9 została zbadana w ubiegłych latach zarówno pod względem petrologicznym (Swadowska, 1995; Speczik i in., 2003a), jak i z wykorzystaniem metod geochemii organicznej (Calikowski, Rzepkowska, 1995) i Rock-Eval

Tabela 17

**Wskaźniki geochemiczne i petrologiczne materiału organicznego dla próbek wapienia cechsztyńskiego (Ca1)
i łupku miedzionośnego (T1) w otworze Nowa Rola P 9 (wg Speczika i in., 2003¹; Merty, 1995²;
Calikowskiego i Rzepkowskiej, 1985³; Swadowskiej, 1995⁴ i Bechtela i in., 2000⁵)**

Organic matter geochemical and petrological indices of Kupferschiefer (T1) samples from the Nowa Rola P 9 borehole (adapted from Speczik *et al.*, 2003¹; Merta, 1995²; Calikowski, Rzepkowska, 1995³; Swadowska, 1995⁴ and Bechtel *et al.*, 2000⁵)

Wskaźniki geochemiczne i petrologiczne Geochemical and petrological indices	Ca1 1385,3 m (pr. 92) ¹ (sample 92)	Ca1 1386,3 m (pr. 101) ² (sample 101)	T1 1386,88 m (pr. 113) ³ (sample 113)	T1 1386,38–1386,88 m (pr. zbiorcza) ⁵ (composite sample)
C _{org} (%)			6,00	3,22
EOM (%)			0,43	
EOM (mg/g C _{org})				71,83
Węglowodory (% EOM)			38	
Węglowodory nasycone (% HC)			44	
Węglowodory aromatyczne (% HC)			56	
Ni-porfiryny (mg/100g skały)			1,30	
Vo-porfiryny (mg/100g skały)			0,67	
n-alkany (% EOM)			2,12	
Izoprenoidy (% EOM)			0,37	
Pr/ph			2,22	1,77
Węglowodory nasycone (% EOM)				24
Węglowodory aromatyczne (% EOM)				26
Heterozwiązki (% EOM)				16
Asfalteny (% EOM)				34
n-C17/pr				1,38
n-C18/ph				1,37
Ph/MPh				1,0
TOC (%)		2,47	7,50	
T _{max} (°C)		445	440	440
HI (mg HC/g TOC)		198	316	260
OI (mg CO ₂ /g TOC)		20	13	29
Witrynit autogeniczny (% obj.)	2			
Witrynit allogeniczny (% obj.)	83			
Liptodetrynit (% obj.)	1			
Witrynit bituminitopodobny (% obj.)	11			
Inertynit (% obj.)	3			
R _o witrynit autogenicznego (%)	1,0	0,8	0,98 ¹ 0,75 ⁴	

EOM – ekstrakt bituminów, HC – węglowodory, pr – pristan, ph – fitan, TOC – całkowita zawartość węgla organicznego, T_{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów; HI – wskaźnik wodorowy, OI – wskaźnik tlenowy

EOM – extracted organic carbon, HC – hydrocarbons, pr – pristane, ph – phytane, TOC – total organic carbon, T_{max} – temperature of maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen during pyrolysis; HI – hydrogen index, OI – oxygen index

(Merta, 1995; Bechtel i in., 2000). Wyniki tych badań zebrano w tabeli 17.

Materia organiczna z łupku miedzionośnego zbadana została w próbce łożyska z dolnej części profilu łupku miedzionośnego (Calikowski, Rzepkowska, 1995; Swadowska 1995) oraz w próbce zbiorczej T1 (Bechtel i in., 2000).

Łożysko cechuje wysoka zawartość C_{org} (6,0%) i bituminów, czyli substancji rozpuszczalnej w dichlorometanie

(0,43%). Węglowodory (HC) stanowią 38% bituminów, a w ich składzie węglowodory aromatyczne przeważają nieznacznie nad nasyconymi. Dość znaczne są zawartości porfiryn niklowych (1,3 mg/100 g skały) i wanadylowych (0,67 mg/100 g skały) oraz n-alkanów (2,12% bituminów) i izoprenoidów (0,37% bituminów). Wysokie koncentracje porfiryn, n-alkanów i izoprenoidów, podwyższona wartość współczynnika pr/ph (w zakresie od 1,5 do 2,5) oraz dystry-

bucja izoprenoidów – pristanu (pr) i fitanu (ph) względem n-alkanów wyrażona wysokimi wartościami wskaźników n-C17/pr i n-C18/ph wskazują na redukcyjne warunki sedimentacji i wczesnej diagenety. Frakcjonowanie izotopów węgla w materii organicznej ($\delta^{13}\text{C}$ PDB: $-27,3$) koresponduje z zakresem w kerogenie o słabym przeobrażeniu, powstałym wskutek redukcyjnej diagenety fitoplanktonu, glonów i bakterii, z nieznacznym udziałem roślin lądowych. Równowaga w koncentracji fenantrenu (Ph) i metylofenantrenów (MPh) w składzie węglowodorów aromatycznych wskazuje na słabe ich przeobrażenie (Bechtel i in., 2000).

Badania w świetle odbitym wykazały, że w składzie materii organicznej wityrynit allogeniczny (redeponowany) zdecydowanie przeważa nad wityrynitem autogenicznym (pierwotnym), w proporcji 70 do 30% (Swadowska, 1985). Wityrynit pierwotny występuje w formie drobnych wydłużonych soczewek i krótkich lamin i cechuje się umiarkowaną refleksyjnością ($0,75\text{--}0,98\%$ R_o), wskazującą na maksymalną paleotemperaturę poniżej 100°C . Ziarna wityrynit allogenicznego cechuje przeciętny rozmiar ok. $10\text{ }\mu\text{m}$ i szara barwa, dobre obtoczenie i wysoka refleksyjność w granicach od $0,75$ do $1,75\%$ R_o . Ziarna te są bezładnie rozproszone w skale. Macerałom wityrynitowi towarzyszy inertynit (okruchy semifuzynitu i fuzynitu o zachowanej budowie komórkowej).

Badania Rock-Eval wykazały, że materia organiczna w łupku miedzionośnym cechuje się wysokimi wartościami TOC ($7,5\%$), wskaźnika wodorowego HI ($260\text{--}316\text{ mg HC/g TOC}$), wskaźnika tlenowego OI ($13\text{--}29\text{ mg CO}_2/\text{g TOC}$) i T_{max} (440°C), co oznacza, że obecny jest ropotwórczy kerogen mieszany typu II/III, cechujący się względnie wysoką dojrzałością termiczną, charakterystyczną dla początkowej fazy generowania ropy naftowej (Merta, 1995; Bechtel i in., 2000). Z modelowania subsydencji i ewolucji termicznej wynika, że termogeniczna transformacja materiału organicznego mo-

gła przebiegać we wczesnej fazie okna ropnego podczas pograżenia utworów permu na głębokość przekraczającą ok. 600 m w okresie od późnego triasu do neogenu (Kosakowski, ten tom).

W najniższej części profilu wapienia cechsztyńskiego zbadano wcześniej jedną próbkę pod względem petrologicznym (Speczik i in., 2003a) i jedną metodą Rock-Eval (Merta, 1995), a ostatnio następnych siedem próbek głównie z wyższej części wapienia cechsztyńskiego (Massalska, ten tom).

W spągowej próbce Ca1 w składzie macerałów stwierdzono obecność macerałów głównie z grupy wityrynit, przy czym wityrynit allogeniczny zdecydowanie przeważa ilościowo nad wityrynitem autogenicznym w proporcji 83% do 2% w składzie wszystkich macerałów (Speczik i in., 2003a). Wityrynit pierwotny posiada dość wysoką refleksyjność w granicach $0,8\text{--}1,0\%$ R_o . Wityrynitowi w śladowych ilościach towarzyszą macerały z grupy liptynitu (bituminit wityrynitopodobny i liptodetrynit) oraz inertynit.

Badania Rock-Eval spągowej próbki Ca1 wykazały zbliżone wartości parametrów w porównaniu z próbkami łupku miedzionośnego (tab. 17), natomiast w wyższej części wapienia cechsztyńskiego wartości wskaźników TOC, HI i T_{max} są generalnie niższe, a OI wyższe (miejscami znacznie wyższe) względem próbek łupku miedzionośnego (Massalska, ten tom). Cechy te świadczą o tym, że próbki ze środkowej i górnej części wapienia cechsztyńskiego zawierają kerogen III i IV typu o wysokiej dojrzałości termicznej i niskim potencjale generatywnym.

Powyższa charakterystyka materiału organicznego obecnego w łupku miedzionośnym i wapieniu cechsztyńskim, wskazująca na słabe jej przeobrażenie, świadczy o tym, że rejon Nowej Roli zajmował dystalną pozycję względem centrum systemu mineralizacyjnego, a temperatura roztworów hydrotermalnych deponujących mineralizację galenowo-sfalerytową nie przekraczała 100°C .

Barbara MASSALSKA

BADANIA GEOCHEMICZNE MATERII ORGANICZNEJ METODĄ ROCK-EVAL

WSTĘP

Dotychczasowe badania geochemiczne powiązały wyrażną pionową i przestrzenną zmienność w składzie materii organicznej rozproszonej w łupku miedzionośnym z rozmieszczeniem poszczególnych stref mineralizacji (np. Speczik, Püttmann, 1987; Püttmann i in., 1989; Bechtel i in., 2000, 2002; Oszczepalski i in., 2002; Speczik i in., 2003a, b, 2007; Oszczepalski, Rydzewski, 2007; Oszczepalski, Speczik, 2009). Zwracano także uwagę na rolę materiału organicznego w termogenicznych procesach generacji węglowodorów (Kotarba i in., 2006, 2007).

Niniejszy rozdział przedstawia wyniki oraz interpretację nowych i archiwalnych badań materii organicznej wykonanych metodą Rock-Eval na próbkach białego spągowca i wapienia cechsztyńskiego z otworu Nowa Rola P 9.

METODYKA

Badania wykonano w pracowni geochemii organicznej PIG-PIB w Warszawie przy użyciu analizatora Rock-Eval *Turbo 6* stosując standardowy program temperaturowy. Do analiz metodą Rock-Eval *Basic/Bulk-Rock* przeznaczona jest niewielka naważka ($75\text{--}150\text{ mg}$) drobno zmielonej, zhomogenizowanej próbki skalnej. Przebieg analizy jest dwuetapowy. Podczas pierwszego etapu, umieszczona w aparacie próbka przenoszona jest do pieca pirolitycznego, gdzie przez 3 minuty przebywa w warunkach atmosfery beztlenowej (He lub N) w stałej temperaturze na poziomie 300°C . Następnie, w ciągu 12 minut, próbka jest stopniowo podgrzewana do 650°C . W drugim etapie próbka przenoszona jest do pieca oksydacyjnego, po czym przez 35 minut jest spalana w temperaturze rosnącej stopniowo od 300 do 850°C w warunkach sztucznej atmos-

fery (N_2/O_2 ; 80/20). Urządzenie wykorzystuje detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz detektory poczerwieni (IR) do pomiarów typu i ilości gazów uwalnianych z próbki podczas przebiegu badania. Szczegółowy opis metody oraz parametrów i wskaźników otrzymywanych przez analizę Rock-Eval przedstawiono w pracy Behara i innych (2001).

Do badań pirolitycznych Rock-Eval z otworu Nowa Rola P 9 wykorzystano 8 próbek reprezentujących utwory białego spągowca (1 próbka) oraz wapienia cechsztyńskiego (7 próbek). Dodatkowo, materiały archiwalne dostarczyły wyników analizy Rock-Eval pojedynczych próbek łupku miedzionośnego (Calikowski, Rzepkowska, 1985 – 1 próbka łupku; Bechtel i in., 2000 – 1 próbka zbiorcza) oraz wapienia cechsztyńskiego (Merta, 1995 – 1 próbka z najniższej części Ca1), omówionych w oddzielnym rozdziale (Oszczepalski, ten tom). Nowe wyniki badań metodą Rock-Eval zamieszczono w tabeli 18, uzupełniając je archiwalnymi wynikami badań. Część wartości parametrów oraz wskaźników obliczono na podstawie opublikowanych danych archiwalnych według metodologii zaproponowanej przez Behara i innych (2001).

WYNIKI I INTERPRETACJA

Potencjał węglowodorowy. Wśród podstawowych zastosowań metody Rock-Eval jest możliwość określenia czy dana skała posiada w swym składzie dostateczną ilość kerogenu, aby w odpowiednich warunkach możliwe było wygenerowanie z niej ekonomicznie opłacalnych ilości węglowodorów. Do interpretacji służy szereg parametrów i wskaźników Rock-Eval ($S1$, $S2$ oraz TOC), które przyjmują wartości w zakresach typowych dla poszczególnych klas potencjału węglowodorowego. Ocena potencjału węglowodorowego skały macierzystej opiera się nie tylko na interpretacji orientacyjnych wartości granicznych parametrów i wskaźników, lecz przede wszystkim na zależności między nimi. W praktyce geochemicznej, rutynowo wykorzystywaną metodą oceny potencjału generatywnego skał jest użycie diagramu klasyfikacyjnego korelującego wartości parametru $S2$ z wartościami wskaźnika TOC (Dembicki, 2009; Dembicki, 2017). Diagram zależności $S2$ vs. TOC dla omawianych próbek widoczny jest w figurze 40.

Przebadane na potrzeby tego rozdziału oraz archiwalne próbki skał cechsztynu posiadają zróżnicowany potencjał węglowodorowy. Niski potencjał stwierdzono dla wszystkich 8 przebadanych obecnie próbek skał węglanowych z wapienia cechsztyńskiego i piaskowca z białego spągowca. Próbki wapienia cechsztyńskiego charakteryzują się niewielką zawartościami całkowitego węgla organicznego (TOC : 0,11–0,73% wag. skały), małą zawartością wolnych węglowodorów ($S1$: 0,04–0,21 mg HC/g skały) oraz nieznaczną ilością węglowodorów wygenerowanych w trakcie pirolizy ($S2$: 0,18–0,79 mg HC/g skały). Powyższe wyniki, wraz z umiejscowieniem próbek na diagramie zależności $S2$ vs. TOC , wskazują na brak potencjału generacyjnego przebadanych węglanów (por. Dembicki, 2009; Dembicki, 2017). Próbka z głębokości 1379,34 m jako jedyna z przebadanych na potrzeby rozdziału próbek Ca1 zawiera w swoim składzie powyżej 0,5% całkowitego węgla organicznego, co stanowi minimalną wartość

jaką powinna cechować się potencjalna skała macierzysta. Jednak niska wartość parametru $S2$ oraz zależność między TOC a $S2$ zwizualizowana na diagramie wskazuje na brak potencjału węglowodorowego również tej próbki węglanów.

Archiwalne wyniki analizy Rock-Eval próbki z głębokości 1386,30 m (Merta, 1995) sugerują wyższy potencjał węglowodorowy względem pozostałych próbek wapienia cechsztyńskiego. Zawiera ona bowiem stosunkowo duże ilości węgla organicznego (TOC : 2,47% wag. skały), a wartości parametrów $S1$ oraz $S2$ są typowe dla skał o średnim potencjale węglowodorowym (por. Dembicki, 2017), co potwierdza lokalizacja próbki na wykresie zależności $S2$ vs. TOC (figura 42a).

Próbka białego spągowca posiada podobne cechy do próbek wapienia cechsztyńskiego (TOC : 0,24% wag. skały; $S1$: 0,27 mg HC/g skały; $S2$: 0,41 mg HC/g skały), co skutkuje umiejscowieniem się tej próbki na wykresie zależności $S2$ vs. TOC w obrębie pola przeznaczonego dla skał, którym brak potencjału generatywnego (por. Dembicki, 2009, 2017). Jednocześnie, wartość stosunku wolnych węglowodorów w skale względem całkowitej zawartości węgla organicznego ($S1/TOC$) powyżej jedności dla próbki piaskowców sugeruje, że może ona zawierać w swoim składzie znaczną domieszkę węglowodorów migracyjnych (por. Smith, 1994).

Najwyższe wartości TOC zanotowano w próbce łupku miedzionośnego z głębokości 1386,88 m (7,5% wag. skały; Calikowski, Rzepkowska, 1985), a następnie w zbiorczej próbce z łupków miedzionośnych z głębokości 1386,38–1386,88 m (3,22% wag. skały; Bechtel i in., 2000). Doskonały potencjał węglowodorowy próbki z głębokości 1386,88 m potwierdzają wszystkie pozostałe parametry określające potencjał generatywny skał: $S1$ – 1,78 mg HC/g skały i $S2$ – 23,79 mg HC/g skały) oraz uplasowanie próbki na wykresie zależności $S2$ vs. TOC (wg Dembicki, 2009, 2017). Zbiorcza próbka łupku charakteryzuje się wyraźnie niższą wartością $S2$ (8,37 mg HC/g skały; Bechtel i in., 2000), co powoduje zlokalizowanie wyniku na diagramie $S2$ vs. TOC na polu skał macierzystych o dobrym potencjale węglowodorowym.

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 w trakcie pirolizy Rock-Eval wraz z rosnącą temperaturą (Behar i in., 2001). Przy interpretacji dojrzałości termicznej skał na podstawie parametru T_{max} , należy uwzględnić typ zawartego w skale kerogenu, ponieważ, w zależności od składu, substancja organiczna ulega dekompozycji w różnych warunkach temperaturowych (Dembicki, 2017). Ponadto, w pewnych przypadkach, przy niskich wartościach parametru $S2$ (< 2,5 mg HC/g skały) oraz płaskim kształcie pików $S2$ na pirogramie T_{max} może stanowić losową liczbę z przedziału 300–600°C (np. Bieleń, Matyasik, 2018).

Zakres otrzymanych wartości T_{max} (333–445°C) odpowiada stosunkowo szerokiemu spektrum dojrzałości termicznej, przy czym próbka białego spągowca oraz próbki wapienia cechsztyńskiego z głębokości 1386,38 m, 1385,85 m i 1383,30 m wykazują wartości T_{max} uznawane za typowe dla niedojrzałych

Tabela 18

**Parametry analizy Rock-Eval dla wapienia cechsztyńskiego (Ca1), łupku miedzionośnego (T1)
i białego spągowca (Bs) w wierceniu Nowa Rola P 9**

Rock-Eval pyrolysis parameters of the Zechstein Limestone (Ca1), Kupferschiefer (T1) and Weisslegend (Bs) for the Nowa Rola P 9 borehole

Litostratygrafia Lithostratigraphy	Głębokość Depth [m]	S1	S2	S3	S1/TOC	T _{max}	HI	OI	TOC	PC	RC	MinC
		[mg HC/g skały]	[mg CO ₂ /g skały]	[mg CO ₂ /g skały]		[°C]	[mg HC/g TOC]	[mg CO ₂ /g TOC]	[% wag. skały]			
Ca1	1377,74	0,18	0,28	0,29	0,90	436	139	142	0,20	0,15	0,05	12,09
	1379,34	0,14	0,79	0,21	0,19	439	109	30	0,73	0,64	0,08	10,75
	1383,3	0,04	0,18	0,14	0,36	421	155	121	0,11	0,09	0,02	12,57
	1384,21	0,21	0,42	0,22	0,91	441	182	98	0,23	0,17	0,06	10,70
	1384,74	0,20	0,82	0,22	0,44	442	181	49	0,45	0,36	0,09	8,76
	1385,85	0,16	0,47	0,73	0,70	419	206	321	0,23	0,15	0,07	6,89
	1386,3*	0,70	4,89	0,49	0,28	445	198	20	2,47	—	—	—
	1386,38	0,16	0,46	0,77	0,53	418	150	252	0,30	0,23	0,08	6,71
T1	1386,38–1386,88**	—	8,37	0,93	—	440	260	29	3,22 ^L	—	—	5,82 ^L
	1386,88***	1,78	23,70	0,98	0,24	440	316	13	7,50	—	—	—
Bs1	1389,46	0,27	0,41	1,21	1,13	333	173	506	0,24	0,14	0,1	0,23

Objaśnienia:

* Merta, 1995;

** Calikowski, Rzepkowska, 1985;

*** Bechtel i in., 2000;

^L – uzyskane za pomocą aparatu LECO;

S1 – zawartość wolnych węglowodorów obecnych w próbce skalnej, uwolnionych w trakcie pirolizy w temperaturze 300°C;

S2 – zawartość węglowodorów powstałych podczas pierwotnego krakingu kerogenu w temperaturze od 300 do 650°C;

S3 – zawartość CO₂ uwolnionego w trakcie spalania materii organicznej;

T_{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów w wyniku krakingu kerogenu w trakcie pirolizy;

HI – wskaźnik wodorowy liczony ze wzoru: (S2×100) / TOC;

OI – wskaźnik tlenowy liczony ze wzoru: (S3×100) / TOC;

TOC – całkowita zawartość węgla organicznego liczona ze wzoru: PC + RC;

PC – węgiel organiczny podatny na proces pirolizy;

RC – węgiel organiczny rezydualny;

MinC – węgiel mineralny

Explanation of abbreviations:

^L – obtained with the use of the LECO apparatus;

S1 – quantity of free hydrocarbons released during pyrolysis at 300°C;

S2 – quantity of hydrocarbons released during primary cracking of kerogen at temperature between 300 and 650°C;

S3 – quantity of CO₂ released during combustion of organic matter;

T_{max} – temperature of maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen during pyrolysis;

HI – hydrogen index calculated from the formula (S2×100) / TOC;

OI – oxygen index calculated from the formula (S3×100) / TOC;

TOC – total organic carbon content calculated from the formula PC + RC;

RC – residual carbon;

PC – pyrolyzable carbon;

MinC – mineral carbon

materii organicznej (<435°C; wg Dembicki, 2017), a pozostałe próbki wapienia cechsztyńskiego oraz próbka łupku miedzionośnego, niezależnie od typu zawartego w nich kerogenu, posiadają wartości T_{max} w zakresie 436–445°C, sugerując, że niezależnie od typu zawartego w nich kerogenu, materia organiczna w tych próbkach została przeobrażona w warunkach termalnych odpowiadających oknu ropnemu (75–150°C, wg Killops, Killops, 2005).

Na [figurze 41](#) przedstawiono pirogramy węglowodorów z analizy próbki piaskowca oraz wybranych próbek wapienia cechsztyńskiego. Otrzymane, dla próbek z głębokości 1389,46 m (Bs) oraz 1386,38 m (Ca1), krzywe charakteryzuje niewielka wysokość oraz mocne wypłaszczenie. Analogiczną sytuację stwierdzono dla pozostałych próbek o wartości T_{max} poniżej 435°C. Przedstawiony dla omawianych próbek przebieg pirogramów poddaje w wątpliwość moż-

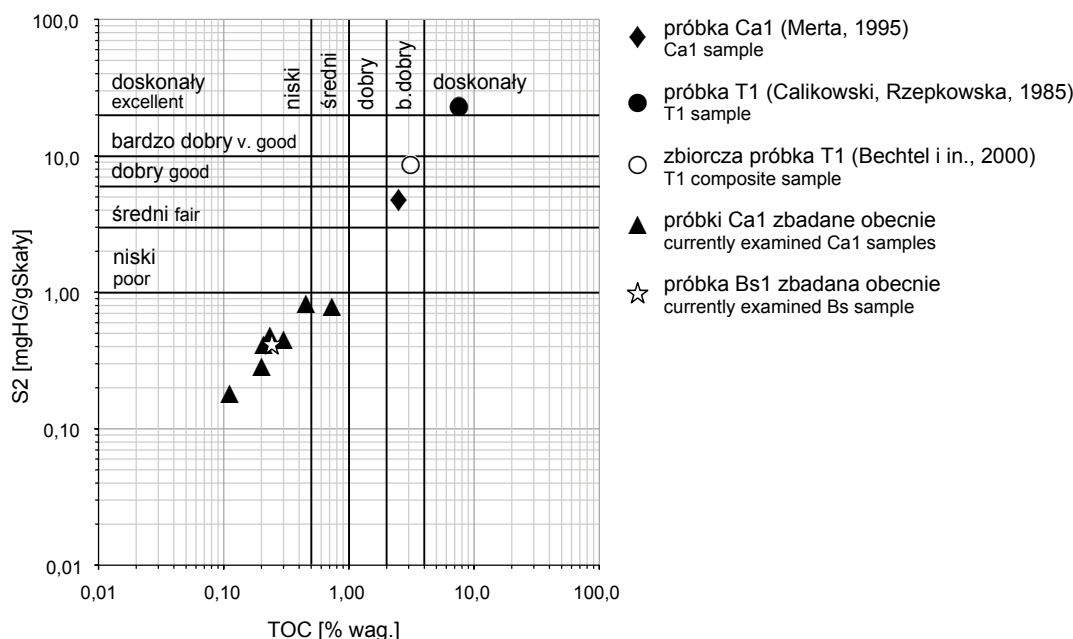


Fig. 40. Diagram S2 vs. TOC do oceny potencjału węglowodorowego wszystkich interpretowanych wyników (wg Dembicki, 2017)

S2 vs. TOC hydrocarbon potential assesment diagram of all interpreted results (after Dembicki, 2017)

liwość interpretowania dojrzałości termicznej skał za pomocą uzyskanych wartości temperatury maksymalnego generowania węglowodorów.

Próbki z głębokości 1384,74 m i 1379,34 m oraz pozostałe przebadane na potrzeby rozdziału próbki węglanów (z głębokości 1384,21 m i 1377,4 m) charakteryzują się normalnym przebiegiem pirogramów. Otrzymane dla tych próbek wartości T_{max} korespondują z T_{max} bogatszych w węgiel organiczny próbek łupku miedzionośnego i najniższego wapienia cechsztyńskiego (Calikowski, Rzepkowska, 1985; Merta, 1995; Bechtel i in., 2000). Rozproszona w badanych skałach substancja organiczna prawdopodobnie cechuje się dojrzałością odpowiadającą wczesnemu lub środkowemu oknu ropnemu, lecz aby jednoznacznie określić stopień termicznego przeobrażenia materii organicznej, wskazane jest zestawienie otrzymanych wartości T_{max} z innymi wskaźnikami dojrzałości termicznej materii organicznej. Etap wczesnego okna ropnego popierają wyniki pomiarów refleksyjności wityrynu w utworach wapienia cechsztyńskiego (0,8–1,0% R_o ; Merta, 1995; Speczik i in., 2003a) oraz łupku miedzionośnego (0,7–0,8% R_o ; Swadowska, 1985) z otworu Nowa Rola P 9.

Typ kerogenu. Kerogen to metastabilny, wysokomolekularny polikondensat związków organicznych, z którego, wraz ze wzrostem głębokości pogrzebania i temperatury, mogą być generowane płynne i/lub gazowe węglowodory (Killops, Killops, 2005). Na podstawie źródła rozproszonej materii organicznej, środowiska depozycji oraz rodzaju generowanych węglowodorów wyróżnia się cztery główne typy kerogenu (Killops, Killops, 2005; Dembicki, 2017). Określenie typu kerogenu na podstawie wyników analizy pirolitycznej Rock-Eval odbywa się najczęściej za pomocą metod graficznych. Zmodyfikowany diagram Van Krevelen'a (HI vs. OI) oraz wykres zależności HI vs. T_{max}

stanowią podstawowe rodzaje wykresów stosowane do oceny rodzaju zachowanej w skale materii organicznej na podstawie wskaźników Rock-Eval. Poza wymienionymi metodami graficznymi, wyznacznikami typu kerogenu są także surowe wartości wskaźnika wodorowego (HI), wskaźnika tlenowego (OI) oraz wartość stosunku S2/S3 (Dembicki, 2017).

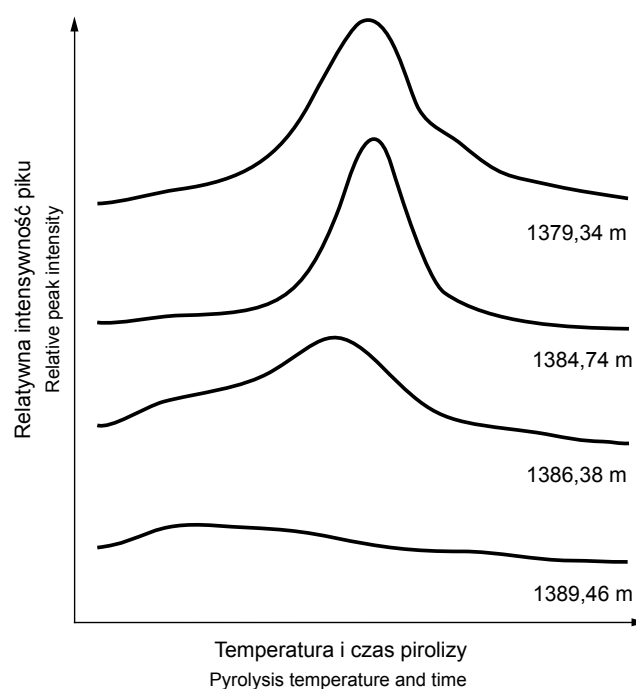


Fig. 41. Pirogramy uzyskane dla wybranych prób piaskowców i węglanów

Pyrograms of selected sandstone and carbonate samples

Wskaźniki HI oraz OI stanowią pośredni wyznacznik ilości odpowiednio wodoru i tlenu związanego z materią organiczną (Behar i in., 2001; Dembicki, 2009). Zgodnie z danymi literaturowymi, zawartość TOC w wysokości 0,5% jest uważana za graniczną dla stosowalności wskaźników HI i OI do typowania kerogenu (Dembicki, 2017). Do takich próbek należą próbki węglanowe (z wyjątkiem próbki z głębokości 1379,34 m) oraz próbka piaskowcowa. W praktyce, przy zachowaniu ostrożności, z powodzeniem można interpretować wskazania HI oraz OI dla próbek o wartości TOC powyżej 0,2% wag. skały. Próbka piaskowca białego spągowca, w składzie której prawdopodobnie dominują węglowodory allogeniczne, nagromadzone w piaskowcach wskutek migracji, cechuje się niskimi wartościami wskaźnika wodorowego (HI: 173 mg HC/g TOC) i bardzo wysokimi wartościami wskaźnika tlenowego (OI: 506 mg CO₂/g TOC). Uzyskane wartości OI plasują tę próbkę na peryferiach diagramu klasyfikacyjnego HI vs. OI (fig. 42a) oraz poza obrębem diagramu klasyfikacyjnego HI vs. T_{max} (fig. 42b). Przynotowana charakterystyka wskazuje na to, że niewielkie ilości zawartego w piaskowcu, autogenicznego materiału organicznego to prawdopodobnie kerogen typu IV (wg Killops, Killops, 2005; Dembicki, 2017). Mianem kerogenu typu IV określa się kerogen pochodzący z różnych środowisk, który uległ silnemu utlenieniu w trakcie depozycji, został

redeponowany w trakcie kolejnych procesów skałotwórczych lub zawiera składniki pochodzące z migracji (np. Killops, Killops, 2005).

Archiwalne próbki utworów łupku miedzionośnego (Calikowski, Rzepkowska, 1985; Bechtel i in., 2000) charakteryzują się najwyższymi wartościami wskaźnika wodorowego HI (260–316 mg HC/g TOC) oraz najniższymi wartościami wskaźnika tlenowego OI (13–29 mg CO₂/g TOC), z czego wynika usytuowanie próbki na diagramie klasyfikacyjnym HI vs. OI oraz HI vs. T_{max}, niemal na granicy pól II i III typu kerogenu. Rozproszona w skale materia organiczna zaklasyfikowana do przejściowego, II/III typu kerogenu, może stanowić mieszaninę kerogenu typu II, pochodzącą w głównej mierze z morskich alg, z kerogenem typu III, którego źródłem jest materiał roślin lądowych (Killops, Killops, 2005). Obecnie utwory te przejawiają cechy skały macierzystej zdolnej do generacji zarówno ropy, jak i węglowodorów gazowych (por. Killops, Killops, 2005; Dembicki, 2017).

Pomimo niskich wartości TOC w przebadanych na potrzeby rozdziału próbkach węglanów, wartości HI oraz OI próbek tych skał są zbieżne z danymi archiwalnymi (Merta, 1995). Utwory wapienia cechsztyńskiego z otworu Nowa Rola P 9 charakteryzują się niskimi wartościami wskaźnika wodorowego HI (109–206 mg HC/g TOC) oraz stosunkowo szerokim zakresem wartości wskaźnika tlenowego OI (20–

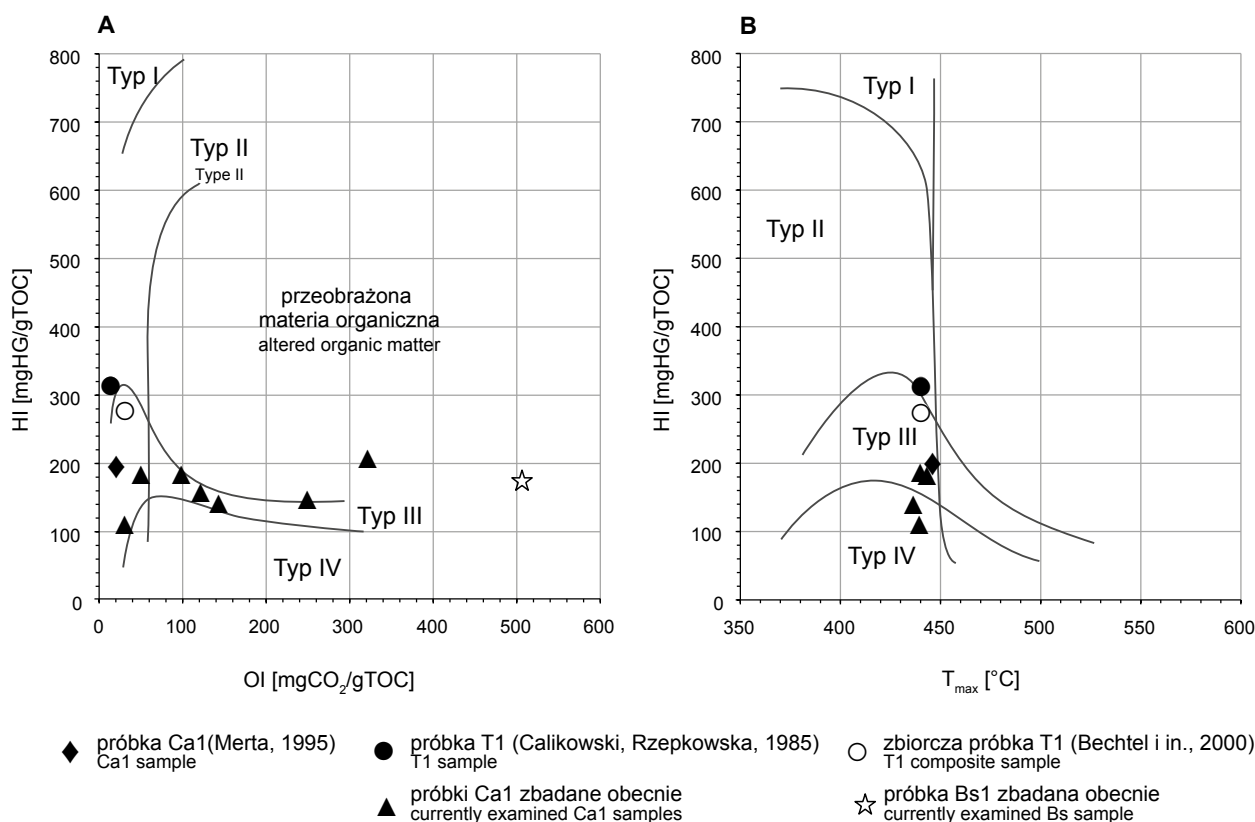


Fig. 42. Diagram klasyfikacyjny typu kerogenu: A. HI vs. OI; B. HI vs. T_{max} dla wszystkich interpretowanych wyników (wg Dembicki, 2017)

Classification diagram showing kerogen types: A. HI vs. OI;
B. HI vs. T_{max} of all interpreted results (after Dembicki, 2017)

321 mg CO₂/g TOC). Lokalizacja wyników na diagramach klasyfikacyjnych HI vs. OI wskazuje na zawartość kerogenu typu III w większości próbek wapienia cechsztyńskiego. Na przeobrażoną materię organiczną wskazują wartości HI oraz OI dla próbek z głębokości 1386,38 oraz 1385,85 m (fig. 42a). Na diagramie klasyfikacyjnym HI vs. T_{max} zostały pominięte próbki z głębokości 1386,38, 1385,85 i 1383,3 m, których wartości T_{max} zostały uznane za wątpliwe na podstawie niskiej intensywności i płaskiego kształtu piku S2 (fig. 42b). Wyniki archiwalne (Merta, 1995) oraz obecnie uzyskane dane dla próbek z głębokości 1384,74 i 1384,21 m znajdują się na nim w polu charakterystycznym dla kerogenu typu III, a pozostałe dwie, z głębokości 1377,74 oraz 1379,34 m w polu charakterystycznym dla kerogenu typu IV (fig. 42b). Uwzględniając lokalizację próbek na diagramach klasyfikacyjnych oraz wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval można uważać, że utwory wapienia cechsztyńskiego zawierają obecnie w swoim składzie III oraz IV typ kerogenu i w kontekście macierzystości skał dla węglowodorów można je uznać za jałowe lub zdolne do produkcji niewielkich ilości gazu.

Uwzględniając wartości parametrów analizy Rock-Eval typowe dla skał utlenionych i zmineralizowanych siarczka miedzi oraz ołowiu i cynku można stwierdzić, że wartości tych parametrów dla łupku miedzionośnego odpowiadają łupkom ołowio- i cynkonośnym (por. Oszczepalski, Speczik, 2009). Aczkolwiek, znany jest wpływ działalności procesów mineralizujących na zawartą w łupku miedzionośnym substancję organiczną i utwory znajdujące się w obrębie stref mineralizacji, zdarza się, że niektóre próbki redukcyjne cechują się podobnymi wartościami parametrów, jak próbki skał z obszarów utlenionych, płonnych (Bechtel i in., 2000; Więclaw i in., 2007), ze względu na możliwość degradacji materiału organicznego, powodowaną procesa-

mi mineralizacyjnymi, co sugeruje ostrożność przy określaniu źródła kerogenu w omawianych skałach jedynie na podstawie wskazań metody Rock-Eval.

PODSUMOWANIE

Dojrzałość termiczną materii organicznej w badanych utworach cechsztynu oceniono na wczesne lub środkowe okno ropne. Utwory te są różnorodne pod względem ilości i rodzaju zawartej w nich substancji organicznej. Dobrej jakości skały macierzyste rozpoznano jedynie w utworach łupku miedzionośnego, który cechuje się dobrym, a miejscami doskonałym potencjałem węglowodorowym. Rozproszona w nim materia organiczna przejawia cechy mieszanego kerogenu typu II/III. Przy dojrzałości termicznej na poziomie wczesnej katagenezy, z łupku miedzionośnego mogły potencjalnie zostać wygenerowane pewne ilości węglowodorów płynnych. Proces mineralizacji mógł przyczynić się do zmiany składu molekularnego badanego kerogenu, wpływając na interpretację jakości tych skał macierzystych. Pozostałe próbki – węglanowe i piaskowcowa, nie wykazują cech skał zdolnych do generowania znaczących ilości węglowodorów. Pomijając pojedynczą próbkę wapienia cechsztyńskiego z głębokości 1386,30 m o średnim potencjale węglowodorowym, niska zawartość węgla organicznego w pozostałych próbkach skał węglanowych oznacza, że zarówno wapień cechsztyński, jak i biały spągowiec nie posiadają praktycznie żadnego potencjału generatywnego. Wyniki badań metodą Rock-Eval sugerują, że materia organiczna rozproszona w wapieniu cechsztyńskim jest krogenem typu III i IV, a w składzie próbki białego spągowca dominują prawdopodobnie węglowodory pochodzące z migracji.