

Marcin JANAS

BADANIA GEOCHEMICZNE MATERII ORGANICZNEJ METODĄ ROCK-EVAL

Niniejszy rozdział przedstawia nowe wyniki badań metodą Rock-Eval, wykonane na rdzeniu wiertniczym otworu Chełmek IG 1.

Analiza pirolityczna Rock-Eval (R-E) jest najbardziej rozpowszechnioną, wstępną, geochemiczną metodą badania potencjalnych skał macierzystych dla węglowodorów, w celu określenia m.in. potencjału węglowodorowego, typu kerogenu zawartego w skałach oraz dojrzałości termicznej materii organicznej. Metoda ta została opracowana w 70. latach XX w. we Francuskim Instytucie Naftowym – IFP. Zarys metodyki badań został przedstawiony w pracach polskich i zagranicz-

nych autorów (np. Espitalié i in., 1977a, Espitalié i in., 1977b, 1985a, 1985b; Kotarba, Szafran, 1985; Wilczek, Merta, 1992; Mc Carthy i in., 2011). Zalety i udoskonalenia najnowszej wersji aparatu Rock-Eval 6, wykorzystywanego w Pracowni Geochemii PIG-PIB, zostały przedstawione m.in. w pracach Behara i in. (2001) i Lafargue’a i in. (1998). Analiza pirolityczna R-E dostarcza parametry i wskaźniki pozwalające na określenie m.in. typu kerogenu zawartego w skałach, stopnia dojrzałości termicznej materii organicznej oraz potencjału węglowodorowego. Parametry i wskaźniki dostarczane przez metodę R-E zostały podsumowane w [tabeli 39](#).

Tabela 39

Parametry i wskaźniki dostarczane przez metodę badań Rock-Eval 6

Parameters and indicators delivered by Rock-Eval 6 method

Mierzone parametry Measured parameters	Jednostka Unit	Nazwa Name
S1	mgHC/g skały	wolne węglowodory
S2	mgHC/g skały	rezydualny potencjał generacyjny
S3	mgCO ₂ /g skały	CO ₂ powiązany z materią organiczną
T _{max}	°C	T _{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów
HI	mg HC/g TOC	wskaźnik wodorowy
OI	mg CO ₂ /g TOC	wskaźnik tlenowy
PI		wskaźnik generowania
TOC	% wag.	całkowita zawartość węgla organicznego
RC	% wag.	węgiel organiczny rezydualny
PC	% wag.	węgiel organiczny podatny na proces pirolizy
MinC	% wag.	węgiel mineralny

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Do badań pirolitycznych pobrano 44 próbki geologiczne pochodzące z głęb. 227,0–2788,9 m, profilu karbonu otworu Chełmek IG 1. Próbkę stanowiły fragmenty rdzenia wiertniczego przechowywanego w archiwum rdzeni wiertniczych i próbek geologicznych NAG w Hołownie. Próbkę reprezentowały karbońskie iłowce, mułowce, mułowce piaszczyste i łupki węgliste. Pobór próbek w nieregularnych odstępach, podyktowany był dostępnością rdzenia, którego jedynie wybrane odcinki zostały zachowane w NAG. Większość próbek pochodzących z górnej części profilu otworu (pensylwan; warstwy libiąskie, warstwy łaziskie, warstwy orzeskie

s.s., warstwy załęskie) znajduje się w sąsiedztwie wkładek węgla, w przeciwieństwie do spągowej części profilu (missisip; warstwy grodzieckie, warstwy florowskie, warstwy sarnowskie, warstwy malinowickie), gdzie wkładki utworów węglonośnych są mniej liczne i mniej miększe. Przed wykonaniem analiz, próbki zostały przemyte wodą, wysuszone, a następnie skruszone do odpowiedniej frakcji (<0,2 mm). Waga każdej przebadanej próbki wynosiła od 40 do 60 mg.

Interpretacja wyników objęła próbę określenia macierzystości skał karbonu, ich potencjału węglowodorowego, typu kerogenu i dojrzałości termicznej.

CAŁKOWITA ZAWARTOŚĆ WĘGLA ORGANICZNEGO (TOC) I POTENCJAŁ WĘGLOWODOROWY

Wskaźnik TOC jest jednym z podstawowych wskaźników określających jakość skały macierzystej. Uznaje się, że skała macierzysta zdolna do generowania węglowodorów o znaczeniu ekonomicznym musi zawierać co najmniej 0,5% wag. węgla organicznego (Peters, Cassa, 1994). Warunek wysokiej wartości TOC nie jest wystarczający do wytypowania efektywnej skały macierzystej. Ważne jest, aby wysoka zawartość TOC korelowała się z wysoką wartością parametru S₂, określającego potencjał generacyjny oraz wskaźnika HI, stanowiącego pośredni wyznacznik ilości wodoru związanego z materią organiczną (Dembicki, 2009). Ograniczeniem stosowania tej klasyfikacji (przedstawionej w tab. 40) może być zaawansowany stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej, zaniżający wyniki TOC, S₂ oraz HI (ma to miejsce, gdy znaczna część węglowodorów została już wygenerowana i skutkuje niższymi, niż przed przeobrażeniem, wartościami parametrów (Dembicki, 2009).

Niemal wszystkie przebadane próbki cechują się wysoką zawartością węgla organicznego (od 0,38 do 33,17% wag., średnio 3% wag.; tab. 41), co nie jest zaskoczeniem,

ponieważ próbki do badań były pobierane celowo z interwałów wzbogaconych w materię organiczną. Takie opróbowanie wynikało z chęci scharakteryzowania materii organicznej karbonu w otworze Chełmek IG 1.

Przebadane próbki skał missispu – namuru A (1455,35–2250,6 m; w-wy grodzieckie, w-wy florowskie, w-wy sarnowskie, w-wy malinowickie) zawierają od 0,57 do 5,42% wag. (średnio – 1,84% wag.) węgla organicznego, a udział procentowy węgla organicznego rezydualnego (RC) względem całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC = RC + PC) wynosi średnio 88%. Procentowy udział węgla rezydualnego wyznacza, jaka część materii organicznej nie może zostać już przetworzona na węglowodory, zatem w przypadku przebadanych skał missispu – namuru A, z średnio 12% materii organicznej mogą być wygenerowane węglowodory w wyniku przeobrażenia termicznego i jest to najwyższa średnia wartość w całym profilu, świadcząca o lepszej jakości materii organicznej warstw grodzieckich, florowskich, sarnowskich i malinowickich. Skały missispu – namuru A wykazują też najwyższy średni potencjał generacyjny (S₂; mediana – 1,38 mg HC/g skały) w przebadanym profilu. Najwięcej próbek o wysokim potencjale generacyjnym (S₂ > 2 mg HC/g skały; tab. 41) stwierdzono w warstwach florowskich (1640,6–2047,3 m), co jest prawdopodobnie wynikiem większego udziału macerałów grupy liptynitu (kerogen typu II; patrz rozdz. *Petrografia i jakość węgla*) w całkowitym składzie grupowym materii organicznej. Relatywnie najwyższe wartości wskaźnika wodorowego (HI) skał missispu – namuru A w stosunku do wyników z warstw nadległych informują, że skały tych warstw cechują się wysokim potencjałem węglowodorowym i są to średnie oraz dobre skały macierzyste. Bardzo niskie wartości parametru S₁, reprezentującego tzw. wolne węglowodory uwalniane z przestrzeni porowej w pierwszej fazie pirolizy, mogą wynikać ze znacznego wieku rdzenia i należy uznać je za zaniżone w całym profilu. Pomimo to, można zauważyć, że wartości parametru S₁, podobnie do wartości parametru S₂, są najwyższe dla próbek skał missispu – namuru A.

Tabela 40

Parametry i wskaźniki określające potencjał węglowodorowy (Peters i in., 2005; Dembicki, 2009)

Parameters and indicators describing the hydrocarbon potential (Peters *et al.*, 2005; Dembicki, 2009)

Potencjał węglowodorowy Hydrocarbon potential	TOC [% wag.] TOC [wt. %]	S ₂ [mg HC/g skały] S ₂ [mg HC/g Rock]
niski	0–0,5	<2
średni	0,5–1,0	
wysoki	1,0–2,0	2–5
bardzo wysoki	2,0–4,0	5–10
doskonały	>4	>10

Tabela 41

Zestawienie wartości parametrów i wskaźników geochemicznych przebadanych próbek

List of the geochemical parameters and indicators of analyzed samples

Stratygrafia Stratigraphy	Piętro Stage	Litostratygrafia Lithostratigraphy	Głębokość Depth [m]		S1	S2	S3	T _{max}	HI	OI	PI	TOC	RC	PC	MinC
			od from	do to											
karbon	WESTFAL D	w-wy libiąskie	227,00	227,70	0,04	0,11	0,26	n,w,	30	69	0,26	0,38	0,35	0,03	0,06
			323,80	325,90	0,02	0,10	0,38	n,w,	17	64	0,19	0,59	0,57	0,02	0,06
			348,10	348,30	0,03	0,75	0,80	423	34	37	0,04	2,20	2,10	0,1	0,13
			371,05	371,60	0,04	0,31	0,50	419	26	42	0,11	1,19	1,14	0,06	0,07
			451,40	452,10	0,06	1,06	1,34	427	52	66	0,05	2,03	1,89	0,15	0,10
			478,50	478,80	0,08	1,38	1,33	424	57	55	0,05	2,42	2,23	0,19	0,08
			537,50	538,50	0,04	0,51	0,38	426	61	46	0,07	0,83	0,77	0,06	0,20
			560,30	560,10	0,16	8,27	5,22	422	108	68	0,02	7,69	6,77	0,92	0,20
			731,90	734,10	0,04	0,51	0,27	n,w,	50	26	0,07	1,01	0,95	0,05	0,08
			757,90	758,20	0,14	6,59	3,57	425	95	52	0,02	6,90	6,18	0,72	0,17
	MOSKOW	w-wy łaziskie	799,70	801,00	0,07	2,27	0,78	422	85	29	0,03	2,66	2,41	0,24	0,07
			860,70	861,00	0,04	0,52	0,10	435	100	20	0,07	0,52	0,46	0,06	0,02
			902,00	904,10	0,06	1,79	0,92	433	89	46	0,03	2,01	1,82	0,19	0,27
			953,90	954,40	0,03	0,82	0,31	430	76	28	0,04	1,08	0,99	0,09	0,07
			1034,00	1034,60	0,04	1,16	0,28	430	79	19	0,03	1,46	1,35	0,11	0,07
			1084,10	1084,45	0,26	17,19	6,94	426	79	32	0,01	21,75	19,91	1,84	0,32
			1108,60	1109,50	0,04	1,25	0,93	438	80	60	0,03	1,56	1,42	0,14	0,19
			1162,65	1163,15	0,03	0,62	0,21	433	49	17	0,05	1,25	1,18	0,06	0,05
			1184,60	1185,10	0,09	4,35	0,68	432	140	22	0,02	3,10	2,69	0,41	0,07
			1226,15	1228,60	0,02	0,50	0,54	432	54	59	0,05	0,92	0,85	0,06	0,09
	BASZKIR	w-wy orzeskie s.s. + w-wy załęskie	1256,60	1257,00	0,04	1,14	1,33	433	92	107	0,03	1,24	1,10	0,14	0,21
			1305,45	1307,75	0,02	0,45	1,09	434	62	151	0,05	0,72	0,66	0,07	0,17
			1307,75	1308,22	1,28	82,18	6,93	425	248	21	0,02	33,17	25,88	7,30	17,95
			1361,00	1361,65	0,03	0,68	0,10	428	90	13	0,04	0,75	0,69	0,06	0,04
			1418,40	1418,90	0,03	0,46	0,06	433	58	8	0,06	0,80	0,75	0,05	0,03
			1423,00	1432,00	0,04	0,55	0,10	436	57	10	0,07	0,96	0,91	0,05	0,05

Próbki warstw orzeskich s.s. i warstw załęskich – westfal A i westfal B (1162,65–1432 m) odznaczają się niskimi wartościami wskaźnika TOC (mediana – 1,0% wag.), niskimi wartościami parametru S2 (mediana – 0,6 mg HC/g skały) oraz wartością średnią (mediana) wskaźnika wodorowego (HI) na poziomie 62 mg HC/g TOC. Udział procentowy węgla organicznego rezydualnego (RC) względem całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC = RC + PC) wynosi średnio 90%, a więc pomimo niższego stopnia przeobrażenia termicznego od warstw podległych materia organiczna ma gorszą jakość. Wyjątkiem są trzy próbki z przedziałów głęb.: 1307,75–1308,22; 1256,6–1257,0 i 1184,6–1185,1 m, których udział RC w TOC jest na poziomie poniżej 90%. Są to zatem potencjalnie słabe skały macierzyste z wyjątkiem próbki łupku węglowego, pobranego z przedziału głęb. 1307,75–1308,22 m, który cechuje się doskonałym potencjałem węglowodorowym (TOC – 33,17% wag, S2 – 82,18 mg HC/g skały, HI-248 mg HC/g TOC; [tab. 41](#)).

Przebadane próbki warstw łaziskich – westfal B i westfal C (451,4–1109,5 m) reprezentują skały macierzyste o średnim potencjale węglowodorowym. Średnia wartość (mediana) wskaźnika TOC wynosi 2,0% wag., średnia war-

tość (mediana) potencjału generacyjnego (S2) wynosi 1,3 mg HC/g skały, a wskaźnika wodorowego (HI) – 79 mg HC/g TOC, natomiast średni udział węgla rezydualnego (RC) w TOC wynosi aż 91%, świadcząc o niskiej jakości materii organicznej przy niskim stopniu przeobrażenia termicznego. Trzy próbki z przedziałów głęb. 560,1–560,3 m, 757,9–758,2 m i 860,7–861,0 m, mają udział RC w TOC poniżej 90%, odznaczając się lepszymi właściwościami jakościowymi materii organicznej. Jedna z próbek, z przedziału głęb. 1084,1–1084,45 m, to próbka łupku węglowego, odznaczającego się doskonałym potencjałem węglowodorowym (TOC – 21,75% wag, S2 – 17,19 mg HC/g skały, HI-79 mg HC/g TOC; [tab. 41](#)).

Próbki warstw libiąskich – westfal D (227,00–371,05 m) to skały o niskim potencjale węglowodorowym. Średnia wartość (mediana) wskaźnika TOC wynosi 0,9% wag, średnia wartość (mediana) potencjału generacyjnego (S2) wynosi 0,2 mg HC/g skały, a wskaźnika wodorowego (HI) – 28 mg HC/g TOC; [tab. 41](#)). Wysoki średni udział węgla rezydualnego (RC) w TOC na poziomie 95%, przy niskim stopniu przeobrażenia, świadczy o złej jakości materii organicznej.

TYP KEROGENU

Kerogen jest określany mianem prekursora węglowodorów i jest ściślej definiowany, jako ta część materii organicznej rozproszonej w skałach osadowych, która nie rozpuszcza się w powszechnie używanych rozpuszczalnikach organicznych (Durand, 1980). Ze względu na odmienny rodzaj organicznego materiału źródłowego oraz jego środowiska depozycji, wyróżnia się cztery typy kerogenu: ropotwórczy kerogen typu I, ropo- i gazotwórczy kerogen typu II, gazotwórczy kerogen typu III oraz inertny kerogen typu IV ([tab. 42](#)).

Najpraktyczniejszą metodą rozróżnienia typu kerogenu zawartego w skałach macierzystych jest interpretacja wskaźników wodorowych (HI) i tlenowych (OI) wraz z temperaturami maksymalnego generowania węglowodorów (T_{max}) na diagramach klasyfikacyjnych „HI/OI” oraz „HI/ T_{max} ” (Espitalié i in., 1985a, Espitalié i in., 1985b).

Większość wyników HI, OI i T_{max} skał karbonu zlokalizowana jest w polu kerogenu typu III ([fig. 21, 22](#)), co potwierdza stwierdzoną przez Jurczak-Drabek (patrz rozdz. *Petrografia i jakość węgla*) znaczną przewagę macerałów

Tabela 42

Typy kerogenu (wg Waples, 1985, zmodyfikowana)

Kerogen types (after Waples, 1985, modified)

Grupa macerałów Maceral group	Typ kerogenu Kerogen type	Materiał źródłowy Source material	Środowisko depozycji Depositional environment
liptynitu	I	algi słodkowodne	jeziorne
	II	AOM – niepewnego pochodzenia	morskie/lądowe
		lipidy wszelakich roślin; algi morskie	morskie/lądowe
		detrytus	morskie/lądowe
		żywice i woski wypełniające komórki	lądowe/morskie
		spory i ziarna pyłku	lądowe/morskie
witrynit	III	kutikule (nabłonki liści) roślin lądowych	lądowe/morskie
inertynitu	IV	materiał drzewny roślin lądowych	lądowe
		silnie utleniony lub przerobiony materiał organiczny dowolnego rodzaju	lądowe

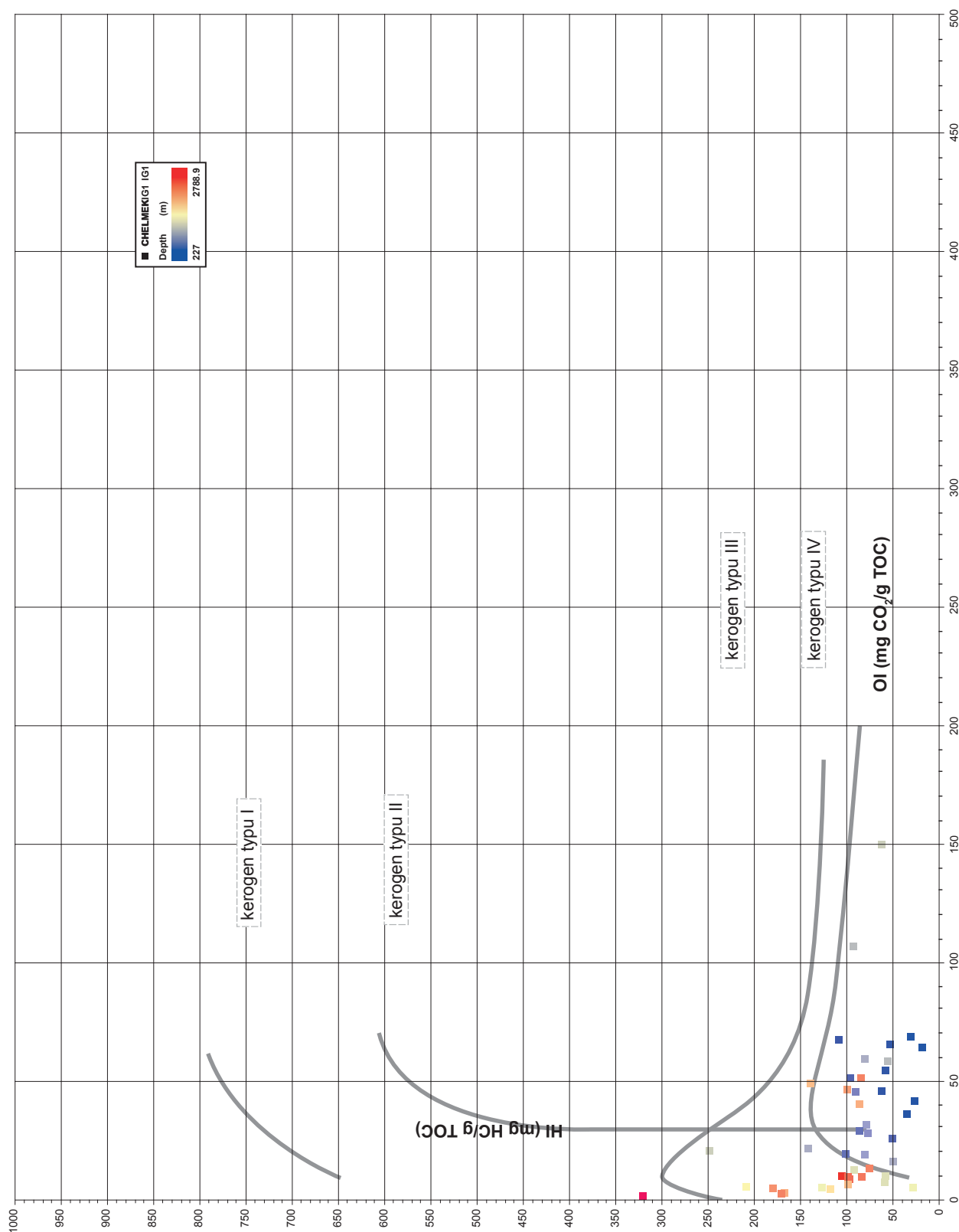


Fig. 21. Diagram zależności wskaźników HI/OI przedstawiający średnie wartości wszystkich interpretowanych wyników. Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

HI – wskaźnik wodorowy, OI – wskaźnik tlenowy

HI/OI diagram showing the average results of all interpreted results. Maturity paths of individual kerogen types after Espitalié *et al.* (1985)

HI – hydrogen index, OI – oxygen index

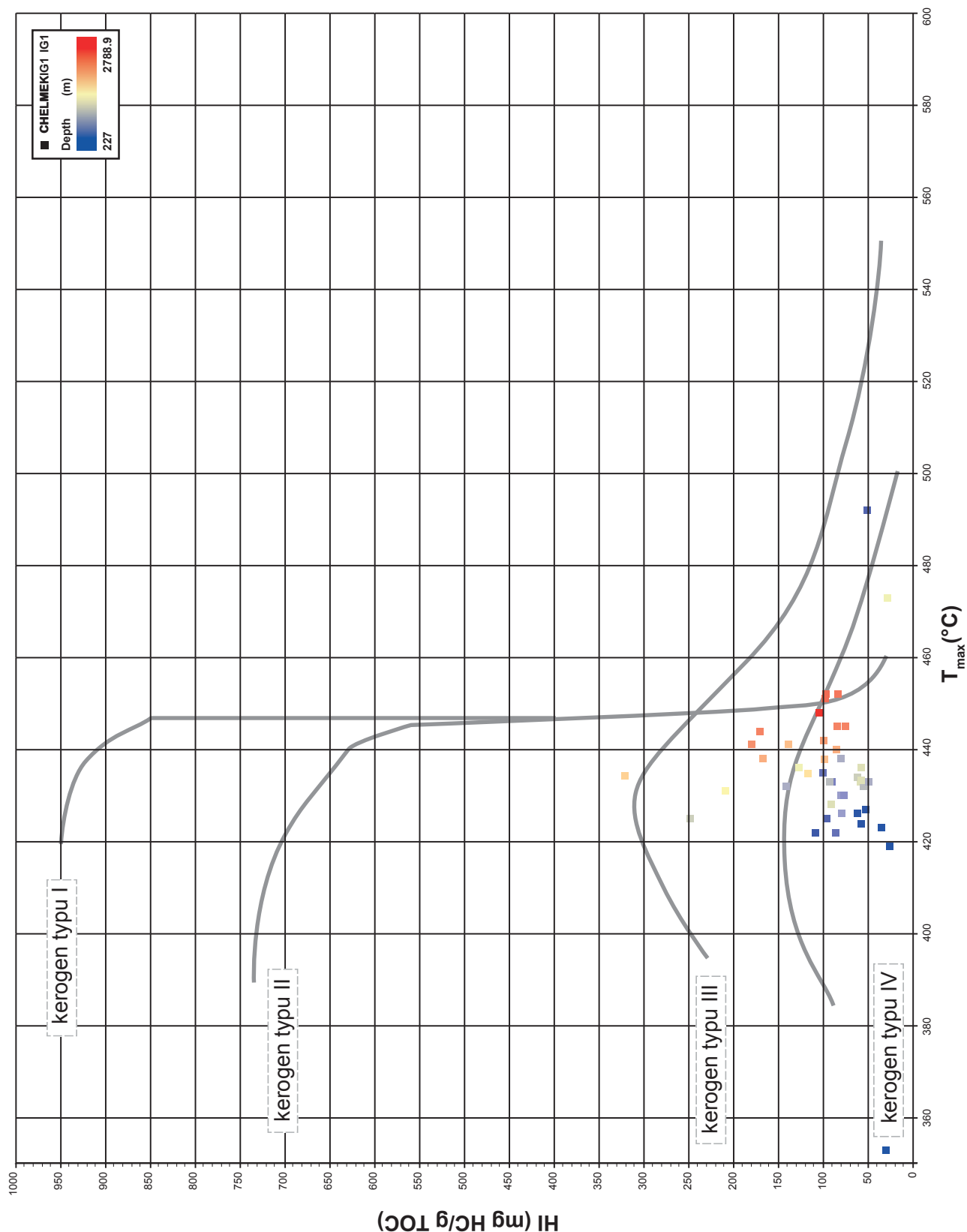


Fig. 22. Diagram zależności HI/T_{max} przedstawiający średnie wartości wyników wszystkich interpretowanych próbek.
Linie klasyfikacyjne kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

HI – wskaźnik wodorowy, T_{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów w wyniku krakingu kerogenu w trakcie pirolizy

HI/T_{max} diagram showing the average results of all interpreted samples. Kerogen classification lines after Espitalié *et al.* (1985)

HI – hydrogen index, T_{max} – temperature of maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen during pyrolysis

grupy wityrynu (kerogen typu III) nad macerałami grupy inertynitu i liptynitu (kerogen typu IV i II) w niemal wszystkich przebadanych próbkach karbonu. Najwyższa średnia wartość wskaźnika HI cechuje próbki warstw florowskich. Na diagramach klasyfikacyjnych „HI/OI” oraz „HI/T_{max}” próbki tych warstw zlokalizowane są w polu klasyfikacyjnym kerogenu typu II i III (fig. 21, 22), co jest rów-

nież zgodne z obserwacjami Jurczak-Drabek (patrz rozdz. *Petrografia i jakość węgla*), która zauważyła w warstwach florowskich największy w całym profilu udział macerałów z grupy liptynitu (II typ kerogenu; średnio 17%), co predestynuje materię organiczną tych warstw do generowania zarówno metanu, jak i węglowodorów wyższych (Sorkhabi, 2016).

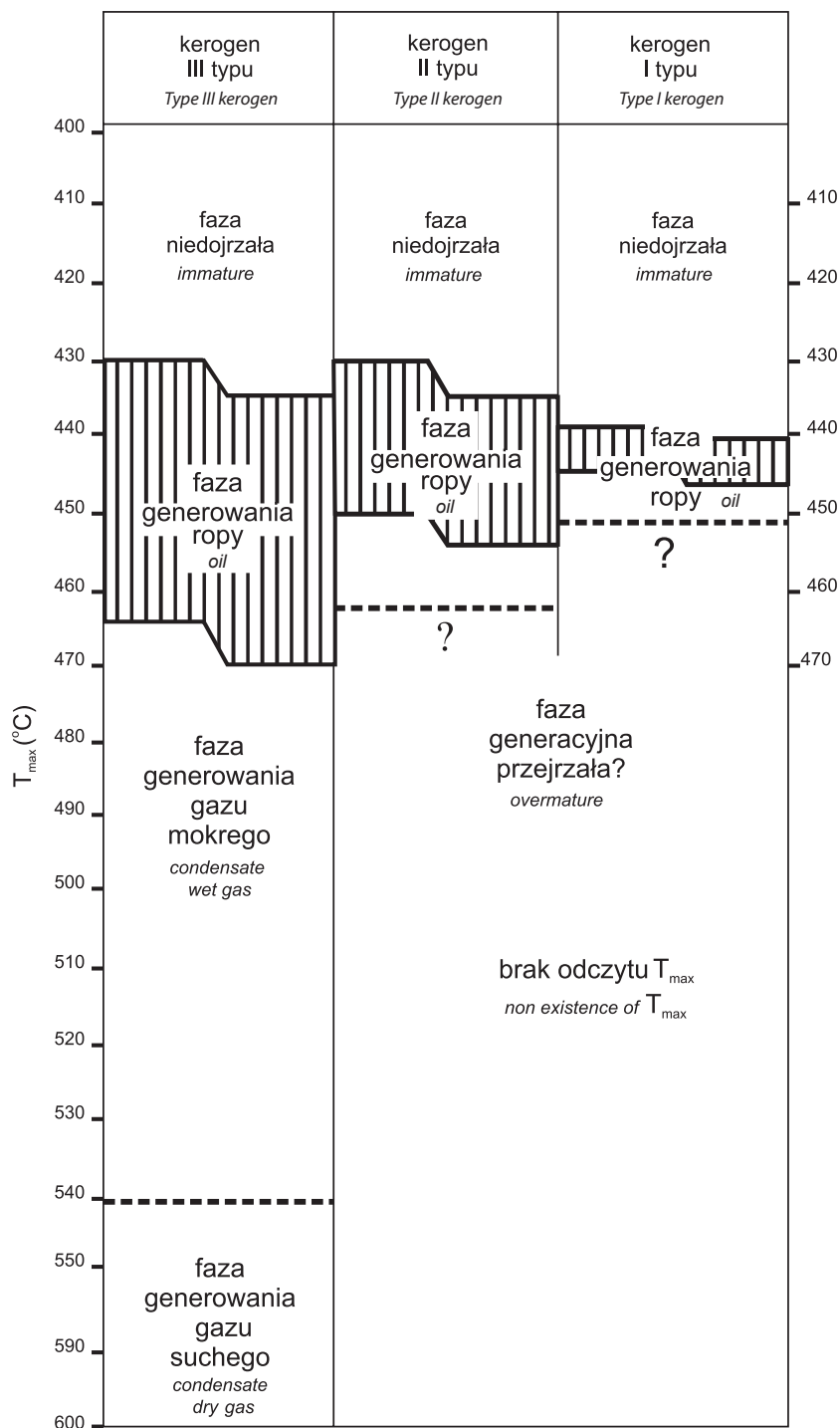


Fig. 23. Zastosowanie wskaźnika T_{max} w celu wytypowania głównych stref generowania ropy i gazu wg Espitalié (1986)

Use of T_{max} to determine the principal zones of oil and gas formation after Espitalié (1986)

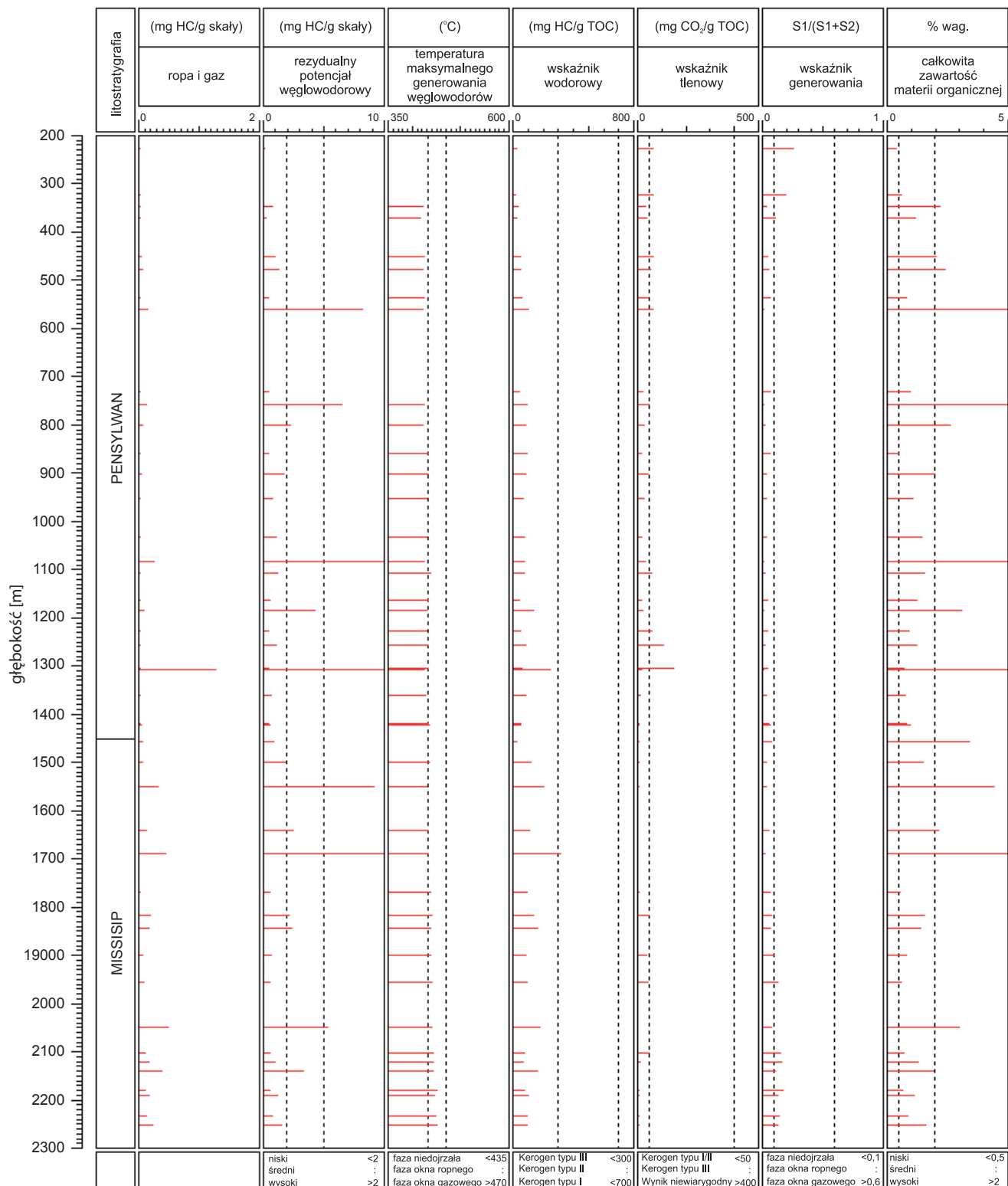


Fig. 24. Log geochemiczny przedstawiający wyniki badań w otworze wiertniczym Chelmek IG 1

Geochemical log showing the summary of results for the Chelmek IG 1 borehole

DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA

Temperatura $T_{\max}$ jest wskaźnikiem wyrażającym stopień dojrzałości materii organicznej. Jest to temperatura, w której dochodzi do maksymalnego generowania węglowodorów w wyniku krakingu (termicznego rozkładu w trakcie pirolizy) kerogenu. Wartości wskaźnika $T_{\max}$ pozwalają stwierdzić w jakiej fazie generowania węglowodorów może znajdować się materia organiczna (fig. 23).

Wartości wskaźnika $T_{\max}$ wykazują dość regularny wzrost wraz z głębokością próbek (fig. 24). Materia organiczna skał missispu – namuru A (1455,35–2250,6 m; w-wy grodzieckie, w-wy florowskie, w-wy sarnowskie, w-wy

malinowickie) znajduje się w początkowej fazie generowania węglowodorów ($T_{\max}$ – 431–452°C; średnio – 442°C; fig. 23). Materia organiczna warstw orzeskich s.s i warstwy załęskich – westfal A i westfal B (1162,65–1432 m) jest na granicy fazy niedojrzałej i początkowej fazy generowania węglowodorów ($T_{\max}$ – 425–436°C; średnio – 431°C), natomiast wyniki wskaźnika $T_{\max}$ próbek warstw łaziskich – westfal B i westfal C (451,4–1109,5 m) oraz warstw libiąskich – westfal D (227–371,05 m), sugerują, że materia organiczna tych skał jest niedojrzała do generowania węglowodorów ($T_{\max} < 430^\circ\text{C}$).

PODSUMOWANIE

Niniejszy rozdział przedstawia interpretację wyników badań Rock-Eval skał karbonu otworu Chełmek IG 1. Większość przebadanych próbek odznacza się wysoką zawartością węgla organicznego, jednak przez wzgląd na wartości parametru S2, reprezentującego potencjał generacyjny oraz wartości $T_{\max}$ odzwierciedlające stopień przeobrażenia materii organicznej, można stwierdzić, że jedynie dolna część profilu karbonu (missispu – namuru A) to efektywne skały macierzyste stwierdzone w otworze (fig. 24). W górnej części profilu karbonu (pensylwan – westfal) interesujące są wyniki wkładek łupków węglistych warstw orzeskich s.s., załęskich i łaziskich, które są potencjalnie doskonałymi skałami macierzystymi, ale ze względu na niski stopień przeobrażenia termicznego ($T_{\max} < 430^\circ\text{C}$) nie można uznać ich za skały efektywne. Udział węgla organicznego rezydualnego (RC) względem całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC) jest najniższy (średnio 88%) w skałach dolnej części profilu (missispu – namuru

A), co także świadczy o lepszej jakości tych skał, w stosunku do górnej części profilu (pensylwan – westfal).

Wyniki parametrów HI, OI i $T_{\max}$ interpretowane są jako dominacja gazotwórczego kerogenu typu III w całym przebadanym profilu, natomiast warstwy florowskie znajdują się w polu klasyfikacyjnym mieszanego kerogenu typu II i III, co wskazuje na domieszkę sapropelowej, morskiej materii organicznej w tych warstwach. Wyniki te są zgodne z badaniami petrograficznymi materii organicznej (patrz rozdz. *Petrografia i jakość węgla*).

Materia organiczna skał pensylwanu – westfalu (w-wy orzeskie s.s., w-wy załęskie w-wy łaziskie oraz w-wy libiąskie) wydaje się być niedojrzała do generowania węglowodorów, w przeciwieństwie do materii organicznej skał missispu – namuru A (w-wy grodzieckie, w-wy florowskie, w-wy sarnowskie, w-wy malinowickie), która znajduje się w początkowej fazie generowania węglowodorów.