# WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

# Izabella GROTEK

# CHARAKTERYSTYKA PETROLOGICZNA ORAZ DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ ROZPROSZONEJ W UTWORACH PERMU

# WSTĘP I METODY BADAŃ

Charakterystykę petrograficzną materii organicznej rozproszonej w profilu utworów cechsztynu głębokości 1411,1–1622,4 m określono na podstawie badań materiału organicznego w 9 próbkach reprezentujących ewaporatowe, węglanowe i klastyczne utwory permu. Zbadano utwory białego spągowca morskiego (Bs1), łupku miedzionośnego (T1), wapienia cechsztyńskiego (Ca1), anhydrytu dolnego (A1d) i anhydrytu górnego (A1g) oraz dolomitu głównego (Ca2). Uzyskane wyniki badań zamieszczono w tabeli 10.

Analizę mikroskopową materii organicznej przeprowadzono przy zastosowaniu światła odbitego białego oraz we

# Tabela 10

mieroseopre unarjois er ure engante matter alsperioea in the remnan beautients								
Głębokość Depth [m]	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Witrynit/WTP Vitrinite/WTP [%]	Inertynit Inertinite [%]	Liptynit Liptinite [%]	Ro [%]	Zakres wartości <i>Ro</i> Range of <i>Ro</i> values [%]	Udział materii organicznej w skałach [% obj.] Share of organic matter in rocks [vol. %]
1411,1	Ca2	dolomit	50	20	30	0,56	0,49–0,67	0,2
1415,0	Alg	anhydryt	70	10	20	0,58	0,50-0,71	0,3
1607,9	A1d	anhydryt	śl.	śl.	-	-	0,84-0,89	śl.
1619,3	Cal	dolomit	100	-	-	-	0,85-0,90	0,1
1620,7	Cal	dolomit	_	-	-	-	0,82-0,90	śl.
1622,09–1622,34	T1	łupek	30	25	45	0,65	0,57–0,74	7,0
1622,09–1622,34	T1	łupek	40	20	40	0,63	0,55-0,72	8,5
1622,09–1622,34	T1	łupek	50	15	35	0,64	0,53-0,75	10,0
1622,4	Bs1	piaskowiec	_	_	_	_	_	śl.

Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach permu

Microscopic analysis of the organic matter dispersed in the Permian sediments

Ca2 – dolomit główny; A1g – anhydryt górny; A1d – anhydryt dolny; Ca1 – wapień cechsztyński; T1 – łupek miedzionośny; Bs1 – biały spągowiec morski; WTP – bituminit witrynitopodobny; ś1. – ilości śladowe

Ca2 – Main Dolomite; Alg – Upper Anhydrite; Ald – Lower Anhydrite; Ca1 – Zechstein Limestone; T1 – Kupferschiefer; Bs1 – Weissliegend; WTP – vitrinite-like bituminite; śl. – traces fluorescencji umożliwiającej identyfikację składników maceralnych grupy liptynitu, nierozróżnialnych w świetle białym (Teichmüller, 1982).

Badania wykonano mikroskopem polaryzacyjnym Axioskop firmy Zeiss wyposażonym w przystawkę mikrofotometryczną, umożliwiającą pomiar wartości współczynnika refleksyjności (%  $R_o$ ) składników materii organicznej. Pomiary przeprowadzono w imersji, na polerowanych płytkach skał osadowych. Badania wykonano przy użyciu wzorców ze szkła optycznego o określonej, stałej refleksyjności: 0,595 i 0,9207%, filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm i olejku imersyjnego o n<sub>D</sub> = 1,515 w temperatura 20–25°C. Analizę ilościową składu macerałów przeprowadzono metodą planimetrowania powierzchni preparatu, przy skoku mikrośruby wynoszącym 0,2 mm. Analizę jakościową macerałów grupy liptynitu wykonano przy użyciu światła UV. Podobnie, jak uprzednio (np. Grotek, 1998; Oszczepalski i in., 2002; Nowak, 2003; Speczik i in., 2003, 2007), przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP) (Stach i in., 1982). Mikrofotografie składników materii organicznej przedstawia figura 24.

# CHARAKTERYSTYKA PETROLOGICZNA MATERII ORGANICZNEJ

#### Biały spągowiec (Bs)

Szare piaskowce z najwyższej części białego spągowca (z głęb. 1622,4 m) zawierają jedynie pojedyncze, drobne okruchy składników witrynitopodobnych oraz inertodetrynit. W świetle UV, podobnie jak w świetle przechodzącym (Kuberska, ten tom), obserwuje się cienkie laminki i przemazy bituminów stałych fluoryzujących w kolorze brunatnym.

#### Łupek miedzionośny (T1)

Czarne łupki ilasto-organiczne obecne w obrębie łupku miedzionośnego przeanalizowano w 3 próbkach z interwału głębokości od 1622,09 do 1622,34 m. Charakteryzują się one znaczną zawartością materii organicznej, w granicach 7–10% planimetrowanej powierzchni próbek (tab. 10).

Głównym składnikiem organicznym są macerały witrynitu (żelokolinit), zarówno auto- jak i allogeniczne (witrodetrynit) oraz niskorefleksyjna  $(0,35-0,45\% R_o)$ , bezstrukturalna materia organiczna (fig. 24E-G) występująca w postaci pasemek, często silnie rozczłonkowanych, o właściwościach optycznych zbliżonych do witrynitu, z bardzo słabo zachowanymi właściwościami fluorescencyjnymi. Ta bezstrukturalna materia organiczna, związana genetycznie z bituminitem, wyróżniana jest w składzie macerałów, jako bituminit witrynitopodobny (Koch, 1997; Oszczepalski i in., 2002; Nowak 2003; Speczik i in., 2003). Stanowi on 30–50% materii organicznej w osadzie. Współwystępuje z nim materiał lipidowy (35–40%), w którego składzie dominuje alginit (lamalginit) - diagnostyczny mikrokomponent grupy liptynitu (fig. 24H). Składniki lipidowe fluoryzują intensywnie w kolorze żółtopomarańczowym.

Dość liczną grupę składników organicznych stanowią macerały z grupy inertynitu (15–25%), najczęściej reprezentowane przez inertodetrynit oraz semifuzynit i fuzynit o zachowanej strukturze komórkowej (fig. 24G). Współwystępują z nimi niezidentyfikowane szczątki organiczne (organoklasty i zooklasty) o zróżnicowanych rozmiarach i różnym stopniu zachowania (fig. 24E).

W skałach łupkowych liczne są minerały kruszcowe, zarówno framboidalny piryt, jak i inne siarczki metali. Siarczki te występują w obrębie bituminitu witrynitopodobnego (fig. 24F, G), co może wskazywać na genetyczny związek mineralizacji siarczkowej z organiką.

#### Wapień cechsztyński (Ca1)

Skały węglanowe wapienia cechsztyńskiego z głębokości 1619,3–1620,7 m zawierają śladową ilość materii organicznej (max. 0,10%), reprezentowanej przez pojedyncze okruchy materiału witrynitopodobnego (zooklasty) oraz drobne ciała bituminu.

#### Anhydryt dolny (A1d)

W środkowej partii anhydrytu dolnego (na głębokości 1607,9 m) obecne są nieregularne przewarstwienia ciemnoszarego materiału ilasto-dolomitycznego, nieznacznie wzbogaconego w materiał organiczny. W jego składzie występują jedynie pojedyncze ciała bituminu oraz nieliczne sfuzynityzowane zooklasty i inertodetrynit (fig. 24D).

#### Anhydryt górny (A1g)

Próbka anhydrytu z ciemnoszarym przewarstwieniem ilasto-dolomitycznym (z głębokości 1415,0 m) jest uboga w materię organiczną (0,30% planimetrowanej powierzchni próbki). Dominującymi składnikami badanych utworów (70%) są macerały grupy witrynitu (żelokolinit) w przeławiceniach ilastych (fig. 24B, C) oraz bitumin występujący najczęściej w drobnych spękaniach. Współwystępują z nimi macerały inertne (10%) zbudowane z fuzy-



200 µm

nitu, semifuzynitu i inertodetrynitu (tab. 10; fig. 24C) oraz liptynity (20%) reprezentowane głównie przez bituminit i liptodetrynit.

## Dolomit główny (Ca2)

Analizowane ciemnoszare utwory węglanowe dolomitu głównego z głębokości 1411,1 m są ubogie w materię orga-

niczną, gdyż jej zawartość stanowi 0,20% planimetrowanej powierzchni próbki (tab. 10, fig. 24A). Dominującymi składnikami maceralnymi są bitumin (fig. 24A) i witrynit (bezpostaciowy żelokolinit), których udział w materiale organicznym wynosi około 50%. Współwystępują z nimi macerały grupy inertynitu (20%). Są to najczęściej sfuzynityzowane szczątki organiczne oraz zooklasty. Znaczny udział w składzie materii organicznej mają składniki lipidowe (30%), zbudowane z bituminitu, alginitu i liptodetrynitu.

# DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ

Dojrzałość termiczną utworów permu określono na podstawie pomiaru zdolności refleksyjnej autogenicznego witrynitu oraz witrynitopodobnych składników organicznych, syngenetycznych z osadem (tab. 10).

Średnie wartości refleksyjności, obliczone z pomiarów w 3 preparatach łupku miedzionośnego (T1), zmieniają się w wąskim zakresie 0,63-0,65%  $R_o$ , przy rozrzucie wyników w granicach 0,53-0,75%  $R_o$ . Średnia wartość refleksyjności dla zbadanych próbek wynosi 0,64%  $R_o$ .

W utworach białego spągowca (Bs1) nie zaobserwowano autogenicznej materii organicznej, a jedynie składniki redeponowane oraz stałe bituminy o wielkości uniemożliwiającej pomiar zdolności refleksyjnej, gdyż piaskowce te są skałami zbiornikowymi gazu ziemnego (Sokołowski i in., ten tom).

Nieliczne szczątki organiczne spotykane w wapieniu cechsztyńskim (Ca1) i anhydrycie dolnym (A1d) cechuje nieznacznie podwyższony zakres pomierzonej zdolności refleksyjnej, w granicach 0,82–0,90%  $R_o$ . Jednak ze względu na śladowe ilości autogenicznych macerałów, wyniki te mają jedynie orientacyjne znaczenie. W przypadku anhydrytu górnego (A1g), pomiary refleksyjności witrynitu i bituminu mieszczą się w przedziale 0,50–0,71%  $R_o$ , przy średniej wartości 0,58%  $R_o$ . Z kolei w dolomicie głównym współczynnik refleksyjności pomierzony na witrynicie i bitumine waha się w granicach 0,49–0,67%  $R_o$ , a obliczona średnia wartość wynosi 0,56%  $R_o$ .

Jak wynika z powyższych pomiarów, wskaźnik średniej refleksyjności autogenicznej materii organicznej zawartej w osadach pierwszego i drugiego cyklotemu cechsztyńskiego w interwale głębokości 1411,1–1622,34 m, zmienia się w bardzo wąskim zakresie, od 0,64%  $R_o$ w łupku miedzionośnym, do 0,58% Ro w anhydrycie górnym i 0,56%  $R_o$  w dolomicie głównym. Taki rozkład  $R_o$ w profilu świadczy o nieznacznym wzroście stopnia przeobrażenia materii organicznej wraz z głębokością w badanym otworze.

Zakresy refleksyjności wskazują na maksymalne paleotemperatury diagenezy osadu rzędu 70–80°C dla łupku miedzionośnego oraz ok. 60–70°C dla anhydrytu górnego i dolomitu głównego (Gaupp, Batten, 1985). Powyższe zakresy  $R_o$  i paleotemperatur wskazują na umiarkowany stopień dojrzałości termicznej materiału organicznego, odpowiadający początkowej fazie generowania ciekłych węglowodorów.

Zarówno zakresy  $R_o$  w otworze Grochowice M 9, jak i odpowiadających im paleotemperatur, są typowe dla rejonu tego otworu, a regionalna zmienność wykazuje generalną tendencję wzrostu  $R_o$  wraz ze współczesną głębokością zalegania, co odzwierciedla wzrost przeobrażenia materii organicznej wraz z głębokością pogrążenia (Grotek, 1998). Jednak późniejsze badania z uwzględnieniem pomiarów  $R_o$ w utlenionych utworach łupku miedzionośnego, wykazały istnienie zatokowego przebiegu izolinii  $R_o$ , z maksymalny-

#### Fig. 24. Materia organiczna w utworach cechsztynu

#### Organic matter in the Zechstein rocks

A – bitumin, dolomit główny (Ca2), głęb. 1411,1 m, światło białe, imersja; B – witrynit, anhydryt górny (A1g), głęb. 1415,0 m, światło białe, imersja; C – witrynit, inertodetrynit i organoklasty, anhydryt górny (A1g), głęb. 1415,0 m, światło białe, imersja; J – organoklasty, anhydryt dolny (A1d), głęb. 1607,0 m, światło białe, imersja; E – witrynit, bituminit i organoklasty, łupek miedzionośny (T1), głęb. 1622,09–1622,34 m, światło białe, imersja; F – bituminit, łupek miedzionośny (T1), głęb. 1622,09–1622,34 m, światło białe, imersja; H – alginit i bituminit, łupek miedzionośny (T1), głęb. 1622,09–1622,34 m, światło UV, imersja

A – bitumen, Main Dolomite (Ca2); depth 1411.1 m, white light, immersion; B – vitrinite, Upper Anhydrite (A1g), depth 1415.0 m, white light, immersion; C – vitrinite, inertodetrinite and organoclasts, Upper Anhydrite (A1g), depth 1415.0 m, white light, immersion; D – organoclasts, Lower Anhydrite (A1d), depth 1607.0 m, white light, immersion; E – vitrinite, bituminite and organoclasts, Kupferschiefer (T1), depth 1622.09–1622.34 m, white light, immersion; F – bituminite, Kupferschiefer (T1), depth 1622.09–1622.34 m, white light, immersion; H – alginite and bituminite, Kupferschiefer (T1), depth 1622.09–1622.34 m, white light, immersion; H – alginite and bituminite, Kupferschiefer (T1), depth 1622.09–1622.34 m, UV light, immersion;



# Fig. 25. Mapa wartości współczynnika refleksyjności (*R*<sub>o</sub>) witrynitu w utworach łupku miedzionośnego w rejonie otworu Grochowice M 9 (wg Speczika i in., 2007, zmodyfikowana)

Map of vitrinite reflectance values (%  $R_o$ ) in the Kupferschiefer of the Grochowice M 9 area (after Speczik *et al.*, 2007, modified)

mi wartościami w utworach utlenionych występujących na zachód od rejonu Grochowic (fig. 25). Taki rozkład wartości  $R_o$  wskazuje, że materia organiczna w utworach utlenionych uległa najsilniejszemu termicznemu przeobrażeniu. Jednocześnie, wzrostowi  $R_o$  w skałach utlenionych towarzyszy degradacja alginitu i powstanie składników wtórnych o podwyższonej refleksyjności, takich jak bituminit witrynitopodobny i bituminy stałe (Nowak, 2003; Speczik i in., 2003). Różnice te są związane z ascenzyjnym przepływem roztworów hydrotermalnych w rejonach współczesnego występowania utworów utlenionych oraz lateralnymi przemieszczeniami tych roztworów w kierunkach na zewnątrz od zielonogórskich centrów ascenzji (Oszczepalski, Rydzewski, 1991; Oszczepalski i in., 2002, 2017a, b; Speczik i in., 2007).

## **Marcin JANAS**

# BADANIA GEOCHEMICZNE MATERII ORGANICZNEJ METODĄ ROCK-EVAL

#### WSTEP

Analiza pirolityczna Rock-Eval (R-E) jest wstępną, geochemiczną metodą badania potencjalnych skał macierzystych i zbiornikowych dla węglowodorów, stosowaną powszechnie od kilku dekad. Metoda ta została opracowana w latach siedemdziesiątych we Francuskim Instytucie Naftowym - IFP, a zarys metodyki badań został przedstawiony w wielu pracach polskich i zagranicznych autorów (np. Espitalié i in., 1977, 1985; Kotarba, Szafran, 1985; Wilczek, Merta, 1992; McCarthy i in., 2011). Zalety i udoskonalenia najnowszej wersji aparatu Rock-Eval 6, wykorzystywanego w pracowni geochemii PIG-PIB, opisano m.in. w pracach Behar'a i innych (2001) i Lafargue'a i innych (1998). Analiza pirolityczna R-E dostarcza parametrów i wskaźników pozwalających na określenie typu kerogenu zawartego w skałach, stopnia dojrzałości termicznej materii organicznej oraz potencjału węglowodorowego (tab. 11-

#### Tabela 11

# Parametry otrzymane z analizy pirolitycznej Rock-Eval 6

Parameters obtained by Rock-Eval 6 analys	sis
---	-----

Mierzone parametry Measured parameters	Jednostka Unit	Nazwa Name					
S1	mg HC/g skały	wolne węglowodory					
S2	mg HC/g skały	rezydualny potencjał węglowodorowy					
83	mg CO <sub>2</sub> /g skały	CO <sub>2</sub> ze spalenia materii organicznej					
T <sub>max</sub>	°C	$T_{\rm max}$ – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów					
HI	mg HC/g TOC	wskaźnik wodorowy					
OI	mg CO <sub>2</sub> /g TOC	wskaźnik tlenowy					
PI		wskaźnik generowania					
TOC	% wag.	całkowita zawartość węgla organicznego					
RC	% wag.	węgiel organiczny rezydualny					
РС	% wag.	węgiel organiczny pirolityczny					
MinC	% wag.	węgiel mineralny					

Objaśnienia do tabel 11-14:

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

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

S3 – zawartość CO<sub>2</sub> z destrukcji materii organicznej;

 $T_{\rm max}$ - 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;

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

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

RC - węgiel organiczny rezydualny;

PC - węgiel organiczny podatny na proces pirolizy;

MinC - węgiel mineralny

Explanations of abbreviations for tables 11-14:

S1 - content of free hydrocarbons released during pyrolysis at 300°C;

S2 - content of hydrocarbons released during primary cracking of kerogen at temperature between 300 and 650°C

S3 - CO2 content released from organic matter

 $T_{\text{max}}$  – temperature of maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen during pyrolysis HI – hydrogen index calculated from the formula as above

OI – oxygen index calculated from the formula as above

PI - production index calculated from the formula as above

TOC - total organic carbon content calculated from the formula as above

RC - residual carbon

PC – pyrolizable carbon

MinC - mineral carbon

2
-
я
e
9
La

Wskaźniki pomierzone i obliczone podczas analizy pirolitycznej Rock-Eval 6

SIS	Nazwa Name	$T_{\rm max}-$ temperatura mak symalnego generowania węglowodorów	wskaźnik generowania	węgiel organiczny podatny na proces pirolizy	węgiel organiczny rezydualny (CO)	węgiel organiczny rezydualny (CO <sub>2</sub> )	węgiel organiczny rezydualny	całkowita zawartość węgla organicznego	wskaźnik wodorowy	wskaźnik tlenowy	indeks tlenowy (CO)	zawartość węgla mineralnego pirolitycznego	zawartość węgla mineralnego oksydacyjnego	węgiel mineralny
Indicators measured and calculated during Rock-Eval 6 pyroly	Wzór Formula	$ m TpS2 - \Delta T_{max}$	S1/(S1 + S2)	$[(S1+S2) \cdot 0, 83] + [S3 \cdot 12/44] + [(S3CO + S3'CO/2) \cdot 12/28]/10$	(S4CO · 12/28)/10	(S4CO2 · 12/44)/10	RC CO+RC CO2	PC+RC	(S2 · 100)/TOC	(S3 · 100)/TOC	(S3CO · 100)/TOC	$[(S3' \cdot 12/44) + (S3'CO \cdot 12/56)]/10$	(S5 · 12/44)/10	pyroMINC + oxiMINC
	Jednostka Unit	D.		% wag.	% wag.	% wag.	% wag.	% wag.	mg HC/g TOC	mg CO <sub>2</sub> /g TOC	mg CO/g TOC	% wag.	% wag.	% wag.
	Obliczone wskaźniki Calculated indicators	$T_{\max}$	Id	PC	RC CO	RC CO <sub>2</sub>	RC	TOC	IH	10	01 CO	pyroMinC	oxiMinC	MinC

12). Interpretacja wskaźników geochemicznych otrzymywanych za pomocą metody Rock-Eval okazała się również przydatna w celu wyznaczenia poszczególnych stref mineralizacji łupku miedzionośnego w Polsce (Bechtel i in., 2002; Oszczepalski in., 2002; Oszczepalski, Speczik, 2009, 2011a).

#### PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Do badań pirolitycznych aparatem Rock-Eval 6 wykorzystano cztery dostępne próbki pobrane z rdzeni utworów cechsztynu z otworu Grochowice M 9, z interwału głębokości 1411,00–1622,34 m. Próbki stanowią fragmenty rdzenia wiertniczego i reprezentują łupek miedzionośny (T1) z głębokości 1622,34 m, ciemnoszary iłowiec wapnisty występujący na głębokości 1607,9 m w postaci przeławiceń w interwale anhydrytu dolnego (A1d), ciemnoszary materiał ilasto-dolomityczny występujący w postaci wkładki w interwale anhydrytu górnego (A1g) z głębokości 1415 m oraz dolomit główny (Ca2) z głębokości: 1411 m. 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

**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.

Najpraktyczniejszą, choć z pewnością nie najdokładniejszą, 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., 1985). Parametry mierzone podczas analizy Rock--Eval 6, wskaźniki obliczone na podstawie tych parametrów oraz parametry i wskaźniki geochemiczne dla zbadanych próbek są zawarte w tabelach 11–13.

Lokalizacja wyników na diagramach klasyfikacyjnych "HI/OI" oraz "HI/ $T_{max}$ " wskazuje na dominację zawartości kerogenu typu II i III dla próbek dolomitu głównego (Ca2), anhydrytu górnego (Alg) i łupku miedzionośnego (T1; fig. 26, 27). Próbka iłowca wapnistego z anhydrytu dolnego (Ald) znajduje się na diagramach klasyfikacyjnych w polu charakterystycznym dla kerogenu typu III/ IV (fig. 26, 27). Wyniki te są generalnie zbieżne z wynikami analizy mikroskopowej materii organicznej rozproszoTabela 13

## 113

# Parametry i wskaźniki oceniające potencjał węglowodorowy skał (wg Peters i in., 2005; Dembicki, 2009)

Parameters and indicators evaluating the hydrocarbon potential of source rocks (after Peters i in., 2005; Dembicki, 2009)

Potencjał węglowodorowy Hydrocarbon potential	TOC [% wag.] [wt. %]	S2 [mg HC/g skały] mg HC/g of rock]
Niski	0-0,5	- 2
Średni	0,5–1,0	~2
Wysoki	1,0-2,0	2–5
Bardzo wysoki	2,0-4,0	5-10
Doskonały	>4	> 10

nej w utworach permu, które opisują szczegółowo skład maceralny rozproszonej materii organicznej. Analiza mikroskopowa Grotek (ten tom) wskazuje, że kerogen każdej z wymienionych wyżej próbek zawiera zbiór różnych macerałów, odpowiadających różnym typom kerogenu (Grotek, ten tom; fig. 26, 27):

- T1 macerały grupy witrynitu/liptynitu, bituminit witrynitopodobny – (typ III/II – 30–50%); macerały grupy liptynitu – (typ II – 35–45%), macerały grupy inertynitu (typ IV – 15–25%).
- A1d macerały grupy inertynitu (typ IV ?%), macerały grupy liptynitu (typ II ?%).
- Alg macerały grupy witrynitu (typ III 70%), macerały grupy liptynitu (typ II 20%), macerały grupy inertynitu (typ IV 10%).
- Ca2 macerały grupy liptynitu i witrynitu (typ II i III 50%), macerały grupy liptynitu (typ II 30%), macerały grupy inertynitu (typ IV 20%).

Jest to zjawisko powszechnie występujące w przyrodzie, a metoda R-E w wielu przypadkach pozwala jedynie wskazać dominujący typ kerogenu w badanej próbce skalnej (Dembicki, 2009). Należy dodać również dodać, że próbka A1d zawiera znikomą zawartość materii organicznej (TOC – 0,15% wag.), co znacząco wpływa na ograni-



Fig. 26. Diagram zależności wskaźników HI/OI przedstawiający średnie wartości wyników wszystkich interpretowanych wyników

Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitalić 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





Krzywe przeobrażenia poszczególnych typów kerogenu i zakresy dojrzałości termicznej wg Espitalie i in. (1985)

Hydrogen index vs.  $T_{max}$  Temperature

Maturation paths for kerogens after Espitalie et al. (1985)

czenie wiarygodności przypisanych jej wartości HI i OI oraz interpretacji zawartego w niej kerogenu na podstawie wyników analizy R-E.

**Dojrzałość termiczna**. Temperatura  $T_{\text{max}}$  jest wskaźnikiem wyrażającym stopień dojrzałości materii organicznej. Jest to temperatura, w której dochodzi do maksymalnego generowania węglowodorów w wyniku krakingu kerogenu (jego termicznego rozkładu w trakcie pirolizy). Wartości wskaźnika  $T_{\text{max}}$  pozwalają stwierdzić, w jakiej fazie generowania węglowodorów znajduje się materia organiczna (fig. 28). Wartości  $T_{\text{max}}$  wszystkich czterech przebadanych próbek ( $T_{\text{max}}$  w zakresie 428–435°C) znajdują się na granicy fazy niedojrzałej i początkowej fazy generowania ropy naftowej (fig. 28).

**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; tab. 14). 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 (tab. 14), określającego potencjał generacyjny oraz wskaźnika HI, stanowiącego pośredni wyznacznik ilości wodoru związanego z materią organiczną (Dembicki, 2009).

Spośród czterech przebadanych próbek trzy wykazują cechy skał macierzystych dla węglowodorów. Są to próbki z Ca2 (z głębokości 1411 m), A1g (1415 m), i T1 (1622,34 m), cechujące się podwyższonymi wartościami parametrów i wskaźników TOC, S2 i HI (tab. 13–14). Próbka z A1d (1607,9 m) nie może zostać uznana za skałę macierzystą, gdyż nie zawiera dostatecznej ilości węgla organicznego (TOC) oraz może być zdominowana przez obecność macerałów z grupy inertynitu (Grotek, ten tom). Z kolei spośród trzech pozostałych próbek, najwyższą zawartością węgla



Fig. 28. Zastosowanie wskaźnika  $T_{\rm max}$  w celu wytypowania głównych stref generowania ropy i gazu wg Espitalie (1986)

Use of  $T_{\text{max}}$  to determine the principal zones of oil and gas formation after Espitalie (1986)

Zestawienie wartości parametrów i wskaźników geochemicznych próbek zbadanych podczas analizy pirolitycznej Rock-Eval 6

116

MinC 0,45 10,98 4,31 2,04 [%] 0,180,02 0,95 2,75 РС [% wag] 0,502,867,10 0,13RC lõc 0,673,80 0,15 9,85 [mg HC/g skały] List of the geochemical parameters and indicators for samples measured during Rock-Eval 6 pyrolysis 0,200,160,45 0,04Ы  $[mg CO_2/$ gTOC ō 17 12 20  $\infty$ [mg HC/ gTOC] 250 247 Η 85 321 [°C]  $T_{\rm max}$ 435 428 434 431 [mg CO<sub>2</sub>/g skały] 0,12 0,45 0,03 0,75 S3 31,609,40 0,13 [mg HC/g skały] 1,68 S 0,43 0,101,15 1,76  $\mathbf{S1}$ 1622,34 1411,00 1415,00 1607,90 Głęb. Depth [m] przeławicenia materiału ilasto-dolomitycznego ciemnoszarego w anhydrycie jasnoszarym ciemnoszarego w anhydrycie jasnoszarym wkładki materiału ilasto-dolomitycznego dolomit smugowany, ciemnoszary Litologia Lithology łupek smolisty, czarny Ca2 Alg Ald Stratygrafia Stratigraphy Ξ Cechsztyn

organicznego (TOC - 9,85% wag.), największym potencjałem generacyjnym (S2 – 31,58 mg HC/g skały) i najwyższą wartością wskaźnika wodorowego (HI - 321 mg HC/g TOC), cechuje się próbka łupku miedzionośnego (1622,35 m). Niska dojrzałość termiczna materii organicznej (tab. 13) przy doskonałym potencjale węglowodorowym (tab. 14), czyni te skały potencjalnie macierzystymi, zdolnymi do generowania węglowodorów w wyniku ich podgrzania geotermicznego, np. w wyniku subsydencji tektonicznej. Próbka reprezentująca wkładkę materiału ilasto--dolomitycznego w anhydrycie górnym (A1g) również charakteryzuje się wysokimi wartościami wskaźników i parametrów określających macierzystość (TOC, S2, HI; tab. 13-14), na dodatek wartość parametru S1 (1,76 mg HC/g skały) jest najwyższa spośród przebadanych próbek. Parametr S1 reprezentuje tzw. wolne węglowodory w postaci syngenetycznej lub epigenetycznej ropy naftowej wypełniającej przestrzeń porową skały. Próbka dolomitu głównego (Ca2) może zostać wg uznawanych kryteriów (tab. 14) za potencjalną skałę macierzystą o średnim potencjale węglowodorowym.

Wskaźnik MinC reprezentuje procentową zawartość węgla związanego w węglanach i pośrednio wskazuje wyższy udział węglanów w próbkach z głębokości: 1411 m (Ca2), 1415 m (A1g) i 1607,9 m (A1d) w stosunku do próbki z głębokości 1622,35 m (T1).

#### PODSUMOWANIE

Zbadane próbki skał cechsztyńskich odróżniają się potencjałem weglowodorowym. Najlepszą potencjalną skałą macierzystą z czterech przebadanych próbek jest łupek miedzionośny, cechujący się doskonałym potencjałem węglowodorowym, przy czym przeławicenia materiału ilasto--dolomitycznego w utworach anhydrytu górnego (Ald) oraz próbka dolomitu głównego (Ca2) również wykazują cechy macierzyste, w przeciwieństwie do przeławiceń iłowca wapnistego w anhydrycie dolnym (Ald), który nie posiada tych cech oraz zawiera znikomą zawartość węgla organicznego. Materia organiczna wszystkich przebadanych próbek znajduje się na granicy fazy niedojrzałej i początkowej fazy generowania weglowodorów. Wyniki badań geochemicznych materii organicznej metodą Rock-Eval 6 wskazują, że dominującym typem kerogenu rozproszonego w przebadanych skałach jest kerogen typu II i III. Osiągnięte rezultaty są zgodne z wynikami petrologicznych badań materii organicznej rozproszonej w skałach permu (Grotek, ten tom).