

Wyniki badań materii organicznej, historii pogromienia i ewolucji termicznej

Marcin JANAS, Ewelina KRZYŻAK

badania geochemiczne materii organicznej ordowiku i syluru metodą rock-eval

Badania materii organicznej syluru i ordowiku w rejonie otworów wiertniczych Jezioro Okręgle IG 1 oraz Jezioro Okręgle IG 2 mają swoje uzasadnienie, ponieważ w wapieniach (strukturach rafowych?) syluru i ordowiku we wschodniej części obwodu kaliningradzkiego oraz na terenie Litwy i Łotwy stwierdzono występowanie objawów złóż w gwałtowności (VGD, 2010; Lukianowa i in., 2011), a lokalizacja potencjalnych poziomów macierzystych w profilu skał dolnego paleozoiku wschodniej części basenu bałtyckiego pozostaje zagadnieniem niezwykle ciekawym z punktu widzenia geologii naftowej.

W rozdziale przedstawiono interpretację 16 nowych wyników analiz Rock-Eval, wykonanych na fragmentach rdzeni wiertniczych z otworów wiertniczych Jezioro Okręgle IG 1 oraz Jezioro Okręgle IG 2.

Analiza pirolityczna Rock-Eval jest najbardziej rozpoznawczym, wstępny, geochemiczny metodą badania potencjalnych skał macierzystych dla w gwałtowności.

Pozwala ona na określenie m.in. potencjału w gwałtowności, typu kerogenu zawartego w skałach oraz dojrzałości termicznej materii organicznej. Metoda została opracowana w latach 70. XX w. we Francuskim Instytucie Naftowym – IFP. Zarys metodyki badań został przedstawiony w pracach polskich i zagranicznych autorów (np. Espitalié i in., 1977, 1985; Kotarba, Szafran, 1985; Wilczek, Merta, 1992; Lafargue i in., 1998; Behar i in., 2001; McCarthy i in., 2011).

Analizy aparatem Rock-Eval 6 wykonano w laboratorium Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego na potrzeby przygotowania tego rozdziału. 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.

Parametry i wskaźniki otrzymane przy użyciu metody Rock-Eval 6 podsumowano w tabelach 20 i 21.

tabela 20

parametry i wskaźniki dostarczane w wyniku analizy rock-eval 6

Parameters and indicators delivered by Rock-Eval 6 analysis

Mierzone parametry Measured parameters	Jednostka Unit	Nazwa Name
S1	mgHC/g skały	wolne w gwałtowności
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 w gwałtowności
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

tabela 21

Wskaźniki obliczone na podstawie parametrów pomierzonych podczas analizy pirolitycznej Rock-Eval 6

Indicators based on parameters measured during Rock-Eval 6 analysis

Obliczone wskaźniki Calculated indicators	Jednostka Unit	Wzór Formula	Nazwa parametru Parameter name
T_{max}	°C	$TpS2 - T_{max}$	temperatura maksymalnego generowania w głowodorów
PI	–	$S1/(S1 + S2)$	wskaźnik generowania
PC	% wag.	$(S1+S2) \cdot 0,083 + (S3 \cdot 12/440) + (S3CO+1/2 \cdot S3'CO) \cdot 12/280$	w giel organiczny podatny na proces pirolizy
RC CO	% wag.	$(S4CO \cdot 12/280)$	w giel organiczny rezydualny (CO)
RC CO ₂	% wag.	$(S4CO_2 \cdot 12/440)$	w giel organiczny rezydualny (CO ₂)
RC	% wag.	RC CO + RC CO ₂	w giel organiczny rezydualny
TOC	% wag.	PC + RC	całkowita zawartość w gila organicznego
HI	mg HC/g TOC	$(S2 \cdot 100)/TOC$	wskaźnik wodorowy
OI	mg CO ₂ /g TOC	$(S3 \cdot 100)/TOC$	wskaźnik tlenowy
OI CO	mg CO/g TOC	$(S3CO \cdot 100)/TOC$	indeks tlenowy (CO)
pyroMinC	% wag.	$(S3' \cdot 12/440) + (S3'CO/2) \cdot (12/280)$	zawartość w gila mineralnego pirolitycznego
oxiMinC	% wag.	$(S5 \cdot 12/440)$	zawartość w gila mineralnego oksydacyjnego
MinC	% wag.	pyroMinC + oxiMinC	w giel mineralny

INTERPRETACJA WYNIKÓW

Interpretacja wyników objęła próbki określenia potencjału w głowodorowego, typu oraz dojrzałości termicznej kerogenu skał ordowiku i syluru.

potencjał w głowodorowy. Wskaźnik TOC jest jednym z podstawowych wskaźników określających jako skały macierzystej. Uznaje się, że skała macierzysta zdolna do generowania w głowodorów o znaczeniu ekonomicznym musi zawierać co najmniej 0,5% wag. w gila 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 (tab. 20), określającego potencjał generacyjny, oraz wskaźnika HI, stanowiącego pośredni wyznacznik ilości wodoru związanego z materią organiczną (Dembicki, 2009). Ograniczeniem stosowania tej klasyfikacji może być zaawansowany stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej, zaniżający wyniki TOC, S2 oraz HI. Ma to miejsce, gdy znaczna część w głowodorów została już wygenerowana i powoduje, że wartości parametrów są niższe niż przed przeobrażeniem (Dembicki, 2017).

typ kerogenu. Kerogen jest określanym mianem prekursora w głowodorów i jest ściśle 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.

Najpraktyczniejszy metod rozróżnienia typu kerogenu zawartego w skałach macierzystych jest interpretacja wskaźników wodorowych (HI) i tlenowych (OI) wraz z temperaturą maksymalnego generowania w głowodorów (T_{max}) na diagramach klasyfikacyjnych HI/OI oraz HI/ T_{max} (Espitalié i in., 1985).

dojrzałość termiczna. Temperatura T_{max} jest wskaźnikiem wyrażającym stopień dojrzałości materii organicznej (fig. 33). Jest to temperatura, w której dochodzi do maksymalnego generowania w głowodorów w wyniku krakingu (termicznego rozkładu w trakcie pirolizy) kerogenu.

INTERPRETACJA WYNIKÓW DLA UTWORÓW ORDOWIKU I SYLURU

profil ordowiku – ni szego i wyszego katu (karadok i aszgil ni szy) – jest reprezentowany przez osiem próbek wapieni i ilowców z interwału głęb. 870,4–909,5 m z otworu Jezioro Okręgle IG 1 (tab. 22). Próbki te charakteryzują się niską zawartością w gila organicznego (TOC, mediana

0,36% wag.), niskim potencjałem generacyjnym (S2, mediana 0,5 mg HC/g skały) oraz znikomą zawartością tzw. wolnych w głowodorów (S1, mediana 0,22 mg HC/g skały). Materia organiczna ordowiku nie jest dojrzała termicznie, na co wskazują niskie wartości temperatury T_{max} (417–430°C,

mediana 427°C). Typ kerogenu nie jest mo liwy do zinterpretowania na podstawie wska ników wodorowych (HI) i tlenowych (OI) (fg. 34, 35). Wska niki te sugeruj wyst - powanie w ordowiku kerogenu typu III i IV, co nie jest mo liwe, gdy nie wyst powały wtedy ro liny I dowe, b d ce prekursorami tego typu kerogenu. Warto ci HI i OI nie s wi c wiarygodne, najprawdopodobniej ze wzgl du na niskie warto ci wska nika TOC i niski potencjał generacyjny (S2), a kerogen rozproszony w skałach jest zapewne typu II (Wi cław i in., 2010). Zbadane skały ordowiku cechuj si niskim potencjałem w glowodorowym i nie stanowi potencjalnych skał macierzystych.

profil syluru jest reprezentowany przez pi próbek iłowców i wapieni landoweru z interwału gł b. 839,5–846,1 m otworu Jezioro Okr głę IG 1 oraz trzy próbki iłowców tego samego wieku z interwału gł b. 839,5–851,5 m otworu Jezioro Okr głę IG 2 (tab. 22). Próbki syluru w obu otworach cechuj si warto ciami TOC na poziomie 0,26% wag. (mediana), warto ciami potencjału generacyjnego (S2) na poziomie 0,47 mg HC/g skały (mediana) oraz zawarto ci tzw. wolnych w glowodorów na poziomie 0,21 mg HC/g skały (mediana) (tab. 22). Warto ci T_{max} (420–432°C, mediana 426°C) wiadczy o tym, e materia organiczna syluru jest niedojrzała i nie weszła jeszcze w faz generowania w glowodorów. Przebadane skały nie wykazuj wi c potencjału w glowodorowego i nie stanowi potencjalnych skał macierzystych, z wyjątkiem dwóch próbek iłowców z gł b. 840,5 m (otwór Jezioro Okr głę IG 1) oraz ok. 850 m (otwór Jezioro Okr głę IG 2), które cechuj si bardzo wysokim potencjałem w glowodorowym – s podobne do iłowców bitumicznych z Jantaru (landower) zachodniej i rodkowej cz ci basenu bałtyckiego. Te dwie omawiane próbki reprezentuj wkładki prawie centymetrowej mi szo ci skał bogatych w wiel organiczny (TOC odpowiednio = 5,42 i 3,82% wag.), o bardzo wysokim potencjale generacyjnym (S2 odpowiednio = 19,74 i 12,97 mg HC/g skały) (tab. 22; fg. 36). Analogiczne skały ilaste stwierdzono tak e w najniższych poziomach warstw pał ckich dolnych (*sensu* Tomczyk, 1974) w otworach Bartoszyce IG 1 (1800,0 m) i Gołdap IG 1 (1418,3 m; Langier-Ku niarowa, 1974). Podobnie, jak w przypadku opisanych wy ej skał ordowiku, warto ci wska ników HI i OI próbek skał syluru nie s

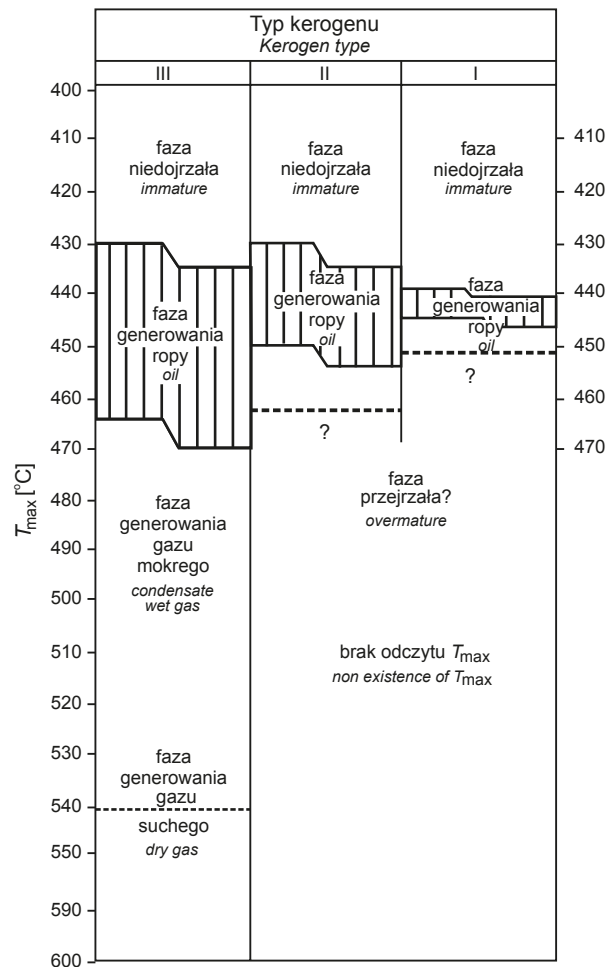


Fig. 33. zastosowanie wska nika T_{max} w celu wytypowania głównych stref generowania ropy i gazu wg Espitalié (1986)

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

wiarygodne i nie pozwalaj na poprawn interpretacj typu kerogenu, oprócz dwóch wyróż nionych próbek, które wykazuj cechy macierzyste. Warto ci wska ników HI i OI tych dwóch próbek na diagramach korelacyjnych wyra nie wskazuj na kerogen typu II (fg. 34, 35).

WNIOSKI

W rozdziale przedstawiono interpretacj nowych wyników analiz Rock-Eval, wykonanych na fragmentach rdzeni wiertniczych ordowiku i syluru otworów Jezioro Okr głę IG 1 oraz Jezioro Okr głę IG 2. Przebadane wapienie i iłowce nie wykazuj w wi kszoci cech skał macierzystych, prócz dwóch cienkich (rz du centymetrów) wkładek iłowców o bardzo wysokim potencjale w glowodorowym, najprawdopodobniej reprezentuj cych warstwy

pał ckie dolne (*sensu* Tomczyk, 1974). Materia organiczna ordowiku i syluru wyst puje najpewniej pod postaci kerogenu typu II (Wi cław i in., 2010) i nie jest dojrzała termicznie. Stwierdzone w profilach syluru (landoweru) cienkie wkładki macierzyste mog by odpowiednikami wiekowymi skał macierzystych formacji Dobeles, wyst puj - cych na terenie obwodu kaliningradzkiego, Litwy i Łotwy (VGD, 2010; Zdanaviciute, Lazauskiene, 2007).

tabela 22

zestawienie wartości parametrów i wskaźników rock-eval 6 ordowickiego i syluru

List of the Rock-Eval 6 parameters and indicators of Ordovician and Silurian rocks

Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Głębokość Depth	S1 [mgHC/g skały [mgHC/g rock]	S2 [mgCO ₂ /g skały [mgCO ₂ /g rock]	S3 [mgCO ₂ /g skały [mgCO ₂ /g rock]	T _{max} [°C]	HI [mgHC/g TOC]	OI [mgCO ₂ /g TOC]	PI [mgHC/g skały [mgHC/g rock]	TOC [% wag] [wt. %]	RC	PC	MinC [%]
jeziorko okrągłe 1													
Sylur	iłowiec	839,5	0,22	0,55	0,61	426	215	238	0,29	0,25	0,17	0,09	1,58
		840,5	1,50	19,74	2,80	420	364	52	0,07	5,42	3,53	1,90	0,44
		841,3	0,21	0,47	0,50	427	198	212	0,32	0,24	0,16	0,08	1,49
	wapie	844,0	0,17	0,37	0,73	429	143	285	0,32	0,26	0,18	0,08	2,31
		846,1	0,15	0,43	0,92	428	144	306	0,26	0,30	0,22	0,08	2,96
		870,4	0,18	0,44	0,85	417	80	154	0,29	0,55	0,47	0,09	4,03
Ordowik	wapie	873,5	0,24	0,38	0,64	430	121	205	0,39	0,31	0,23	0,08	3,98
		885,0	0,15	0,42	0,77	430	210	385	0,27	0,20	0,12	0,08	2,18
		894,5	0,29	0,68	0,49	430	197	143	0,30	0,34	0,24	0,10	9,47
	wapie detrytyczny	898,0	0,18	0,43	0,90	427	117	247	0,30	0,37	0,28	0,09	5,01
		907,0	0,19	0,58	1,00	427	514	891	0,25	0,11	0,01	0,10	0,54
		907,1	0,24	0,56	1,11	425	143	284	0,30	0,39	0,28	0,11	3,91
909,5	0,29	1,75	0,62	421	437	155	0,14	0,40	0,21	0,19	8,90		
jeziorko okrągłe 2													
Sylur	iłowiec	839,5	0,25	0,61	0,70	424	134	153	0,29	0,46	0,36	0,10	1,42
		ok. 850	1,06	12,97	1,70	421	339	44	0,08	3,82	2,57	1,25	0,44
		851,5	0,18	0,35	0,56	432	129	208	0,35	0,27	0,20	0,07	2,48

S1 – zawartość węgla w gwałdowniach w próbce skalnej, uwolnionych w trakcie pirolizy w temperaturze 300°C / content of free hydrocarbons released during pyrolysis at 300°C

S2 – zawartość w gwałdowniach powstałych podczas pierwotnego krakingu kerogenu w temperaturze od 300 do 650°C / content of hydrocarbons released during primary cracking of kerogen at temperature between 300 and 650°C

S3 – zawartość CO₂ z destrukcji materii organicznej / CO₂ content released from organic matterT_{max} – temperatura, w której występuje maksymalny kraking kerogenu S2 i następuje maksimum generowania w gwałdowniach / temperature of maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen during pyrolysis

HI – wskaźnik wodnorodny liczony ze wzoru: (S2 · 100) / TOC / hydrogen index calculated from the formula as above

OI – wskaźnik tlenowy liczony ze wzoru: (S3 · 100) / TOC / oxygen index calculated from the formula as above

PI – wskaźnik produktywności liczony ze wzoru: S1 / (S1 + S2) / production index calculated from the formula as above

TOC – całkowita zawartość węgla organicznego liczona ze wzoru: PC + RC / total organic carbon content calculated from the formula as above

RC – zawartość węgla rezydualnego / residual carbon

PC – zawartość węgla pirolitycznego / pyrolyzable carbon

MinC – całkowita zawartość węgla mineralnego / mineral carbon

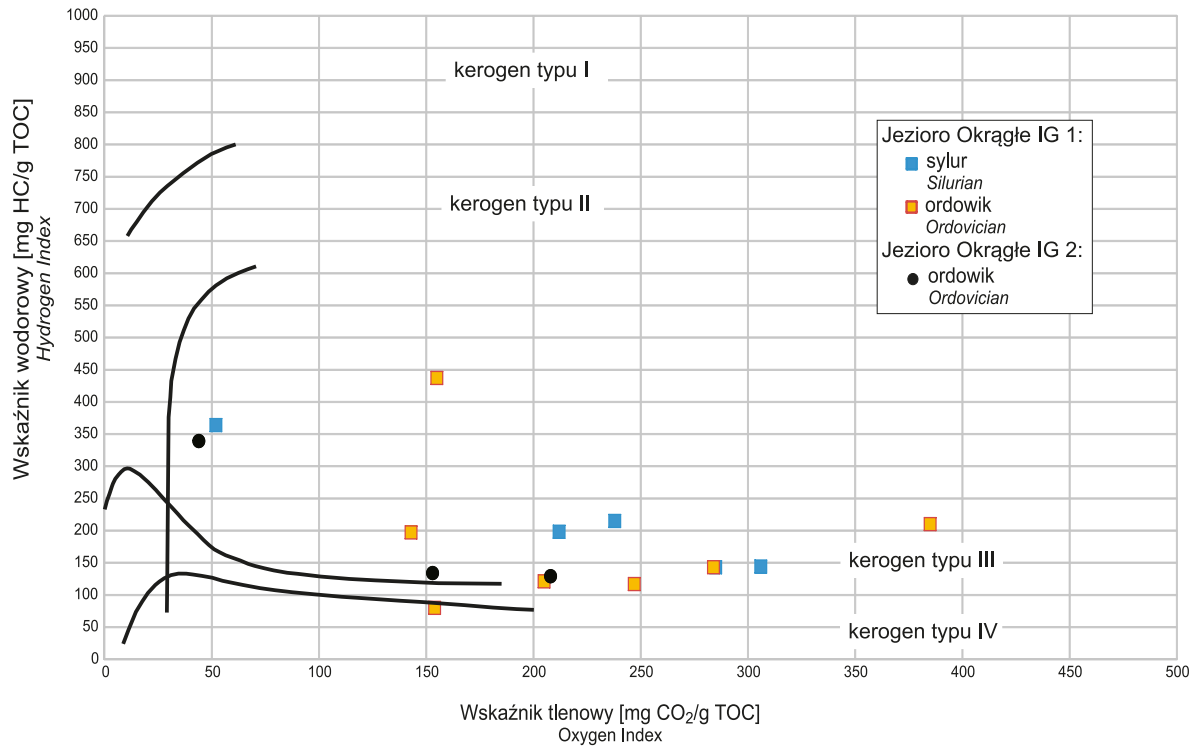


Fig. 34. diagram zależności HI/OI przedstawiający średnie wartości wszystkich interpretowanych wyników

cielki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitaliego 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 Espitaliego et al. (1985); HI – hydrogen index, OI – oxygen index

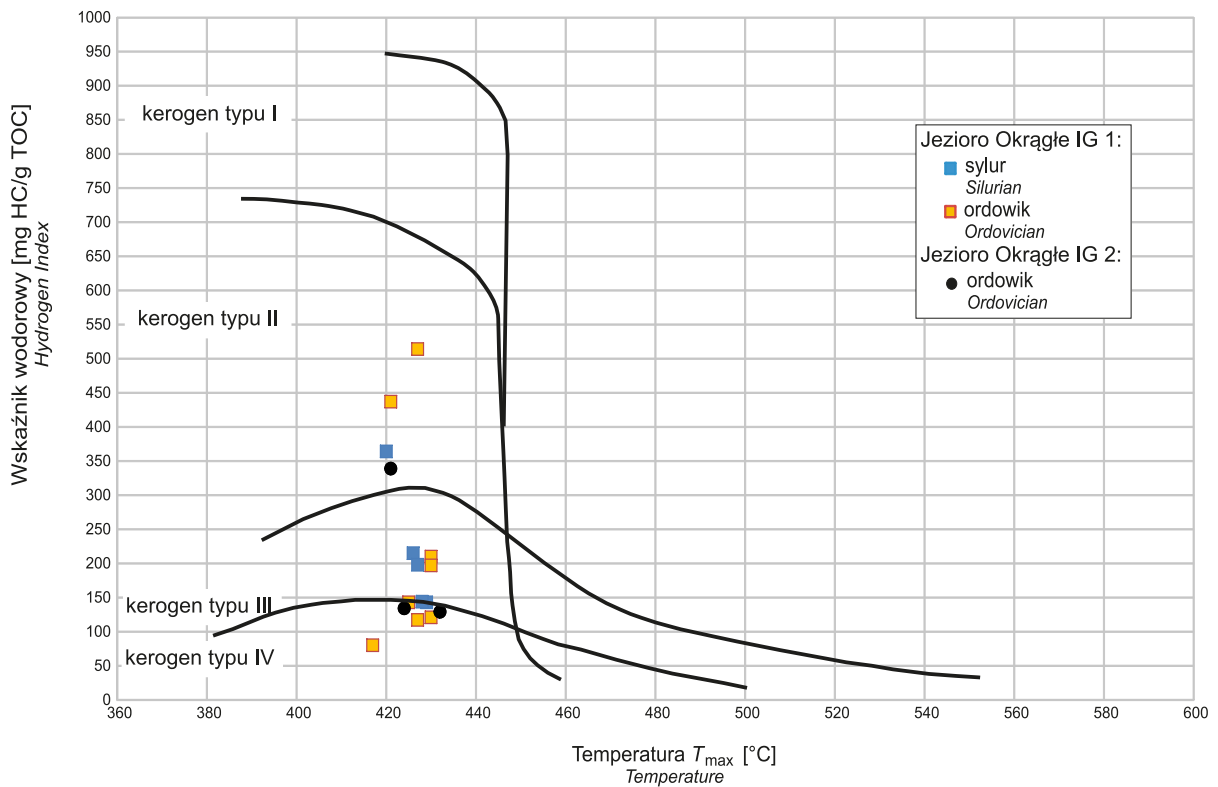


Fig. 35. diagram zależności HI/T_{max} przedstawiający wyniki przebadanych próbek

HI/T_{max} diagram showing the results of analysed samples

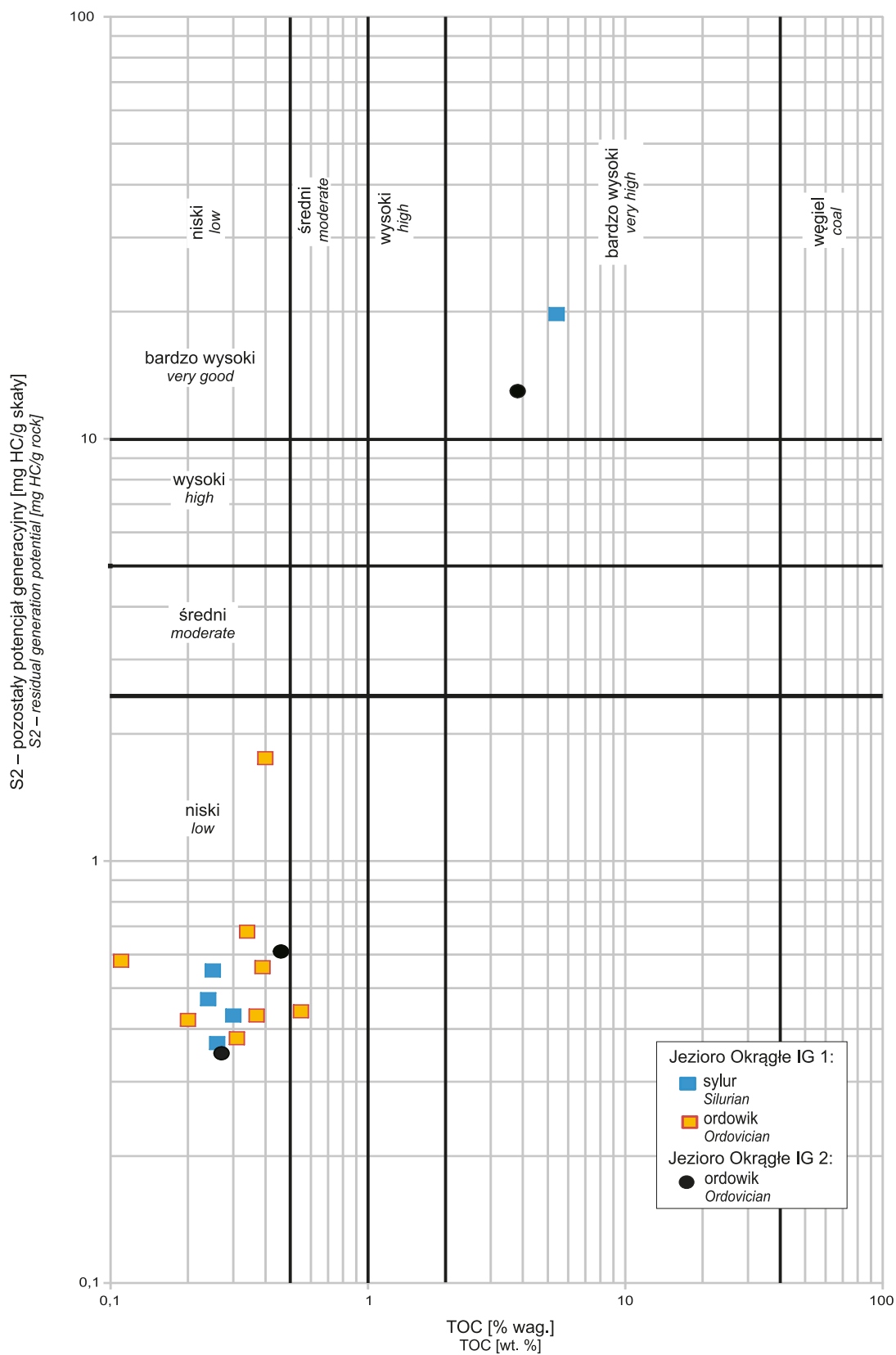


Fig. 36. diagram zależności S2/TOC próbek w skali logarytmicznej

Linie klasyfikacyjne wg Dembickiego (2017)

S2/TOC diagram of analysed samples in logarithmic scale

Classification lines after Dembicki (2017)

