# Petrologiczne rozpoznanie materii organicznej rozproszonej w sylurskich łupkach Gór Bardzkich (Sudety)

## Grzegorz J. Nowak<sup>1</sup>

**Petrological identification of dispersed organic matter in Silurian shales of the Bardo Mts. (Sudetes).** Prz. Geol., 67: 183–185; doi: 10.7306/2019.15

A b s t r a c t. The present paper is focused on the petrological characteristics of dispersed organic matter of the Silurian part of the Graptolite Shales from the Bardo Mts. (Sudetes). The most abundant organic component is secondarily altered organic matter represented by solid bitumen. Based on the results obtained by optical microscopy, it was possible to distinguish several types of solid bitumen. They were determined as granular, porous, coke-like, mosaic and fluidal types. All bitumen types are optically isotropic. Bitumen reflectance varies between 1.37 and 1.62%. Based on the % reflectance values, the solid bitumen identified in the studied samples are classified as pyrobitumen.

Keywords: Bardo Mts., Silurian, shales, dispersed organic matter, solid bitumen, bitumen reflectance

Globalne rozprzestrzenienie kambryjsko-sylurskich łupków wzbogaconych w materię organiczną i możliwość występowania w nich gazu ziemnego spowodowały w ostatnich latach wzrost zainteresowania tymi skałami. W Polsce skały dolnego paleozoiku występują m.in. w Górach Bardzkich (ryc. 1), które w nomenklaturze geologicznej są określane jako struktura bardzka (Oberc, 1972). Według Wajsprycha (1978) w strukturze tej występują dwa odrębne zespoły skalne: pierwszy wieku późnodewońskiego i wczesnokarbońskiego – autochtoniczny (fliszowy) oraz drugi – składający się ze skał wieku ordowicko-dewońskiego, które znajdują się w pozycji allochtonicznej (ryc. 2).

## CEL BADAŃ

Dotychczasowy stan petrologicznego rozpoznania materii organicznej w skałach osadowych Gór Bardzkich jest zdecydowanie niewystarczający do tego, by można było precyzyjnie określić jej rolę w przebiegu procesów geologicznych. Celem badań było petrologiczne rozpoznanie materii organicznej rozproszonej w sylurskich czarnych i szarych łupkach ilastych oraz łupkach ilasto-krzemionkowych, krzemionkowych i lidytach reprezentujących fragment sylurskich łupków graptolitowych struktury bardzkiej (ryc. 2) i sprecyzowanie 1) typów materii organicznej w badanych skałach oraz 2) określenie stopnia jej dojrzałości termicznej na podstawie pomiarów refleksyjności materii organicznej. Próbki do badań pochodziły z profilu we wsi Zdanów oraz z odsłonięcia w Wojciechowicach (ryc. 1).

### WYNIKI

Sylurskie łupki graptolitowe osadziły się w warunkach euksynicznych (Porębska, 1982; Wyżga, 1987), co sugerowało obecność w nich materii organicznej, której poznanie z zastosowaniem badań mikroskopowych umożliwiłoby



**Ryc. 1.** Schematyczna mapa geologiczna Gór Bardzkich (wg Wajsprycha, 1978) **Fig. 1.** Schematic geological map of the Bardo Mts. (after Wajsprych, 1978)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, al. Jaworowa 19, 53-122 Wrocław; gnow@pgi.gov.pl

określenie typu kerogenu. Jednak wyniki obserwacji mikroskopowych i badań petrograficznych wykazały brak kerogenu. W skałach tych występują natomiast dwa zasadnicze składniki organiczne: 1) relikty przeobrażonych zooklastów oraz 2) wtórnie przeobrażona witrynitopodobna materia organiczna, którą tworzą stałe bituminy.

Zooklastami są fragmenty graptolitów i ich drobny detrytus o cechach fizycznych przypominających witrynit. Jednak ziarnista morfologia oraz niewielkie rozmiary fragmentów graptolitów uniemożliwiają wykorzystanie ich powierzchni do pomiarów refleksyjności w celu określenia stopnia dojrzałości termicznej.

Diagnozę materii organicznej umożliwiły różnice jej właściwości optycznych (refleksyjność, morfologia, barwa,



Ryc. 2. Profil litostratygraficzny sekwencji allochtonicznej w Górach Bardzkich (wg Haydukiewicz, 1990)

Fig. 2. Lithostratigraphic profile of the allochthonous sequence of the Bardo Mts. (after Haydukiewicz, 1990)

relief i fluorescencja). Dominujacym składnikiem organicznym badanych łupków sylurskich są stałe bituminy witrynitopodobne. Właściwości optyczne tych bituminów i inne ich cechy fizyczne można przedstawić następująco: 1) forma występowania – stałe bituminy tworzą głównie wypełnienia porów, spękań i szczelin oraz przestrzeni międzyziarnowych bądź występują jako nagromadzenia drobnodyspersyjne w tle mineralnym (ta forma prawdopodobnie jest pozostałością po kerogenie); 2) stałe bituminy cechują się brakiem właściwego im kształtu, dopasowując się do kształtu przestrzeni i próżni, które wypełniają; jest to cecha odróżniająca je od macerałów, które wykazują charakterystyczne dla nich kształty i pokrój; 3) barwa – stałe bituminy obecne w sylurskich łupkach graptolitowych mają stosunkowo monotonną kolorystykę; przybierają barwy szare o różnych odcieniach, co uwidacznia się zwłaszcza w odmianach o teksturach ziarnistej i mozaikowej; 4) tekstura - w badanych łupkach oznaczono stałe bituminy ziarniste, porowate, koksopodobne, mozaikowe i fluidalne (ryc. 3 - patrz str. 207); niektóre partie stałych bituminów o teksturze ziarnistej miewają jednorodne powierzchnie, umożliwiające wykonanie pomiarów refleksyjności; na powierzchniach części bituminów były widoczne drobne pory, ujawniające charakterystyczną teksturę porowatą; modyfikacją stałych bituminów typu porowatego są bituminy koksopodobne, które mają teksturę pseudopęcherzykową, przypominającą te, którą można obserwować w koksach naturalnych; bituminy mozaikowe składają się z domen o zmiennej refleksyjności i w różnych odcieniach szarej barwy; stałe bituminy, które wcześniej wypełniły szczeliny, mogły zostać ponownie przeobrażone przez krążące roztwory

Tabela 1. Refleksyjność stałych bituminów (SBRo) z profilu w Zdanowie

Symbol próbki <i>Sample</i> symbol	SBRo [%]	VR0 <sub>eq</sub> <sup>1</sup> [%]	VR0 <sub>eq</sub> <sup>2</sup> [%]	VR0 <sub>eq</sub> <sup>3</sup> [%]	VR0 <sub>eq</sub> <sup>4</sup> [%]
ZD-1-N	1,60	1,70	1,69	1,65	1,76
ZD-1-1-N	1,59	1,69	1,68	1,64	1,75
ZD-2-N	1,62	1,72	1,71	1,67	1,78
ZD-2-S	1,55	1,65	1,63	1,59	1,71
ZD-2-2-S	1,57	1,67	1,66	1,61	1,73
ZD-2-3-S	1,57	1,67	1,66	1,61	1,73
ZD-3-1A-1	1,55	1,65	1,63	1,59	1,71
ZD-3-1-S	1,41	1,50	1,47	1,44	1,58
ZD-3-1-2-S	1,40	1,49	1,46	1,43	1,57
ZD-3-2-3-S	1,41	1,50	1,47	1,44	1,58
ZD-3-3-S	1,40	1,49	1,46	1,43	1,57
ZD-4-1-S	1,37	1,46	1,43	1,40	1,54
ZD-4-1-2-S	1,40	1,49	1,46	1,43	1,57
ZD-4-1-3-S	1,39	1,48	1,45	1,42	1,56
ZD-5-1-S	1,40	1,49	1,46	1,43	1,57
ZD-5-2	1,38	1,47	1,44	1,41	1,55
ZD-6-1-S	1,39	1,48	1,45	1,42	1,56
ZD-7-1-S	1,46	1,55	1,53	1,50	1,62

Table 1. Solid bitumen reflectance (SBRo) of the Zdanów profile

Przeliczenia ekwiwalentu witrynitu wg równań / Calculations of the vitrinite reflectance equivalent (VRoeq) according to equations:

 $VRo_{eq}^{1} = (SBRo + 0.03)/0.96 - Bertrand, 1990$  $VRo_{eq}^{2} = (SBRo - 0.13)/0.87 - Bertrand, 1993$ 

$$\label{eq:VR0_{eq}^{5/2}} \begin{split} &VR0_{eq}^{5/2} = (SBRo - 0, 13)/0, 8'/ - \text{Bertrand}, 1775 \\ &VR0_{eq}^{3} = (SBRo + 0, 059)/0, 936 - \text{Bertrand}, \text{Malo}, 2001 \\ &VR0_{eq}^{4} = (SBRo + 0, 2443)/1, 0495 - \text{Schoenherr i in.}, 2007 \end{split}$$

**Tab. 2.** Refleksyjność stałych bituminów (SBRo) w skałach z odkrywki w Wojciechowicach

**Table 2.** Solid bitumen reflectance (SBRo) results in rocks of the

 Wojciechowice outcrop

Symbol próbki Sample symbol	SBRo [%]	VR0 <sub>eq</sub> <sup>1</sup> [%]	VR0 <sub>eq</sub> <sup>2</sup> [%]	VR0 <sub>eq</sub> <sup>3</sup> [%]	VR0e <sup>q4</sup> [%]
WCH -1	1,59	1,69	1,68	1,64	1,75
WCH-2	1,56	1,66	1,64	1,60	1,72
WCH-3	1,58	1,68	1,67	1,62	1,74
WCH-K-1	1,41	1,50	1,47	1,44	1,58
WCH-K-2	1,39	1,48	1,45	1,42	1,56
WCH-K-3	1.40	1.49	1.46	1.43	1.57

Przeliczenia ekwiwalentu witrynitu  $(VRo_{eq})$  jak w tabeli 1 Calculations of vitrinite reflectance equivalent ( $VRo_{eq}$ ) see table 1

hydrotermalne, przyjmując charakterystyczną teksturę fluidalną; 5) cechy optyczne – stałe bituminy pod względem optycznym są izotropowe; 6) refleksyjność – mniej więcej stała w poszczególnych odmianach; może być zmienna, jeśli w badanej skale występują różne populacje stałych bituminów; refleksyjność może się także zmieniać w obrębie jednego obiektu, co jest uzależnione od tekstury stałych bituminów – w przypadku domen tworzących strukturę mozaikową, różne fragmenty takiego obiektu mogą wykazywać różne wartości Ro; 7) kolor fluorescencji – badane stałe bituminy nie wykazują zjawiska barwnej fluorescencji.

Gdy w skałach nie ma witrynitu, oszacowanie wielkości stopnia dojrzałości termicznej można przeprowadzić na podstawie refleksyjności materii witrynitopodobnej, a w przypadku łupków sylurskich Gór Bardzkich na podstawie refleksyjności stałych bituminów (SBRo). Refleksyjność stałych bituminów pomierzona w łupkach graptolitowych występujących w dolnym fragmencie profilu w Zdanowie wynosi 1,37–1,62% (tab. 1). Odmiany litologiczne reprezentujące łupki krzemionkowe i lidyty cechują się nieco wyższymi wartościami SBRo (1,46–1,62%) w stosunku do tych, które pomierzono w łupkach ilastych (1,37–1,41%). Podobny trend dystrybucji wartości SBRo w zależności od litologii zaobserwowano w próbkach z Wojciechowic – refleksyjność łupków krzemionkowych i lidytów osiągała 1,56–1,58%, a łupków ilastych 1,39–1,41% (tab. 2).

Wykorzystanie wyników pomiarów SBRo jest przydatne do oszacowania ekwiwalentu witrynitu (VRo<sub>eq</sub>). Zastosowano kilka wzorów używanych do takich przeliczeń dla skał od syluru po dewon (Bertrand, 1990, 1993; Bertrand, Malo, 2001) oraz utworów od późnego prekambru do wczesnego kambru (Schoenherr i in., 2007). Szacunki wykazały, że wyliczone ekwiwalenty refleksyjności witrynitu są nieco wyższe od pomierzonych wartości SBRo w łupkach syluru Gór Bardzkich, lecz różnice te są nieznaczne, zwykle rzędu kilku setnych procenta, a sporadycznie uzyskano wyniki przekraczające 0,1% (tab. 1, 2). Wszystkie z wyliczonych wartości VRo<sub>eq</sub> wskazują na poziom dojrzałości reprezentujący fazę kondensatów i mokrego gazu. Pomierzone wartości SBRo oraz ich przeliczenia na VRoeq dają przesłankę do uznania badanej materii organicznej za poropny typ stałych bituminów, którego powstanie jest związane wyższymi stopniami dojrzałości termicznej (począwszy od okna ropnego). Typ ten jest produktem wtórnego przeobrażenia płynnych węglowodorów w wyniku krakingu ropy, który umożliwia powstanie gazu i stałych bituminów (Mastalerz i in., 2018).

Refleksyjność i intensywność fluorescencji stałych bituminów są głównymi kryteriami optycznymi ich klasyfikacji. Landis i Castaňo (1995) określili bituminy o SBRo > 0,7% jako pirobitumin. Obecnie wartość SBRo 1,5% uznaje się za graniczną do wyróżniania pirobituminu, a gdy skały cechują się znacznym wzbogaceniem w siarkę, sugerowane jest obniżenie granicy pomiędzy stałymi bituminami a pirobituminem do SBRo 1,3% (Lewan, Pawlewicz, 2017; Mastalerz i in., 2018). Wartości SBRo w sylurskich łupkach Gór Bardzkich zawierają się w przedziale 1,37–1,62%, przy czym wartości SBRo poniżej 1,5% uzyskano z pomiarów łupków ilastych, w których mikroskopowo stwierdzono obecność siarczkowych minerałów kruszcowych. Można zatem uznać, że stałe bituminy występujące w badanych łupkach syluru reprezentują pirobitumin.

#### **WNIOSKI**

W badanych łupkach syluru Gór Bardzkich nie stwierdzono obecności kerogenu. W materii organicznej rozproszonej w tych skałach występują jedynie 1) przeobrażone relikty zooklastów – fragmenty graptolitów oraz 2) wtórnie przeobrażona witrynitopodobna materia organiczna, którą tworzą stałe bituminy. Ze względu na teksturę wyróżniono następujące typy stałych bituminów: ziarniste, porowate, koksowe, mozaikowe i fluidalne. Refleksyjność stałych bituminów zawiera się w przedziale 1,37-1,62%, co odpowiada fazie kondensatów i mokrego gazu. Badane bituminy należy uznać za wtórnie przeobrażoną materię organiczną, określoną jako pirobitumin powstały w wyniku generacji (ekspulsji) weglowodorów. Zatem badane skały sylurskie struktury bardzkiej nie mają obecnie odpowiedniego potencjału generacyjnego i nie spełniają warunków skały macierzystej.

Artykuł napisano w ramach realizacji tematu *Stopień doj*rzałości termicznej i typ materii organicznej rozproszonej w sylurskich łupkach Gór Bardzkich, finansowanego z dotacji MNiSW.

#### LITERATURA

BERTRAND R. 1990 – Correlations among the reflectances of vitrinite, chitinozoas, graptolites and scolecodonts. Org. Geochem., 15: 565–576. BERTRAND R. 1993 – Standardization of solid bitumen reflectance to vitrinite in some Paleozoic sequences of Canada. Energy Sources, 15: 269–287. BERTRAND R., MALO M. 2001 – Source rocks analysis, thermal maturation and hydrocarbon generation in the Siluro-Devonian rocks of the Gaspe belt basin, Canada. Bull. Can. Petrol. Geol., 49: 238–261.

HAYDUKIEWICZ J. 1990 – Stratigraphy of paleozoic rocks of the Góry Bardzkie and some remarks on their sedimentation (Poland). N. Jb. Geol. Paläont., 179 (2/3): 275–284.

LANDIS C.R., CASTAÑO J.R. 1995 – Maturation and bulk chemical properties of suite of solid hydrocarbons. Org. Geochem., 22: 137–149. LEWAN M.D., PAWLEWICZ M.J. 2017 – Revaluation of thermal maturity stages of petroleum formation of the Mississippian Barnet Shale, Fort Worth Basin, Texas. Am. Assoc. Pet. Geol., Bull., 2017: 1945–1970. MASTALERZ M., DROBNIAK A., STANKIEWICZ A.B. 2018 – Origin, properties, and implications of solid bitumen in source-rok reservoir: A review. Int. Jour. Coal. Geol., 195: 14–36.

OBERC J. 1972 – Struktura bardzka. [W:] Budowa Geologiczna Polski. T. IV, Tektonika, cz. 2, Sudety i obszary przyległe. Wyd. Geol., Warszawa.

PORĘBSKA E. 1982 – Latest Silurian and Early Devonian graptolites from Żdanów Section, Bardo Mts. (Sudetes). Ann. Soc. Geol., Pol., 52: 89–209. SCHOENHERR J., LITTKE R., URAI J.L., KUKLA P. A., ZUWENA R. 2007 – Polyphase thermal evolution in Infra-Cambrian Ara Group (South Oman Salt Basin) as deduced by maturity of solid reservoir bitumen. Org. Geochem., 38: 1293–1318.

WAJSPRYCH B. 1978 – Allochtoniczne skały paleozoiczne w osadach wizeńskich Gór Bardzkich (Sudety). Ann. Soc. Geol. Pol., 48: 99–127. WYŻGA B. 1987 – Sedymentacja dolnego paleozoiku Gór Bardzkich. Geol. Sud., 22: 19–145.

# Petrologiczne rozpoznanie materii organicznej rozproszonej w sylurskich łupkach Gór Bardzkich (Sudety) – patrz str. 183 Petrological recognition of dispersed organic matter in Silurian shales of the Bardo Mts. (Sudetes) – see p. 183



**Ryc. 3.** Mikrofotografie różnych typów stałych bituminów występujących w sylurskich łupkach graptolitowych Gór Bardzkich (światło odbite, optyka imersyjna):  $\mathbf{A}$  – Fragment spękanych ziarnistych stałych bituminów;  $\mathbf{B}$  – W centrum fotografii widoczne porowate stałe bituminy, wyżej reliktowa forma zooklastu;  $\mathbf{C}$  – Silnie porowate stałe bituminy koksopodobne o teksturze pseudopęcherzykowej;  $\mathbf{D}$  – Międzyziarnowa forma występowania stałych bituminów;  $\mathbf{E}$  – Mozaikowe stałe bituminy występujące w zmienionym hydrotermalnie tle skały;  $\mathbf{F}$  – Stałe bituminy o teksturze fluidalnej

Fig. 3. Photomicrographs showing types of solid bitumen of the Silurian graptolite shales of the Bardo Mts. (reflected light, oil immersion): A – Fissured particle of granular solid bitumen; B – Porous solid bitumen in the centre of the photo, above the zooclast relic is visible; C – Strongly porous coke-like solid bitumen of the pseudo-bubble texture; D – Intergranular form of occurrence of SB; E – Mosaic solid bitumen occurring in the hydrothermally changed matrix; F – Solid bitumen showing fluidal texture