

WYNIK BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ I WĘGLOWODORÓW

Grzegorz J. NOWAK

WYNIKI POMIARÓW REFLEKSYJNOŚCI WITRYNITU – STOPIEŃ DOJRZAŁOŚCI TERMICZNEJ MATERII ORGANICZNEJ ROZPROSZONEJ W SKAŁACH KLASTYCZNYCH DEWONU

Obiektem badań były próbki skał klastycznych stratygraficznie reprezentujące utwory dewonu środkowego i górnego – odpowiednio żywet i fran. Dodatkowo zamieszczone wyniki wcześniej wykonanych pomiarów refleksyjności materii organicznej (głównie huminitu – Grotek w: Żelichowski i in., 1986) ze skał jury dolnej i środkowej – odpowiednio hetangu, pliensbachu, toarku i keloweju dolnego.

Celem badań było określenie stopnia dojrzałości termicznej na podstawie rezultatów pomiarów średniej wartości odbicia światła – refleksyjności witrynitów (VR_O) dla skał dewonu. Ponadto przedstawiono dane na temat wartości refleksyjności huminitu z wykonanych badań dla skał jury (Grotek w: Żelichowski i in., 1986).

METODA BADAŃ

Do badań w świetle odbitym wykorzystano preparaty mikroskopowe, które stanowiły zgłady kawałkowe nawierconych skał klastycznych dewonu z otworu Brojce IG 1. Zgłady zostały wykonane z ułamków skalnych silnie zdeintegrowanego rdzenia z otworu. Dostarczone do badań preparaty mikroskopowe do światła odbitego reprezentowały skały klastyczne, głównie iłowce i mułowce o szarobrunatnej i szarej barwie. Badane preparaty charakteryzował zróżnicowany stopień wypolerowania materii organicznej. Stąd wyszukiwanie właściwych obiektów nadających się do wykonania pomiarów refleksyjności witrynitów było utrudnione i czasochłonne.

Wykonano analizy mikroskopowe materii organicznej (MO), stosując technikę światła odbitego (petrologia organiczna – wykorzystująca metodykę i nomenklaturę zaczerpniętą wprost z petrologii węgla). Badania materiału organicznego obecnego w dostarczonych preparatach wykonano zgodnie z procedurami rekomendowanymi przez *International Committee for Coal and Organic Petrology* – ICCP (Stach i in., 1982; Taylor i in., 1998; ICCP, 1998, 2001). Grotek (w: Żelichowski i in., 1986) wyróżniła w skałach jury macerały węgla brunatnego, które są charakterystyczne dla grupy huminitu wg klasyfikacji ICCP System 1994 (Sýkrová i in., 2005). W przeprowadzonych badaniach posługiwano się zestawem optyczno-elektronicznym firmy *Carl Zeiss*, w którego skład wchodzi: mikroskop *Axiolmager A1m* przeznaczony do badań w świetle odbitym – (i) białym przy zastosowaniu oświetlacza halogenowego oraz (ii) ultrafioletowym – przy użyciu lampy HBO umożliwiającej obserwację zjawiska barwnej fluorescencji macerałów pod-

czas naświetlania preparatu światłem ultrafioletowym. W czasie prowadzenia obserwacji i analiz petrograficznych materii organicznej stosowano optykę imersyjną, używając do tego celu obiektywów o powiększeniach 20× i 50×. Całkowite powiększenie przy zastosowaniu okularów o powiększeniu 10× i ww. obiektywów imersyjnych wynosiło 200× i 500×. Ze względu na brak większych koncentracji rozproszonej materii organicznej w skałach dewonu nie było możliwym wykonanie ilościowej analizy macerałów.

W skład wspomnianego wyżej zestawu optyczno-elektronicznego wchodzi także system fotometru *MSP 200* firmy *J&M GmbH* sprzężony z wyżej wymienionym mikroskopem. System ten umożliwia pomiary refleksyjności (zdolności odbicia światła) materii organicznej oraz dokonuje analizy statystycznej dla wykonanej serii pomiarów. Określenie stopnia dojrzałości termicznej przeprowadzono w oparciu o wyniki pomiarów zdolności odbicia światła (refleksyjności) witrynitów (VR_O). Aparatura była justowana z użyciem dwóch wzorców o wartościach refleksyjności 0,905 i 1,717%. Pomiary wykonywano w warunkach pokojowych przy temperaturze otoczenia $\pm 23^\circ\text{C}$. Do pomiarów używano obiektywu immersyjnego o powiększeniu 50×, a za ciecz immersyjną posłużył oryginalny olej firmy *Zeiss* o współczynniku odbicia światła $n_c = 1,518$ (w temp. $\pm 23^\circ\text{C}$). Liczba pomiarów dla jednej próbki skalnej wahała się od 3 do 50 i zależała od obecności odpowiednich (nadających się do wykonania pomiarów) fragmentów witrynitów, które cechowały się odpowiednią wielkością i w miarę homogeniczną strukturą. Ogółem wykonano pomiary dla 23 próbek skał dewonu.

WYNIKI

Mikroskopowe rozpoznanie materii organicznej

Skaly dewonu. Obserwacje mikroskopowe pozwoliły stwierdzić skąpe występowanie rozproszonej materii organicznej, występującej głównie jako pojedyncze ziarna organiczne. Materię organiczną rozproszoną w skalach dewonu reprezentują macerały grup wityrynytu oraz inertynitu. Wityrynit jest w omawianych skalach obecny jako niewielkie detrytyczne fragmenty, które można określić jako wityrodetrynit.

Inertynit jest reprezentowany przez detrytyczną odmianę – inertodetrynit, a w przypadku większych fragmentów można rozpoznać fragmenty ścian komórkowych stanowiących części fuzynitu lub semifuzynitu. Sporadycznie obserwowano silnie zdegradowany makrynit.

Ze względu na stopień dojrzałości termicznej wyrażony wartościami refleksyjności wityrynytu (R_o) powyżej 1,2% (patrz poniżej), która to wartość jest graniczą dla zachowania liptynytu, w badanych skalach dewonu nie stwierdzono obecności macerałów tej grupy.

Wymienione powyżej macerały grupy wityrynytu występujące w badanych skalach dewonu z otworu Brojce IG 1 przedstawiono na figurze 37.

Skaly jury. W skalach jurajskich stwierdzono nieliczne drobne fragmenty węgla brunatnego, pośród których zaobserwowano macerały grupy huminitu (korpohuminit, tekstynit, attrynit, żelinit), liptynytu (rezynit, sporynit, liptodetrynit) oraz inertynitu (Grotek w: Żelichowski i in., 1986).

Stopień dojrzałości termicznej materii organicznej

Skaly dewonu. W celu określenia wielkości stopnia dojrzałości termicznej wykonano dla badanych skal dewonu z otworu Brojce IG 1 pomiary średniej wartości refleksyjności wityrynytu (VR_o). Pomierzone wartości tego parametru są stosunkowo wysokie i zawierają się w przedziale 1,22–1,86% (tab. 13). Uzyskane wyniki wskazują na stopień dojrzałości termicznej odpowiadający głównie stadium gazowemu.

Tabela 13

Wyniki pomiarów refleksyjności wityrynytu (VR_o) badanych próbek skal dewonu z otworu wiertniczego Brojce IG 1Results of vitrinite reflectivity (VR_o) measurements of Devonian rock samples from the Brojce IG 1 borehole

Nr porządkowy Serial no.	Głębokość [m] Depth	Próbka Sample	VR_o [%]	Zakres R_o [%] R_o range	Odchylenie standardowe Standard deviation	Liczba pomiarów Number of measurements
1	3726,50–3726,51	BR03	1,77	1,53–2,00	0,129	50
2	3728,50–3728,54	BR06	1,86	1,63–2,08	0,123	32
3	3755,20–3755,24	BR08	1,80	1,60–2,01	0,104	17
4	3756,70	–	1,80#	1,50–1,85	–	–
5	3758,50–3758,56	BR13	1,81	1,59–2,04	0,109	26
6	3828,20	–	1,80#	1,60–1,90	–	–
7	3789,10–3789,13	BR21	1,80	1,75–1,85	–	4
8	3878,30–3878,31	BR39*	–	–	–	–
9	3878,75–3878,77	BR40	1,25	1,04–1,20	0,13	40
10	3881,20–3881,25	BR45	1,46	1,31–1,58	–	4
11	3913,80–3913,85	BR48	1,22	1,16–1,26	–	3
12	3918,75–3918,79	BR53*	–	–	–	–
13	3961,50–3961,54	BR57*	–	–	–	–
14	3967,20–3967,24	BR68	1,49	1,26–1,78	0,17	26
15	3996,00–3996,05	BR73	1,49	1,31–1,79	0,15	26
16	4001,50–4001,51	BR77	1,31	1,18–1,46	0,08	40
17	4034,10	–	1,80#	1,75–2,00	–	–
18	4035,70	–	1,65#	1,30–1,85	–	–
19	4037,50–4037,54	BR79	1,62	1,19–1,99	–	5
20	4135,60–4135,64	BR84	1,65	1,50–1,92	0,10	50
21	4141,50–4141,51	BR94	1,68	1,48–2,01	0,11	37
22	4185,50–4185,55	BR119	1,70	1,50–2,00	0,13	33
23	4190,30–4190,34	BR128	1,65	1,40–1,85	–	5
24	4219,40–4219,44	BR140	1,58	1,37–1,81	0,10	39
25	4233,50–4233,53	BR164	1,43	1,31–1,63	0,08	50
26	4236,25–4236,26	BR169	1,60	1,34–1,85	0,11	50

*Skala płonna w materię organiczną lub brak odpowiednich obiektów do wykonania pomiarów R_o ; # wynik pomiaru wykonany przez Grotek (1986); VR_o – średnia wartość refleksyjności wityrynytu

*Waste rock in organic matter or lack of suitable objects for R_o measurements; # measurement result made by Grotek (1986); VR_o – random vitrinite reflectivity value

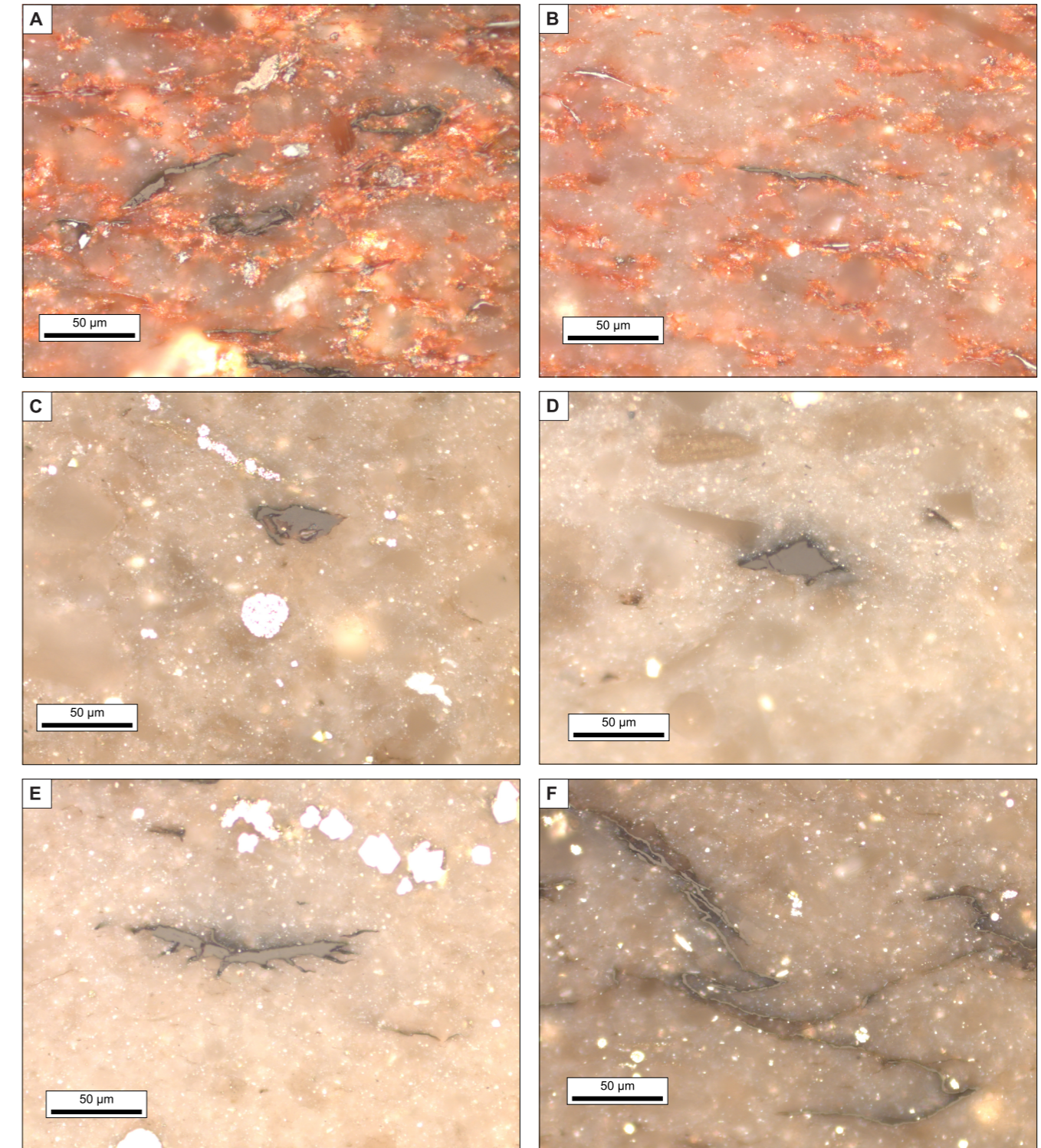


Fig. 37. Mikrofotografie materii organicznej rozproszonej w skalach dewonu z otworu Brojce IG 1

A, B – pojedyncze fragmenty wityrynytu w utlenionym tle mineralnym (głęb.: A – 3728,50–54 m, B – 3758,50–56 m); C, D – w centrum fotografii pojedyncze fragmenty wityrynytu (wityrodetrynytu) występujące w mineralnym matriks (głęb.: C – 3967,20–24 m, D – 3996,00–05 m); E – fragment pasemka wityrynytu w mineralnym matriks (głęb. 4135,60–64 m); F – cienkie pasemka wityrynytu w tle mineralnym (głęb. 4141,50–4141,51 m). Na fotografiach C–F widoczne liczne ziarna FeS_2 , które są nieobecne w utlenionych skalach z fotografii A i B. Wszystkie fotografie wykonano w świetle białym

Photomicrographs of dispersed organic matter of Devonian rocks of the Brojce IG 1 borehole

A, B – single fragments of vitrinite in a oxidized matrix (depth: A – 3728.50–54 m, B 3758.50–56 m); C, D – in the centre of photographs single fragments of vitrinite (vityrodetrynite) are visible, they occur in a mineral matrix (depth: C – 3967.20–24 m, D – 3996.00–05 m); E – vitrinite fragment in a mineral matrix (depth 4135.60–64 m); F – thin vitrinite bands occurring in a mineral background (depth 4141.50–4141.51 m); pyrite grains, which are abundant on C–F photographs are absent on A and B photos. Photographs were taken in reflected white mode

Skąły jury. W skałach jury stwierdzono obecność fragmentów węgla brunatnego. Do określenia stopnia dojrzałości termicznej posłużyły wyniki pomiarów refleksyjności huminitu (Grotek w: Żelichowski i in., 1986; tab. 14).

Tabela 14

Wyniki pomiarów refleksyjności huminitu (HR_O) skal jury z otworu wiertniczego Brojce IG 1

Results of huminite reflectivity (HR_O) measurements of Jurassic rocks from the Brojce IG 1 borehole

Nr No.	Stratygrafia Stratigraphy	Głębokość [m] Depth	HR_O [%]
1	jura środkowa – kelowej dolny Middle Jurassic – Lower Callovian	65,0	0,27
2	jura dolna – toark górny Lower Jurassic – Upper Toarcian	409,5	0,40–0,65*
3	jura dolna – toark dolny Lower Jurassic – Lower Toarcian	514,0	0,25
4	jura dolna – toark dolny Lower Jurassic – Lower Toarcian	562,0	0,25
5	jura dolna – plienschbach górny Lower Jurassic – Upper Plienschbachian	636,0	0,30
6	jura dolna – hetang Lower Jurassic – Hettangian	1138,0	0,40

HR_O – średnia wartość refleksyjności huminitu; * zakres średniej wartości refleksyjności wityrinitu

HR_O – average huminite reflectivity; * range of average vitrinite reflectivity

Piotr KLECZYŃSKI

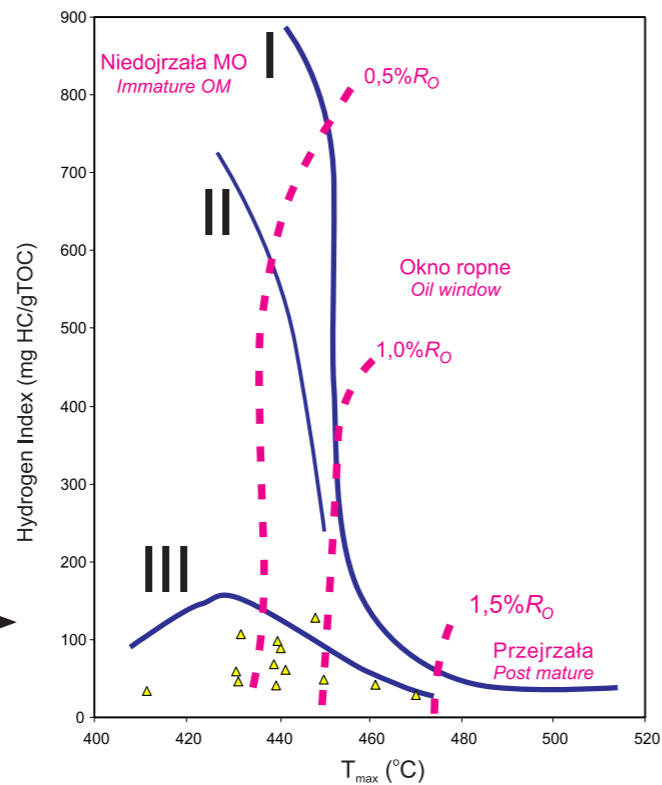
ANALIZA ROCK-EVAL

Analizie Rock-Eval poddano 10 próbek z otworu wiertniczego Brojce IG 1, dodatkowo wykorzystano wyniki trzech analiz dostępnych z archiwalnego opracowania (Grotek, Klimuszko, 1995). Wszystkie dostępne próbki pochodziły z interwału głęb. 3117,4–4236,0 m – dolomit płytowy (Ca3) – dewon.

Zawartość całkowitego węgla organicznego (TOC) w próbkach jest bardzo mała i w 10 próbkach wyniosła między 0,06% a 0,27%. Podwyższoną zawartość TOC stwierdzono w trzech próbkach. W próbce BR-210 z głęb. 3248,55 m zawartość TOC wyniosła 1,10%, natomiast w próbce BR-187 z głęb. 3117,4 m zawartość TOC wyniosła 0,77%. W próbce BR-3247 TOC wyniosło 0,72% (tab. 15). Analizując parametr T_{max} (tab. 15), można stwierdzić że próbki BR-187, BR-210, BR-215, BR-PR1, BR-PR4, BR-PR8, BR-3247 znajdują się w obrębie tzw. okna ropnego. Obserwacje te potwierdza również diagram klasyfikacyjny (fig. 38).

Fig. 38. Diagram klasyfikacyjny Indeksu Wodorowego od T_{max} próbek z otworu wiertniczego Brojce IG 1

Classification diagram of the Hydrogen Index versus T_{max} for samples from the Brojce IG 1 borehole



PODSUMOWANIE

Wykonane badania mikroskopowe skał nawierconych w otworze Brojce IG 1 wykazały zróżnicowanie stopnia dojrzałości termicznej określonego na podstawie wyników pomiarów refleksyjności materii organicznej. Badane skały dewonu (4236,26–3726,50 m) cechują się wartościami refleksyjności wityrinitu w przedziale 1,22–1,86%. Najniższe wartości tego parametru (1,22 i 1,25%) uzyskano tylko dla dwóch próbek, natomiast w pozostałych 24 badanych próbkach VR_O wynosi 1,31–1,86%. Próbki wyższej części profilu wykazują liczne strefy charakteryzujące się brunatnoczerwoną i szarobrunatną barwą świadczącą o utlenieniu skały. Osady te cechują się najwyższymi wartościami VR_O . Pomierzone wartości refleksyjności wityrinitu wskazują na stopień dojrzałości generalnie odpowiadający stadium gazowemu.

Wyniki pomiarów refleksyjności huminitu (Grotek w: Żelichowski i in., 1986) są zawarte w przedziale 0,25–0,65%, co wskazuje na stadium niedojrzałe.

Materiał organiczny w badanych skałach jest wyjątkowo skąpy. Skały dewonu ze względu na stosunkowo wysoki stopień dojrzałości cechują się obecnością wityrinitu z dodatkiem inertynitu. Z kolei w skałach jury zostały wyróżnione fragmenty węgla brunatnego reprezentowanego głównie przez huminit (Grotek w: Żelichowski i in., 1986).

Tabela 15

Wyniki analizy Rock-Eval próbek z otworu wiertniczego Brojce IG 1

Rock-Eval analysis results of samples from the Brojce IG 1 borehole

Nr próbki Sample no.	Głębokość [m] Depth	S1 [mgHC/g skały] [mgHC/g rock]	S2 [mgHC/g skały] [mgHC/g rock]	S3 [mgHC/g skały] [mgHC/g rock]	T_{max} [°C]	HI [mgHC/g TOC]	OI [mgCO ₂ /g TOC]	TPI	TOC [% wag.]	RC [% wag.]	MinC [% wag.]
BR-187	3117,4	0,11	0,32	0,25	439	42	32	0,26	0,77	0,73	9,36
BR-3247	3247,0	0,57	0,35	0,63	450	48	87	0,62	0,72	–	–
BR-210	3248,55	0,66	1,45	0,30	448	132	27	0,31	1,10	0,91	11,31
BR-215	3253,4	0,05	0,11	0,18	438	71	123	0,33	0,15	0,13	11,87
BR-PR1	3600,2	0,03	0,10	0,17	440	92	163	0,23	0,11	0,09	9,21
BR-PR2	3601,4	0,05	0,13	0,17	433	106	149	0,31	0,12	0,10	7,62
BR-PR3	3603,0	0,03	0,07	0,12	429	59	104	0,29	0,11	0,10	9,80
BR-PR4	3604,5	0,03	0,15	0,19	439	97	124	0,17	0,15	0,13	7,68
BR-PR6	3606,0	0,02	0,06	0,13	431	49	103	0,21	0,13	0,12	10,33
BR-PR7	3607,6	0,01	0,03	0,15	411	32	139	0,25	0,11	0,1	10,37
BR-PR8	3608,2	0,02	0,04	0,15	441	63	228	0,32	0,06	0,05	9,93
BR-3878	3878,0	0,02	0,11	0,09	462	40	33	0,17	0,27	–	–
BR-4236	4236,0	0,02	0,10	0,04	471	27	10	0,17	0,37	–	–

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 z destrukcji materii organicznej

HI – wskaźnik wodnorodny liczony ze wzoru: (S2 · 100) / TOC

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

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

TOC – całkowita zawartość węgla organicznego [% wag. skały]

RC – zawartość rezydualnego węgla organicznego [% wag. skały]

MinC – zawartość węgla mineralnego [% wag. skały]

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

HI – hydrogen index calculated from the formula as above

OI – oxygen index calculated from the formula as above

TPI – production index calculated from the formula as above

TOC – total organic carbon content [wt. %]

RC – residual carbon [wt. %]

MinC – mineral carbon [wt. %]

Biorąc pod uwagę wyniki TOC oraz S1, S2 należy stwierdzić, że, mimo iż wskazane wyżej próbki znajdują się w tak zwanym oknie ropnym, to nie mają potencjału na generację węglowodorów. Jediną próbką w omawianym zbiorze,

która ma co najwyżej zadowalające parametry pików S1 oraz słabe parametry pików S2, to próbka BR-210 (Dembicki, 2017). Charakteryzuje się ona również najwyższym TOC w badanym zbiorze (tab. 16).