

# Analiza porównawcza metod badania zawartości siarki w rdzeniach wiertniczych, węgla i ropach naftowych

## Comparison of sulfur determination methods based on drilling cores, coal and petroleum samples

Irena Matyasik, Marek Zapała, Maria Kierat, Agnieszka Wciślak

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Celem pracy było dobranie i zwalidowanie optymalnej metody analizy zawartości siarki w rdzeniach wiertniczych, w tym pochodzących z pokładów węgla. Ponadto badania zostały przeprowadzone dla rop naftowych. W ramach pracy porównano wyniki badań zawartości siarki metodą analizy elementarnej w dwóch analizatorach: w analizatorze elementarnym EA 1108, który daje możliwość spalania próbek w temperaturze do 1080°C, co nie zawsze jest wystarczające w przypadku próbek geologicznych, oraz w analizatorze Leco CR12 rozbudowanym o moduł do oznaczania siarki, który daje możliwość wykonania analizy w 1350°C. W toku analizy elementarnej następuje przekształcenie siarki wolnej i związanej w dwutlenek siarki SO<sub>2</sub>, którego zawartość jest mierzona za pomocą różnych detektorów: detektora cieplno-przewodnościowego (TCD) w analizatorze EA 1108 lub detektora podczerwieni w analizatorze Leco CR12. Przed badaniami porównawczymi zwalidowano metodę analizy siarki w analizatorze Leco CR12. Badania porównawcze wykonano dla próbek skalnych, dla węgla i dla rop naftowych oraz dla kerogenu. W ramach pracy przeprowadzono analizy elementarne zawartości siarki dla 23 próbek węgla, 22 próbek skał, 5 próbek kerogenu wydzielonego z tych skał oraz dla 9 rop naftowych. Badane próbki węgla i materiału skalnego pochodziły z rdzeni wiertniczych z otworów poszukiwawczych. Wykazano zgodność stosowanych metod dla kerogenu i dla węgla o zawartości siarki powyżej 0,75% w/w oraz dla rop powyżej 0,3% zawartości siarki. Dużo gorszą zgodność uzyskano dla materiału skalnego z rdzeni wiertniczych, charakteryzującego się dyspersją materii organicznej. Dla próbek o niskiej zawartości siarki bardziej wiarygodnych wyników dostarczają oznaczenia wykonane w analizatorze EA 1108. W przypadku ośrodków o dużej dyspersji substancji organicznej, takich jak warstwy istebniańskie, bardziej wiarygodne są wyniki oznaczeń w analizatorze Leco CR12, ze względu na wielkość próbki analitycznej.

**Słowa kluczowe:** siarka w skałach, siarka w węglu, siarka w ropie naftowej, analiza elementarna, kerogen.

**ABSTRACT:** The purpose of the work was to select and validate the optimal method for analyzing sulfur content in drilling cores, including those from coal seams. In addition, research was done for petroleum. As part of the work, the results of sulfur content testing were compared by means of elemental analysis in 2 analyzers: in the EA 1108 elemental analyzer, which gives the possibility of burning samples at temperatures up to 1080°C, which is not always sufficient for geological samples, and in the Leco CR12 analyzer expanded with a module for determination of sulfur, which gives the opportunity to perform the analysis at 1350°C. In the course of elemental analysis, free and bound sulfur is transformed into sulfur dioxide SO<sub>2</sub>, the content of which is measured by means of various detectors: the thermal conductivity detector (TCD) in the EA 1108 analyzer, or the infrared detector in the Leco CR 12 analyzer. Before the comparative tests, the method of sulfur analysis in the Leco CR 12 analyzer was validated. Comparative studies were carried out for rock samples, for coals, for petroleum and for kerogen. As part of the work, elemental analyses of sulfur content were carried out for 23 coal samples, 22 rock samples, 5 kerogen samples separated from these rocks and for 9 petroleum samples. Tested coal and rock material samples came from drill cores from exploratory wells. The methods used for kerogen and for coals with sulfur content over 0.75 wt % have been shown to be compatible. For oils, compatibility was observed above 0.3% sulfur content. Much worse compliance was obtained for rock matter from drilling cores, characterized by dispersion of organic matter. For samples with low sulfur content, determinations in the EA 1108 analyzer provide more reliable results. For media with a high dispersion of organic matter, such as Istebna Beds, the results of determinations in the Leco CR12 analyzer are more reliable due to the size of the analytical sample.

**Key words:** sulfur in rocks, sulfur in coal, sulfur in crude oil, elemental analysis, kerogen.

## Wprowadzenie

Występowanie siarki w przyrodzie i jej rola w procesach geochemicznych, a w szczególności w procesach diagenetyzacji związanych z generowaniem ropy naftowej, jest przedmiotem zainteresowania wielu badaczy. Udowodniono, że bogaty w siarkę kerogen generuje ropę w procesach diagenetyzacji w niższych temperaturach niż kerogen o niskiej zawartości siarki (Koopmans et al., 1996). Wyjaśniono mechanizm wbudowywania siarki w strukturę kerogenu (Kok et al., 2000; Amrani i Aizenshtat, 2003). Reakcja pomiędzy sedymentowaną materią organiczną a zredukowaną siarką nieorganiczną prowadzi do połączenia niskocząsteczkowych i wysokocząsteczkowych związków siarkoorganicznych poprzez tworzenie międzycząsteczkowych wiązań siarczkowych typu *cross-linking*. Związanie z makromolekularną matrycą spowalnia biodegradację (Schouten et al., 1995). Badano również połączenie wiązaniami siarkowymi szkieletu węglowego z makromolekułami w kerogenie metodą pirolitycznej chromatografii gazowej – PyGC (Luckge et al., 2002).

Przedmiotem badań jest też mechanizm tworzenia siarkowodoru, w związku z jego niepożądaną obecnością w ropach naftowych i gazie ziemnym (Matyasik et al., 2018). Siarkowódor ze względu na swą toksyczność stwarza zagrożenie dla ludzi, a jego własności redukcyjne są powodem korozji instalacji przemysłowych. Głównym procesem tworzenia siarkowodoru jest redukcja siarczanów, która może przebiegać na drodze redukcji bakteryjnej lub termochemicznej (Goldstein i Aizenshtat, 1994; Cai et al., 2003).

Zagadnienia związane z obecnością związków siarkowych w skałach macierzystych występujących na terenie Polski zostały opisane w wielu publikacjach naukowych. Dotyczą one rejonu Karpat i przedgórze Karpat (Matyasik, 2009; Spunda i Matyasik, 2019), ze szczególnym uwzględnieniem warstw menilitowych (Ziemianin et al., 2015). Łupki menilitowe w polskich Karpatach są skałą macierzystą dla rop niskosiarkowych i niektórych wysokosiarkowych rop przedgórze Karpat generowanych przez kerogen typu IIS, co wykazały eksperymenty pirolizy wodnej. Dowiedziono, że kerogen typu IIS generuje ropę na niższym poziomie energii aktywacji niż kerogen typu II ze względu na niższą energię rozpadu wiązań siarczkowych (Lewan et al., 2006). Istotny problem stanowi występowanie związków siarki i siarkowodoru w złożach dolomitu głównego na Niżu Polskim (Kotarba et al., 2017) oraz w Lubińskim Zagłębiu Miedziowym (Kijewski et al., 2014).

## Część doświadczalna

Wykonano analizy elementarne zawartości siarki dla 23 próbek węgla, 22 próbek skał, 5 próbek kerogenu wydzielonego

z tych skał oraz dla 9 próbek rop naftowych. Badane próbki węgla i materiału skalnego pochodziły z rdzeni wiertniczych z otworów poszukiwawczych. Zawartość siarki we wszystkich badanych próbkach oznaczano w analizatorze elementarnym EA 1108 produkcji Fison Instruments oraz w analizatorze elementarnym Leco CR12 rozbudowanym o moduł do oznaczania siarki.

## Metodyka badań

### *Analiza zawartości siarki w analizatorze elementarnym EA 1108*

Oznaczenia zawartości siarki w analizatorze elementarnym EA 1108 firmy Fison Instruments wykonano według instrukcji IO-02/SG1 wyd. nr 2 z dnia 28.10.2007 r. Próbkę do analizy odważano na mikrowadze (próbki stałe w ilości ok. 2 mg, a próbki ciekłe – ok. 1 mg) w kapsułce cynowej, którą następnie umieszczano w komorze spalań analizatora. W analizatorze elementarnym następuje katalityczne całkowite spalanie próbki w atmosferze tlenu w temperaturze 1020°C (przez krótki czas temperatura wynosi 1800°C wskutek spalania kapsułki cynowej). Produkty spalania przechodzą następnie przez warstwę miedzi, usuwającą nadmiar tlenu i redukującą tlenki azotu do azotu pierwiastkowego. Na kolumnie chromatograficznej (wypełnionej Poropakiem QS) następuje rozdział produktów spalania próbki (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>). Związki te kolejno trafiają do detektora TCD, który rejestruje zmiany przewodnictwa cieplnego przepływającego gazu nośnego (helu), i na tej podstawie jest obliczana koncentracja każdego ze składników. Obliczenia ilościowe składu elementarnego (C, H, N, S) przeprowadzono na podstawie kalibracji bezwzględnej, porównując powierzchnie pików badanej próbki z powierzchnią pików substancji wzorcowej (BBOT) tzw. metodą współczynnika K z wykorzystaniem programu do zbierania danych Clarity Lite Data.

### *Analiza zawartości siarki w analizatorze elementarnym Leco CR12*

Analizę całkowitej zawartości siarki wykonano również metodą spalania wysokotemperaturowego z detekcją w podczerwieni (IR) w analizatorze węgla Leco CR12 rozbudowanym o moduł do oznaczania siarki. Oznaczenie polega na spalaniu próbki w atmosferze tlenu, w temperaturze 1350°C, w wyniku czego siarka wolna i związana obecna w próbce zostaje utleniona lub rozłożona do ditlenku siarki (SO<sub>2</sub>), którego detekcji dokonuje się za pomocą detektora podczerwieni. Próbka do analizy jest odważana w ceramicznej łożeczce do spalań w ilości 50–500 mg, zależnie od zawartości siarki. Łożeczkę wprowadza się bezpośrednio do rozgrzanej do 1350°C rury

do spalań zainstalowanej w analizatorze. Gazem nośnym jest tlen. Po wystartowaniu analizy następuje dodatkowy gwałtowny nastrzyk tlenu, inicjujący spalanie palnych składników próbki, w tym spalanie siarki do  $\text{SO}_2$ . Produkty spalania przez system filtrów i pochłaniaczy wędrują w strumieniu tlenu do detektora. Detektor jest selektywny dla ditlenku siarki dzięki precyzyjnemu filtrowi długości fali, dopuszczającemu do detektora wyłącznie fale absorbowane przez  $\text{SO}_2$ . Mierzona przez detektor redukcja energii promieniowania podczerwieni odpowiada ładunkowi masowemu siarki trafiającej do detektora. Kalibracja metody jest wykonywana przed każdą serią badań. Dla oznaczeń siarki, ze względu na wąski zakres roboczy, wykonuje się kalibrację jednopunktową, stosując certyfikowany materiał odniesienia o zawartości siarki  $1,29 \pm 0,10\%$  w/w (Leco 502-681).

### Walidacja metody oznaczania siarki w analizatorze Leco

Przed przystąpieniem do badań porównawczych wykonano walidację metody, aby potwierdzić możliwość jej stosowania oraz określić zakres stosowania metody (Konieczko i Namieśnik, 2007). Pełną walidację wykonano dla próbek geologicznych (skał i węgla) w zakresie 0,09–6,00% w/w zawartości siarki. W wyniku walidacji wyznaczono poniższe parametry metody:

- granicę wykrywalności (LOD) – 0,07% w/w S;
- granicę oznaczalności (LOQ) – 0,09% w/w S;
- niepewność rozszerzoną  $U (k = 2) = 12,3\%$ ;
- precyzję  $RSD = 2,68\%$ ;
- granicę powtarzalności  $r = 3,5\text{--}14,6\%$ ;
- odzysk  $80\% \leq RR \leq 120\%$ .

Wyniki walidacji dowodzą, że metoda oznaczania siarki w ciałach stałych (głównie w próbkach geologicznych) spełnia założone wymagania i jest właściwa do zamierzonego zastosowania. Wszystkie obliczone parametry walidacji mieszczą się w przyjętych kryteriach akceptacji. Walidowana metoda jest precyzyjna. Niepewność rozszerzona metody wynosi 12,3%.

Dla rop naftowych nie przeprowadzono pełnej walidacji, a jedynie wyznaczono granice wykrywalności i oznaczalności oraz precyzję metody oznaczania zawartości siarki. Na podstawie uzyskanych wyników zdefiniowano poniższe parametry metody oznaczania zawartości siarki w ropach naftowych w analizatorze Leco:

- granicę wykrywalności (LOD) – 0,05% w/w S;
- granicę oznaczalności (LOQ) – 0,07% w/w S;
- precyzję  $RSD = 1,84\%$ ;
- granicę powtarzalności  $r = 11,2\%$ .

Powtarzalność metody w zakresie wyższych stężeń wynosi 1,99%, niemniej jednak w pobliżu dolnej granicy oznaczalności sięga 11,22% i tę wartość należy uznać za granicę powtarzalności. Wyznaczone parametry mieszczą się w przyjętym kryterium akceptacji.

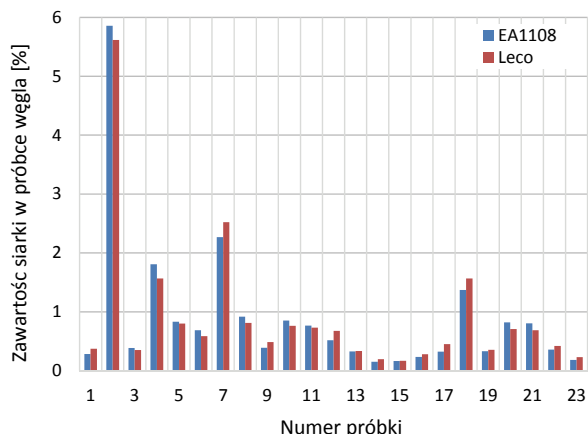
### Badania węgla

Wykonano analizy porównawcze 23 próbek węgla pochodzących z rdzeni wiertniczych. Porównywano wyniki oznaczeń zawartości siarki dla tych samych próbek uzyskane metodą analizy elementarnej w analizatorach EA 1108 i Leco CR12 (tab. 1). Miarą zgodności wyników jest względne odchylenie standardowe (RSD) wyrażone jako ułamek lub procent, jaki stanowi odchylenie standardowe względem średniej. W przypadku dwóch wyników zamiast odchylenia standardowego w obliczeniach uwzględnia się rozstęp. Ponieważ analizie poddawano te same próbki, to dla każdej pary wyników obliczono średnią, rozstęp i RSD.

**Tabela 1.** Porównanie wyników oznaczeń zawartości siarki wykonanych metodą analizy elementarnej w analizatorach EA 1108 i Leco CR12 w próbkach węgla

**Table 1.** Comparison of the results of sulfur content determinations made using elemental analysis in EA 1108 and Leco CR12 in coal samples

Nr próbki	Kod SG-1	Zawartość siarki [%]			Rozstęp	RSD [%]
		EA 1108	Leco CR12	wartość średnia		
1	19842	0,28	0,37	0,33	0,09	27,39
2	19843	5,86	5,62	5,74	0,24	4,18
3	19846	0,38	0,35	0,37	0,03	9,12
4	20148	1,81	1,57	1,69	0,24	14,25
5	20149	0,83	0,80	0,82	0,03	3,91
6	20150	0,69	0,59	0,64	0,10	16,23
7	20151	2,27	2,52	2,40	0,25	10,40
8	20152	0,92	0,81	0,86	0,10	12,14
9	20153	0,39	0,48	0,44	0,10	21,99
10	20154	0,85	0,76	0,81	0,09	11,18
11	20155	0,77	0,73	0,75	0,04	4,88
12	20156	0,52	0,67	0,60	0,16	26,35
13	20157	0,33	0,33	0,33	0,01	1,79
14	20158	0,15	0,20	0,17	0,04	24,96
15	20159	0,16	0,17	0,17	0,01	3,56
16	20160	0,23	0,28	0,26	0,05	17,98
17	20161	0,32	0,45	0,39	0,13	33,15
18	20162	1,37	1,57	1,47	0,20	13,31
19	20163	0,33	0,35	0,34	0,02	6,93
20	20164	0,82	0,71	0,76	0,11	14,63
21	20165	0,80	0,69	0,75	0,11	15,20
22	20166	0,36	0,42	0,39	0,06	16,61
23	20167	0,18	0,23	0,20	0,05	22,55



Rys. 1. Porównanie wyników oznaczania zawartości siarki w próbkach węgla w analizatorach EA 1108 i Leco CR12

Fig. 1. Comparison of results of sulfur content determination in coal samples in EA 1108 and Leco CR12 analyzers

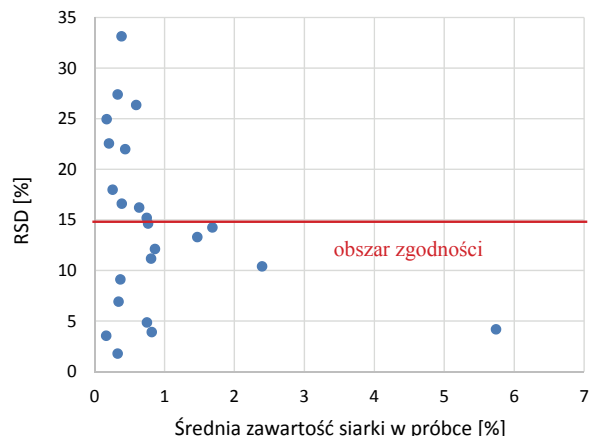
Graficzne porównanie wyników uzyskanych dwiema różnymi metodami (rys. 1) sugeruje ich dobrą zgodność. Analiza zależności RSD od średniej zawartości siarki w próbkach (rys. 2) pokazuje, że zadowalająca zgodność wyników występuje dla wszystkich próbek o zawartości siarki powyżej 0,75% w/w. W przypadku próbek o niższej zawartości siarki wyniki rozkładają się w obu obszarach, przy czym tylko dla 4 próbek z tej grupy uzyskano zadowalającą zgodność wyników, zaś 9 próbek węgla nie spełnia wymaganego kryterium. Jako granicę przedziału zgodności przyjęto wartość RSD = 15%, ustalane zazwyczaj dla precyzji metod.

**Badania skał**

Analogicznie jak dla węgla przeprowadzono badania porównawcze materiału skalnego, pochodzącego z rdzeni wiertniczych. Wykonano równoległe analizy 22 próbek skalnych, które reprezentowały:

- warstwy istebniańskie – 9 próbek;
- utwory miocenu z przedgórza Karpat – 3 próbki;
- utwory dolomitu głównego – 4 próbki;
- warstwy menilitowe z Karpat – 6 próbek.

W przypadku próbek skalnych stwierdzono większą rozbieżność wyników, niż to obserwowano dla węgla (tab. 2, rys. 3, 4, 5a–5d). Największe różnice wyników uzyskano dla rdzeni z dolomitu głównego (rys. 5c), co łączy się z bardzo niską zawartością siarki (0,05–0,18% w/w), oraz dla rdzeni z warstw istebniańskich (rys. 5a), generalnie bogatszych w siarkę (0,27–2,00% w/w). Bardzo



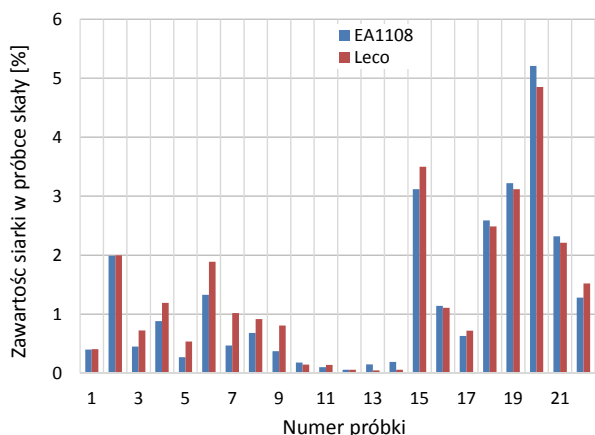
Rys. 2. Zależność zgodności wyników analizy elementarnej – RSD od średniej zawartości siarki w próbkach węgla

Fig. 2. Dependence of compliance of elemental analysis results - RSD on the average sulfur content in coal samples

Tabela 2. Porównanie wyników oznaczeń zawartości siarki wykonanych metodą analizy elementarnej w analizatorach EA 1108 i Leco CR12 w próbkach skał  
Table 2. Comparison of results of sulfur content determinations made using elemental analysis in EA 1108 and Leco CR12 analyzers in rock samples

Nr próbki	Kod SG-1	Zawartość siarki [%]			Rozstęp	RSD [%]
		EA 1108	Leco CR12	wartość średnia		
Warstwy istebniańskie						
1	19822	0,40	0,41	0,40	0,01	1,49
2	19824	1,99	2,00	2,00	0,01	0,50
3	19833	0,45	0,72	0,59	0,27	46,68
4	19836	0,88	1,19	1,04	0,31	29,95
5	17864	0,27	0,54	0,40	0,27	66,17
6	17865	1,33	1,89	1,61	0,56	34,78
7	17866	0,47	1,02	0,74	0,55	73,66
8	17867	0,68	0,92	0,80	0,24	29,57
9	17870	0,37	0,81	0,59	0,44	74,36
Dolomit główny						
10	19321	0,18	0,15	0,16	0,03	20,86
11	19322	0,10	0,14	0,12	0,04	34,02
12	19326	0,06	0,06	0,06	0,00	3,39
13	19329	0,15	0,05	0,10	0,10	103,03
Miocen						
14	19733	0,19	0,06	0,13	0,13	104,00
15	19736	3,12	3,50	3,31	0,38	11,48
16	19737	1,14	1,11	1,13	0,03	2,67
Warstwy menilitowe						
17	19483	0,63	0,72	0,68	0,09	13,61
18	19712	2,59	2,49	2,54	0,10	3,94
19	19717	3,22	3,12	3,17	0,10	3,15
20	19721	5,21	4,85	5,03	0,36	7,16
21	19725	2,32	2,21	2,27	0,11	4,86
22	19726	1,28	1,52	1,40	0,24	17,14





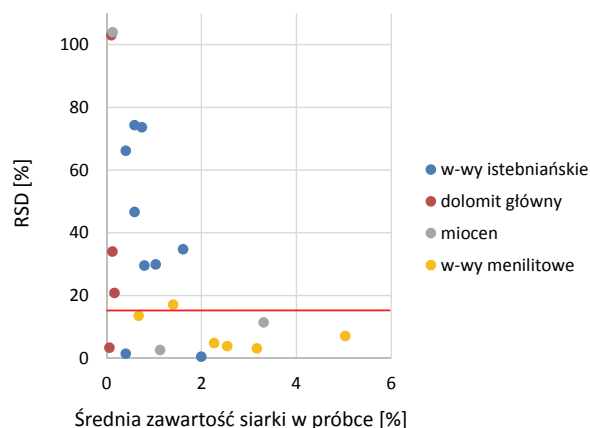
**Rys. 3.** Porównanie wyników oznaczania zawartości siarki w próbkach skał w analizatorach EA 1108 i Leco CR12

**Fig. 3.** Comparison of results of sulfur content determination in rock samples in EA 1108 and Leco CR12 analyzers

duża rozbieżność wyników dotyczy również 1 rdzenia z utworów miocenu o bardzo niskiej zawartości siarki (około 0,13% w/w). Dla dwóch pozostałych rdzeni mioceńskich (rys. 5d) uzyskano dobrą korelację wyników. Najlepszą zgodność osiągnięto dla rdzeni z warstw menilitowych (rys.5b), w których zawartość siarki wynosi najczęściej kilka procent wagowych (do 5,21% w/w). W przypadku pięciu spośród sześciu badanych łupków menilitowych osiągnięto zgodność wyników mieszczącą się w przyjętym kryterium akceptacji ( $RSD \leq 15\%$ ), jeden znajdował się nieco ponad tą granicą ( $RSD = 17,14\%$ ).

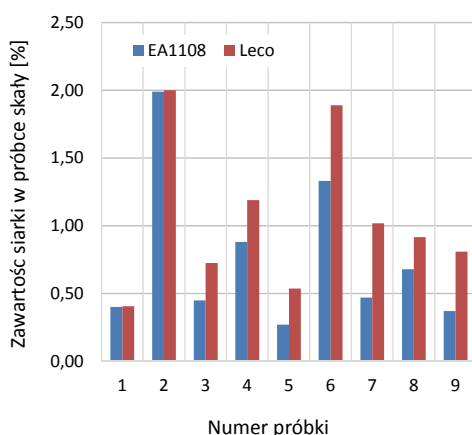
Powyższa analiza wyników wskazuje na lepszą zgodność obu metod w przypadku skał o wyższej zawartości siarki (najczęściej powyżej 1% w/w) i słabą porównywalność wyników w niższym zakresie stężeń. Pozostaje pytanie, którą metodę uznać za bardziej wiarygodną w niskim zakresie stężeń siarki w materiale skalnym. W analizatorze EA 1108 próbka jest spalana w niższej temperaturze niż w analizatorze Leco

CR12, co mogłoby skutkować niekompletnym spalaniem niektórych związków siarkowych. Jednak wówczas w całym



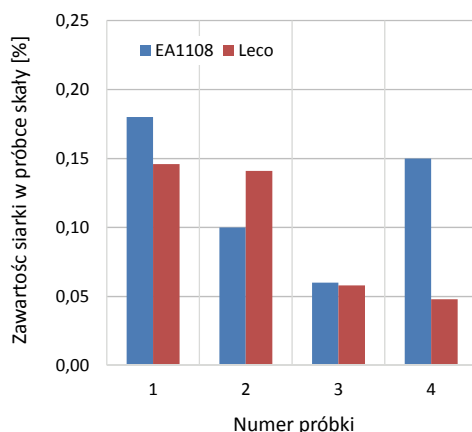
**Rys. 4.** Zależność zgodności wyników – RSD od średniej zawartości siarki w próbkach skał

**Fig. 4.** Dependence of compliance of results – RSD on the average sulfur content in rock samples



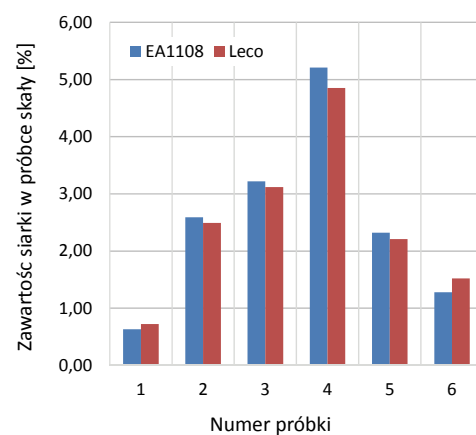
**Rys. 5a.** Zawartość siarki w rdzeniach z warstw istebniańskich

**Fig. 5a.** Sulfur content in cores from Istebna Beds



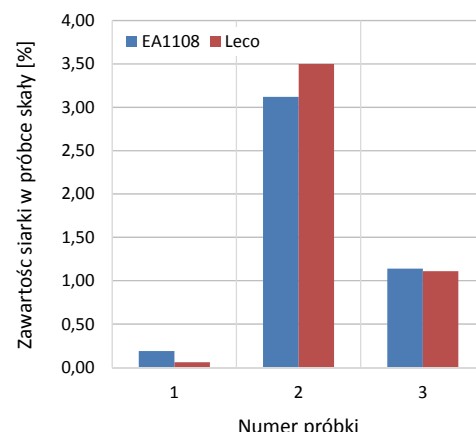
**Rys. 5c.** Zawartość siarki w rdzeniach z dolomitu głównego

**Fig. 5c.** Sulfur content in the Main Dolomite cores



**Rys. 5b.** Zawartość siarki w rdzeniach z warstw menilitowych

**Fig. 5b.** Sulfur content in cores from Menilite Beds



**Rys. 5d.** Zawartość siarki w rdzeniach z utworów miocenu

**Fig. 5d.** Sulfur content in cores from Miocene deposits

zakresie stężeń powinniśmy obserwować wyższe wyniki analiz wykonanych w aparacie Leco niż EA 1108. Takiej tendencji

nie stwierdzono, należy zatem odrzucić tę hipotezę. Z kolei specyfika działania detektora podczerwieni w aparacie Leco wymaga tzw. nasiarczania, polegającego na spalaniu próbki bogatej w siarkę przed każdą serią analiz i ewentualnie w trakcie dłuższych serii próbek o bardzo niskiej zawartości siarki. Ta cecha detektora jest przyczyną gorszej powtarzalności w dolnym zakresie stężeń oraz skutkuje wyższą granicą oznaczalności dla metody Leco (0,09% w/w) niż dla EA 1108 (0,04% w/w). W tej sytuacji wydaje się, że dla próbek o niskiej zawartości siarki wiarygodniejszych wyników można się spodziewać, wykonując oznaczenia w analizatorze EA 1108. Do oceny przydatności metod istotne informacje wniosła analiza próbek z warstw istebniańskich. Warstwy istebniańskie charakteryzują się wyjątkowo dużym rozproszeniem materii organicznej (Spunda i Matyasik, 2019), co może utrudniać homogenizację próbek. Co ciekawe, dla wszystkich dziewięciu próbek rdzeni z warstw istebniańskich zawartości siarki oznaczone w analizatorze Leco są zdecydowanie wyższe od uzyskanych z analizy w EA 1108 (tab. 2, rys. 5a). Można ten efekt uzasadnić większą naważką próbki poddawanej analizie. Do analizy w EA 1108 są odważane około 2 mg próbki skalnej, natomiast w analizatorze Leco spala się 200–500 mg próbki skalnej. Większa próbka jest bardziej reprezentatywna, co zapewnia wiarygodniejsze wyniki. Wydaje się zatem, że w przypadku materiału o dużym rozproszeniu elementów strukturalnych typu materia organiczna czy siarka rodzima, utrudniającym homogenizację próbki, właściwszą metodą jest analiza w analizatorze Leco, ze względu na ponad stukrotnie większą naważkę.

**Badania kerogenu**

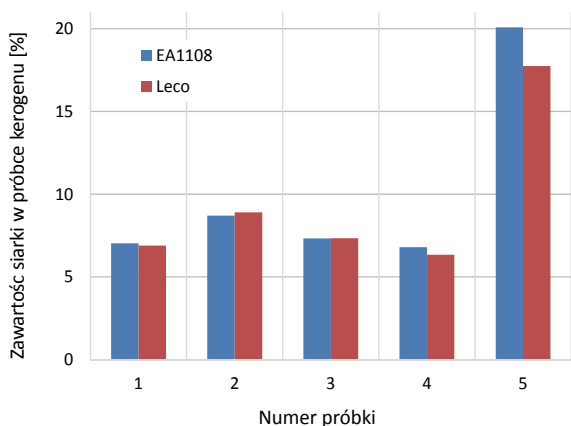
Kerogen jest izolowany z próbek skalnych po ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Pozostałość po ekstrakcji nie zawiera bituminów oraz siarki rodzimej, która również rozpuszcza się w stosowanych solwentach. W kerogenie obecna jest siarka organiczna wchodząca w skład związków heterocyklicznych oraz grup funkcyjnych mostkujących łańcuchy makrocząstek tworzących kerogen (Schouten et al., 1995).

Badane łupki menilitowe oraz niektóre rdzenie z warstw istebniańskich są bardzo bogate w kerogen, stanowiący nawet ponad 20% skały (tab. 3). Duży uzysk kerogenu pozwolił na wykonanie badań porównawczych dwóch metod analizy elementarnej w celu sprawdzenia ich korelacji w odniesieniu do siarki organicznej. Do porównań użyto 3 próbek kerogenu wyseparowanego z warstw istebniańskich oraz 2 próbek z warstw menilitowych. Wyniki zestawiono w tabeli 3 oraz zilustrowano na wykresach (rys. 6 i 7).

**Tabela 3.** Porównanie wyników oznaczeń zawartości siarki, wykonanych metodą analizy elementarnej w analizatorach EA 1108 i Leco CR12 w próbkach kerogenu

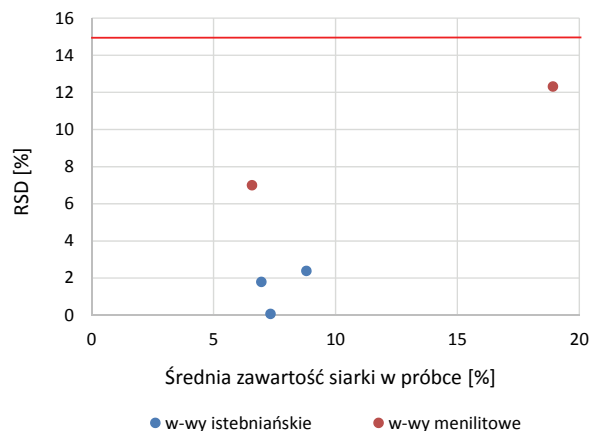
**Table 3.** Comparison of results of sulfur content determinations made using elemental analysis in EA 1108 and Leco CR12 in kerogen samples

Nr próbki	Kod SG-1	Uzysk kerogenu [%]	Zawartość siarki [%]			Rozstęp	RSD [%]
			EA 1108	Leco CR12	wartość średnia		
Warstwy istebniańskie							
1	19824	5,81	7,02	6,90	6,96	0,13	1,80
2	19833	3,67	8,70	8,91	8,81	0,21	2,39
3	19836	3,78	7,33	7,34	7,33	0,01	0,07
Warstwy menilitowe							
4	19712	17,6	6,80	6,34	6,57	0,46	7,00
5	19721	20,1	20,08	17,75	18,92	2,33	12,32



**Rys. 6.** Porównanie wyników oznaczania zawartości siarki w próbkach kerogenu w analizatorach EA 1108 i Leco CR12

**Fig. 6.** Comparison of results of sulfur content determination in kerogen samples in EA 1108 and Leco CR12 analyzers



**Rys. 7.** Zależność zgodności wyników – RSD od średniej zawartości siarki w próbkach kerogenu

**Fig. 7.** Dependence of compliance of results – RSD on the average sulfur content in kerogen samples

Wyniki analiz zawartości siarki w kerogenie uzyskane porównywanymi metodami wykazały zgodność wymaganą przez kryterium akceptacji. W przypadku warstw menilitowych korelacja jest pozytywna, chociaż nieco słabsza niż w przypadku warstw istebniańskich, dla których wyniki analizy próbek skał były rozbieżne dla porównywanych metod, zaś analizy kerogenu dostarczyły niemal idealnie zgodnych wyników (rys. 7). Potwierdzałyby to tezę, że wiarygodność wyników metod mikroanalitycznych wzrasta dla próbek o większej homogeniczności, takich jak kerogen zawierający skonsolidowaną materię organiczną. Należy przy tym zauważyć, że zawartość siarki w badanych próbkach kerogenu przekraczała 6% w/w, a jak zaobserwowano dla próbek węgla i większości skał w zakresie wysokich stężeń siarki korelacja metod jest lepsza.

## Badania rop naftowych

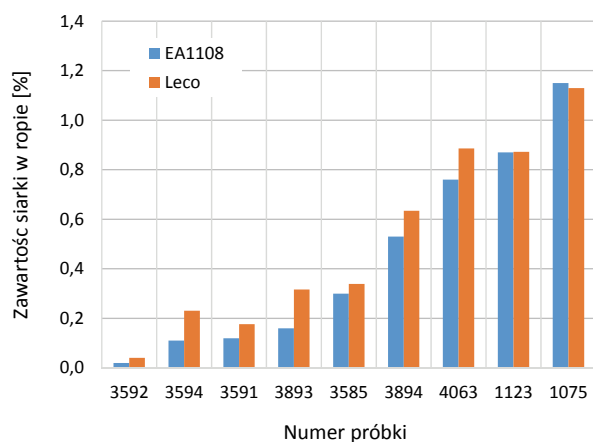
Porównania metod dokonano również dla rop naftowych. Do badań wykorzystano 9 archiwalnych próbek rop, pochodzących z różnych lokalizacji na terenie Polski. Pięć spośród badanych rop to ropy niskosiarkowe, zawierające od 0,02% w/w do 0,34% w/w siarki. Pozostałe cztery należą do rop siarkowych o zawartości siarki od 0,53% w/w do 1,15% w/w. Wyniki badań zestawiono w tabeli 4 i zilustrowano na wykresach (rys. 8 i 9).

Analiza porównawcza dla rop naftowych pokazała trend wzrostu korelacji wyników wraz ze wzrostem zawartości siarki w ropach. Zarazem wykazała całkowitą niespójność wyników dla porównywanych metod przy niskiej zawartości siarki – do 0,3% w/w. Powyżej tego stężenia pojawiają się wyniki porównywalne, a nawet idealnie zgodne przy zawartości siarki około 1% w/w.

**Tabela 4.** Porównanie wyników oznaczeń zawartości siarki wykonanych metodą analizy elementarnej w analizatorach EA 1108 i Leco CR12 w próbkach rop naftowych

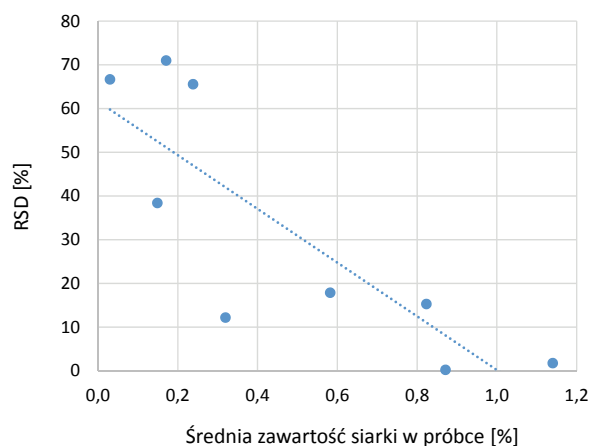
**Table 4.** Comparison of results of sulfur content determinations made using elemental analysis in EA 1108 and Leco CR12 analyzers in petroleum samples

Nr próbki	Kod SG-1	Zawartość siarki [%]			Rozstęp	RSD [%]
		EA 1108	Leco CR12	wartość średnia		
1	3592r	0,02	0,04	0,03	0,02	66,67
2	3594r	0,11	0,23	0,17	0,12	70,97
3	3591r	0,12	0,18	0,15	0,06	38,38
4	3893r	0,16	0,32	0,24	0,16	65,55
5	3585r	0,30	0,34	0,32	0,04	12,21
6	3894r	0,53	0,63	0,58	0,10	17,87
7	4063r	0,76	0,89	0,82	0,13	15,31
8	1123r	0,87	0,87	0,87	0,00	0,00
9	1075r	1,15	1,13	1,14	0,02	1,75



**Rys. 8.** Porównanie wyników oznaczania zawartości siarki w próbkach rop naftowych w analizatorach EA 1108 i Leco CR12

**Fig. 8.** Comparison of results of sulfur content determination in petroleum samples in EA 1108 and Leco CR12 analyzers



**Rys. 9.** Zależność zgodności wyników – RSD od średniej zawartości siarki w próbkach rop naftowych

**Fig. 9.** Dependence of compliance of results – RSD on the average sulfur content in petroleum samples

## Podsumowanie

1. Porównanie wyników oznaczeń zawartości siarki uzyskanych metodą analizy elementarnej w analizatorach EA 1108 i Leco CR12 rozbudowanym o moduł do oznaczania siarki dla tych samych próbek pozwoliło stwierdzić zadowalającą zgodność wyników dla:
  - wszystkich próbek węgla o zawartości siarki powyżej 0,75% w/w;
  - próbek skał pochodzących z warstw menilitowych oraz z utworów miocenu o wyższej zawartości siarki (najczęściej powyżej 1% w/w);
  - kerogenu (wszystkie próbki zawierały powyżej 6% w/w siarki);
  - rop naftowych o zawartości siarki powyżej 0,3% w/w – na poziomie około 1% w/w odnotowano idealną zgodność.
2. W przypadku próbek o niskiej zawartości siarki bardziej wiarygodnych wyników dostarczają oznaczenia w analizatorze EA 1108.
3. W przypadku ośrodków o dużej dyspersji substancji organicznej, takich jak warstwy istebniańskie, bardziej wiarygodne są wyniki oznaczeń w analizatorze Leco CR12, ze względu na wielkość próbki analitycznej.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Analiza porównawcza metod badania zawartości siarki w rdzeniach wiertniczych, węgla i ropach naftowych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0059/SG/2019, nr archiwalny: DK-4100-0049/2019.

## Literatura

- Amrani A., Aizenshtat Z., 2003. Mechanisms of sulfur introduction chemically controlled: δ34S imprint. [W:] *Proceedings. 21<sup>st</sup> IMO Meeting, Krakow, Poland, Abstracts*: 39–40.
- Cai C., Worden R.H., Bottrell S.H., Wang L., Yang C., 2003. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China. *Chemical Geology*, 202: 39–57.
- Goldstein T.P., Aizenshtat Z., 1994. Thermochemical sulfate reduction a review. *Journal of Thermal Analysis*, 42: 241–290.
- Kijewski P., Czechowski F., Raczyński P., 2014. Związki siarkowe w anhydrycie bitumicznym z OG „Sieroszowice” w świetle badań petrograficznych i geochemicznych. *CUPRUM – Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud*, 71, 2: 17–42.
- Kok M.D., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S., 2000. Formation of insoluble, nonhydrolyzable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15): 2689–2699. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00382-3.
- Konieczko P., Namieśnik J. (red.), 2007. Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych. *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa*. ISBN 978-83-204-3631-0.
- Koopmans M.P., de Leeuw J.W., Lewan M.D., Sinninghe Damsté J.S., 1996. Impact of dia- and catagenesis on sulphur and oxygen sequestration of biomarkers as revealed by artificial maturation of an immature sedimentary rock. *Organic Geochemistry*, 25(5–7): 391–426. DOI: 10.1016/S0146-6380(96)00144-1.

- Kotarba M.J., Bilkiewicz E., Hałas S., 2017. Mechanism of generation of hydrogen sulphide, carbon dioxide and hydrocarbon gases from selected petroleum fields of the Zechstein Main Dolomite carbonates of the western part of Polish Southern Permian Basin: isotopic and geological approach. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 157: 380–391.
- Lewan M.D., Kotarba M.J., Curtis J.B., Więclaw D., Kosakowski P., 2006. Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and -IIS kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 3351–3368. DOI: 10.1016/j.gca.2006.04.024.
- Luckge A., Horsfield B., Littke R., Scheeder G., 2002. Organic matter preservation and sulfur uptake in sediments from the continental margin off Pakistan. *Organic Geochemistry*, 33(4): 477–488. DOI: 10.1016/S0146-6380(01)00171-1.
- Matyasik I., 2009. System naftowy jednostki śląskiej i dukielskiej w rejonie Jasło–Krosno–Sanok. *Nafta-Gaz*, 3: 201–206.
- Matyasik I., Spunda K., Kania M., Wencel K., 2018. Genesis of hydrogen sulfide in carbonate reservoirs. *Nafta-Gaz*, 9: 627–635. DOI: 10.18668/NG.2018.09.01.
- Schouten S., Sinninghe Damsté J., Baas M., Kock-van Dalen A., Kohnen M., de Leeuw J., 1995. Quantitative assessment of mono- and polysulphide-linked carbon skeletons in sulphur-rich macromolecular aggregates present in bitumens and oils. *Organic Geochemistry*, 23(8): 765–775. DOI: 10.1016/0146-6380(95)00055-J.
- Spunda K., Matyasik I., 2019. Geochemiczna charakterystyka próbek z warstw istebniańskich jako skał potencjalnie macierzystych. *Nafta-Gaz*, 3: 139–149. DOI: 10.18668/NG.2019.03.02.
- Ziemianin K., Brzuszek P., Słoczyński T., Jankowski L., 2015. Dispersed organic matter in shales from Menilite Beds within Polish Outer Carpathians – preliminary diagnosis. *Nafta-Gaz*, 9: 615–623.



Dr hab. inż. Irena MATYASIK, prof. INiG – PIB  
Kierownik Laboratorium Nafty i Gazu  
w Zakładzie Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: irena.matyasik@inig.pl



Mgr Marek ZAPALA  
Starszy specjalista inżynierjno-techniczny  
w Zakładzie Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: marek.zapala@inig.pl



Mgr Maria KIERAT  
Główny specjalista inżynierjno-techniczny  
w Zakładzie Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: maria.kierat@inig.pl



Mgr Agnieszka WCIŚLAK  
Zakład Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: agnieszka.wcislak@gmail.com