

## Ocena potencjału węglowodorowego łupku miedzionośnego pochodzącego z południowej części monokliny przedsudeckiej

### Assessment of the hydrocarbon potential of copper-bearing shale from southern part of the Fore-Sudetic Monocline

Małgorzata Kania, Karol Spunda, Agnieszka Wciślak-Oleszycka

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Głównym celem pracy była próba określenia możliwości generacji węglowodorów z poziomu łupku miedzionośnego na podstawie wyników badań pirolitycznych. W celu oceny materii organicznej 13 próbek rdzeniowych pochodzących z rejonu złóż rud miedzi w południowej części monokliny przedsudeckiej poddano badaniom pirolitycznym Rock-Eval. Dodatkowo próbki skalne badano również przy użyciu pirolizy wysokotemperaturowej sprzężonej z kapilarną chromatografią gazową (Py-GC/FID) i studiowano pod kątem zmienności trzech grup węglowodorowych: lekkich –  $C_1$ – $C_9$ , ciekłych –  $C_{10}$ – $C_{15}$  oraz ciężkich – powyżej  $C_{15+}$ . W przypadku każdej próbki została zastosowana jednoetapowa piroliza, prowadzona w programowanej temperaturze 500°C przez 0,4 min. Uzyskane wyniki były interpretowane kompleksowo i pozwoliły na rozróżnienie charakteru generowanych produktów na podstawie dystrybucji węglowodorów otrzymanych w wyniku pirolizy substancji organicznej zawartej w skale. Do określenia potencjalnych możliwości generacyjnych badanych łupków miedzionośnych wykorzystano zarówno udział procentowy poszczególnych frakcji, jak też bezwymiarowy wskaźnik uzysku (liczony z analizy Py-GC/FID). Na podstawie wyników badań pirolitycznych Rock-Eval oraz zbieżnych z nimi wartości wskaźników uzysku Py-GC/FID stwierdzono doskonały potencjał węglowodorowy dla wybranych próbek pochodzących z poziomu łupku miedzionośnego. Stopień dojrzałości substancji organicznej wyrażony poprzez parametr  $T_{max}$  w przypadku większości badanych próbek z poziomu łupku miedzionośnego mieści się w zakresie okna ropnego, co potwierdziły również badania Py-GC/FID. Dodatkowo o możliwości generacji węglowodorów świadczy fakt występowania wysokiej zawartości ekstrahowalnej substancji organicznej oraz bardzo wysoka wartość parametru  $S_2$  (nawet do 41,88 mg HC/g skały). Analiza wyników badań geochemicznych pod kątem oceny potencjału generacyjnego poziomu łupku miedzionośnego udowodniła, że poziom ten nie powinien być pomijany jako potencjalnie macierzysty przy rozpatrywaniu źródła napełniania pułapek węglowodorów w systemie naftowym Niżu Polskiego.

**Słowa kluczowe:** potencjał węglowodorowy, piroliza, łupek miedzionośny, monoklina przedsudecka.

**ABSTRACT:** The main objective of the research was to attempt to determine the possibility of generating hydrocarbon from the copper-bearing shales based on the results of pyrolysis tests. In order to assess the organic matter, 13 core samples from the copper ore deposit region of the southern part of the Fore-Sudetic monocline were subjected to Rock-Eval pyrolysis tests. In addition, rock samples were also tested using high-temperature pyrolysis coupled with capillary gas chromatography (Py-GC/FID) and studied for the variability of three hydrocarbon groups: light  $C_1$ – $C_9$ , liquid  $C_{10}$ – $C_{15}$  and heavy above  $C_{15+}$ . For each sample, a one-stage pyrolysis was used, carried out at a programmed temperature of 500°C for 0.4 min. The obtained results were interpreted comprehensively and enabled the nature of the generated products to be distinguished on the basis of the distribution of hydrocarbons obtained as a result of pyrolysis of organic matter contained in the rock. To determine the potential generation capacity of the tested copper-bearing shales, both the percentage share of individual fractions and the dimensionless recovery index (calculated from the Py-GC/FID analysis) were used. Based on the results of the Rock-Eval pyrolysis tests and the Py-GC/FID yield indicators, an excellent hydrocarbon potential was found for selected samples from the copper-bearing shale level. The degree of maturity of the organic substance expressed by the  $T_{max}$  parameter for most of the tested samples from the copper-bearing shale horizon is within the oil window, which was also confirmed by the Py-GC/FID tests. In addition, the possibility of hydrocarbons generation is evidenced by the presence of a high content of extractable organic matter and a very high value of the  $S_2$  parameter (up to 41.88 mg HC/g of rock). The analysis of the results of geochemical research in terms of the assessment of the generation potential of the copper-bearing shales proved that this horizon should not be overlooked as a potential source when considering filling hydrocarbon traps in the oil system of the Polish Lowlands.

**Key words:** hydrocarbon potential, pyrolysis, copper-bearing shale, Fore-Sudetic Monocline.

Autor do korespondencji: M. Kania, e-mail: [malgorzata.kania@inig.pl](mailto:malgorzata.kania@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 28.02.2023 r. Zatwierdzono do druku: 21.07.2023 r.

## Wstęp

Badane próbki z poziomu łupku miedzionośnego pochodzą z południowej części monokliny przedsudeckiej, która od południowego zachodu łączy się z blokiem przedsudeckim, od południowego wschodu – z monokliną śląsko-krakowską, a od północnego wschodu graniczy z synklinorium szczecińsko-lódzko-miechowskim, z kolei na zachodzie sąsiaduje z perykliną Żar (Deczkowski et al., 1995; Kłapciński i Peryt, 1996, 2007).

W geologicznej budowie monokliny przedsudeckiej można wyróżnić trzy główne piętra strukturalne. Pierwsze z nich, stanowiące podłoże monokliny, zbudowane jest przede wszystkim z proterozoicznych skał krystalicznych (Sokołowski, 1967; Mazur et al., 2006; Petecki et al., 2007) oraz karbońskich skał osadowych (Krawczyńska-Grocholska i Grocholski, 1976; Deczkowski i Gajewska, 1977; Karnkowski i Rdzanek, 1982; Kłapciński et al., 1984; Wierzchowska-Kicułowa, 1984; Oszczepalski, 1999). Na nich zalegają monoklinalnie ułożone osady – permu i triasu (stanowiące kolejne piętro strukturalne), zapadające pod niewielkim kątem (najczęściej 2–5°) ku północnemu wschodowi (Preidl, 1967; Błaszczuk, 1981). Trzecie piętro strukturalne budują utwory paleogenu, neogenu i czwartorzędu, niezgodnie zalegające ponad osadami permomezozoicznymi (Tomaszewski, 1978; Kłapciński et al., 1984; Kłapciński i Peryt, 1996, 2007; Peryt i Oszczepalski, 2007).

Utwory zaliczane do poziomu łupku miedzionośnego (o średniej miąższości w przedziale 30–60 cm, rzadko ponad 1 m (Pieczonka et al., 2017)) są mocno zróżnicowane i charakteryzują się zmiennym udziałem podstawowych składników, do których należą: minerały ilaste (illit, montmorylonit, chloryt), węglany (dolomit, kalcyt), siarczki metali, materiał detrytyczny (głównie kwarc, rzadziej skalenie, muskowit, okruchy skał, pojedyncze ziarna minerałów ciężkich) oraz substancja organiczna. Zmienne proporcje poszczególnych składników pozwalają wyróżnić kilka odmian łupku: łupek smolisty, łupek ilasty, łupek dolomityczny (Salski i Tomaszewski, 1975; Zawisza et al., 2010).

Głównym celem badań była próba określenia możliwości generacji węglowodorów przez próbki z poziomu łupku miedzionośnego, pochodzące ze złóż rud miedzi południowej części monokliny przedsudeckiej, na podstawie wyników badań geochemicznych (głównie pirolitycznych Rock-Eval i Py-GC/FID).

## Metodyka badań

### Metodyka badań pirolitycznych Rock-Eval

Badania pirolityczne przeprowadzono w Zakładzie Geologii i Geochemii, stosując aparaturę Rock-Eval 6 model Turbo.

Analiza Rock-Eval jest metodą badania skały macierzystej w procesie otwartej pirolizy. W wyniku przeprowadzonych badań uzyskuje się informacje na temat m.in. zawartości węgla organicznego, rodzaju substancji organicznej rozproszonej w skale oraz jej stopnia dojrzałości termicznej, potencjału węglowodorowego skały, a także zawartości węgla mineralnego pochodzącego z minerałów węglanowych.

Przygotowanie badanej próbki do analiz pirolitycznych polega na jej rozdrobnieniu (w młynku agatowym lub w młynie kulowym) do frakcji ziaren poniżej 0,2 mm.

Analiza pirolityczna Rock-Eval, do której wykorzystuje się około 50–100 mg próbki, przeprowadzana jest dwuetapowo.

W pierwszym etapie próbka pirolizowana jest w piecu pirolitycznym w atmosferze azotu z zastosowaniem programowanego gradientu temperaturowego od 300°C do 650°C z narostem 25°C/min. Produkty termicznej destrukcji badanej próbki, takie jak: węglowodory, ditlenek węgla oraz tlenek węgla, oznaczane są ilościowo przy użyciu detektorów FID i IR.

W drugim etapie próbka spalana jest w piecu oksydacyjnym w atmosferze powietrza z zastosowaniem programowanego gradientu temperaturowego od 300°C do 850°C z narostem 20°C/min. Produkty spalania analizowanej próbki: ditlenek węgla oraz tlenek węgla są ilościowo oznaczane na detektorze podczerwieni IR.

### Metodyka procesu wysokotemperaturowej pirolizy sprzężonej z kapilarną chromatografią gazową (Py-GC/FID)

Badanie procesu wysokotemperaturowej pirolizy sprzężonej z kapilarną chromatografią gazową (Py-GC/FID) zostało wykonane w Laboratorium Geochemii Nafty i Gazu z wykorzystaniem wielokanałowego pirolizera (Multi-Shot Pyrolyzer EGA/PY-3030D) firmy Frontier Laboratories połączonego z chromatografem gazowym (GC-2010 Plus), wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) firmy Shimadzu (Kania i Janiga, 2015).

Naważono około 5–10 mg rozdrobnionej próbki w tygielku analitycznym, który następnie przytwierdzono do próbnika. Próbnik wraz z próbką umieszczono w pirolizerze. Przed wprowadzeniem próbki do pieca pirolitycznego należy wypłukać powietrze, które dostało się do komory pirolizera podczas jej dozowania. W tym celu należy zastosować odpowiednio długi czas przepłukiwania, około 2 minuty, tak aby martwa przestrzeń w próbniku zawierająca powietrze została całkowicie zastąpiona gazem obojętnym, takim jak hel. Następnie próbka pirolizowana była w piecu pirolitycznym w atmosferze gazu obojętnego (helu) w programowanej temperaturze 500°C przez okres 0,4 min. W trakcie procesu pirolizy zastosowano

temperaturę interfejsu 250°C oraz wyposażenie dodatkowe – wymrażarkę MicroJet Cryo-Trap (MJT-1030 Ex). Produkty termicznej destrukcji analizowanej próbki oznaczane były jakościowo przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem FID (Matyasik et al., 2017).

W przypadku analizy chromatograficznej zastosowano kolumnę kapilarną Ultra Alloy-5 o długości 30,0 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm, grubości filmu 0,25 µm, połączoną z detektorem FID. Jako gazu nośnego użyto helu o stałej prędkości przepływu 1,98 ml/min. Zastosowano gradient temperatury kolumny od 30°C (utrzymywane przez 5 min) do 360°C (utrzymywane przez 2 min) z narostem 10°C/min, temperaturę dozownika 250°C, split 10 : 1 oraz temperaturę detektora FID 360°C (Kania i Janiga, 2015; Labus et al., 2019).

## Wyniki badań i dyskusja

### Potencjał generacyjny łupków miedzionośnych

Analiza pirolityczna RockEval jest popularną i skuteczną metodą wstępnego badania zarówno potencjalnych skał macierzystych, jak i zbiornikowych dla węglowodorów, stosowaną na całym świecie od kilku dekad. Parametry mierzone w trakcie analizy Rock-Eval pozwalają określić: ilość substancji organicznej rozproszonej w skałach oraz typ kerogenu ją budującego, stopień dojrzałości termicznej materii organicznej, a także potencjał węglowodorowy tych skał. Ze względu na rodzaj osadowej materii organicznej oraz środowisko sedymentacji wyróżnia się trzy główne typy kerogenu: morski/jeziorny (typ I), mieszany (typ II) i lądowy (typ III), różniące się m.in. składem elementarnym oraz rodzajem generowanych produktów (Matyasik et al., 2017).

Dojrzałość materii organicznej określa parametr  $T_{max}$  i/lub refleksyjność witytritu ( $R_o$ ). Wartość  $T_{max} < 435^\circ\text{C}$  i  $R_o = 0,2\text{--}0,6\%$  charakteryzują niedojrzałą materię organiczną. Z kolei wartości  $T_{max}$  od 435°C do 470°C i  $R_o = 0,6\text{--}1,35\%$  określają fazę tzw. okna ropnego: wczesnego, gdzie  $T_{max} = 435\text{--}445^\circ\text{C}$  i  $R_o = 0,6\text{--}0,65\%$ ; głównego –  $T_{max} = 445\text{--}450^\circ\text{C}$  i  $R_o = 0,65\text{--}0,90\%$  oraz późnego –  $T_{max} = 450\text{--}470^\circ\text{C}$  i  $R_o = 0,9\text{--}1,35\%$  (Peters i Cassa, 1994). Typ kerogenu zdefiniowany jest przez indeks wodorowy HI (mg HC/g TOC), mianowicie I typ kerogenu: HI > 600; typ II: HI = 300–600; typ II/III: HI = 200–300; typ III: HI = 50–200; typ IV: HI < 50) (Peters i Cassa, 1994; Lafargue et al., 1998).

W celu oceny i charakterystyki materii organicznej 13 próbek rdzeniowych poddano badaniom pirolitycznym Rock-Eval. Zakres zmienności podstawowych parametrów pirolitycznych dla badanych próbek skalnych, uzyskanych metodą Rock-Eval, przedstawiono w tabeli 1. Całkowita zawartość węgla organicznego (TOC) w analizowanych skałach waha się od 2,09% (dla

próbki 20206) do 12,57% (22308). Z kolei wartości wskaźnika wodorowego (HI) zawierają się w przedziale 101–429 mg HC/g TOC (najwyższy dla próbki 19937).

Najniższe wartości wskaźnika tlenowego (OI) w badanych próbkach skalnych stwierdzono dla próbek: 19937, 22233, 22308, 22318, 22325, 22327, co w połączeniu z wysokimi wartościami wskaźników wodorowych (HI) wskazuje na wysoki potencjał węglowodorowy tych utworów. Najwyższą wartość wskaźnika tlenowego (OI = 51 mg CO<sub>2</sub>/g TOC) oraz najniższy potencjał węglowodorowy (HI = 101 mg HC/g TOC) stwierdzono dla próbki 22307. Zakres zmienności tych parametrów przedstawia tabela 1.

Generalnie stopień dojrzałości substancji organicznej wyrażony poprzez parametr  $T_{max}$  dla większości badanych próbek mieści się w zakresie okna ropnego. W przypadku próbek z poziomu łupku miedzionośnego wartość parametru  $S_2$  (ilość węglowodorów powstałych w trakcie krakingu kerogenu w zakresie temperatur od 300°C do 650°C, wyrażana w mg HC/g skały) jest bardzo wysoka (nawet do 41,88 mg HC/g skały dla próbki 22308), co potwierdza doskonałe możliwości generacyjne dla węglowodorów (tabela 1, rysunek 1).

Warto zaznaczyć, że materia organiczna odegrała istotną rolę w złożotwórczych procesach rud miedzi na całym terenie Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) i zaobserwowano ją niemal we wszystkich typach litologicznych rudy (Czechowski, 2000; Sawłowicz et al., 2000; Pieczonka et al., 2017). Na podstawie wyników badań przedstawionych w niniejszym artykule najwyższa całkowita zawartość węgla organicznego (TOC) została oznaczona na poziomie 12,6% wag. (tabela 1), a według licznych doniesień literaturowych zawartość substancji organicznej w łupku miedzionośnym może przekraczać 15% (Kotarba et al., 2006; Pieczonka et al., 2017), a nawet sięgać do 30% wag. (Kucha i Mayer, 2007). Dominuje kerogen typu II – autochtoniczny materiał pochodzenia sapropelowego (składający się przede wszystkim z morskiej materii akwaticznej), natomiast zdecydowanie mniejszy udział stanowi kerogen III typu – materia organiczna typu lądowego (Sawłowicz et al., 2000; Kotarba et al., 2006, 2007; Pieczonka et al., 2017).

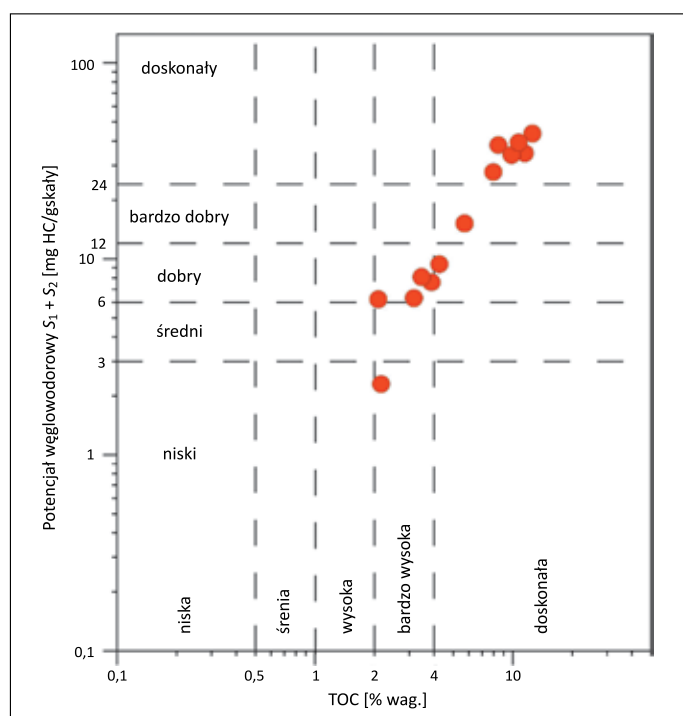
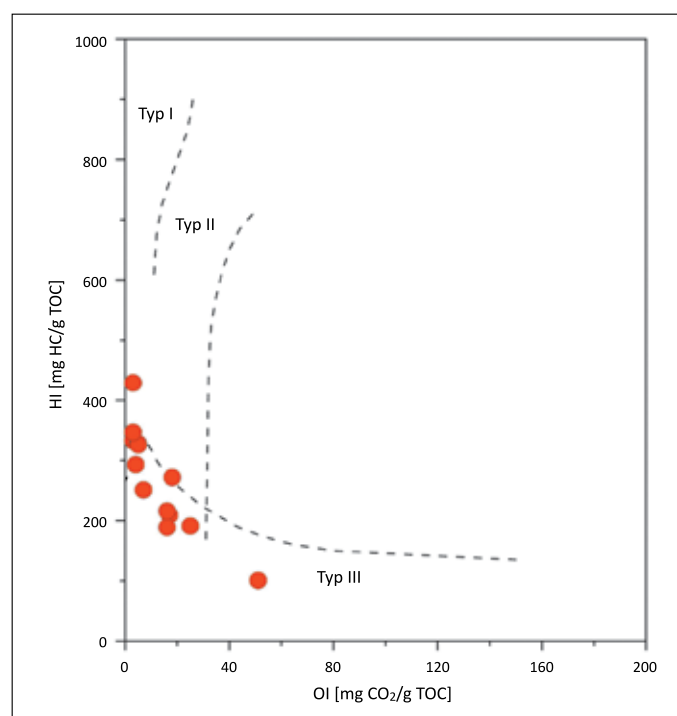
Z diagramu klasyfikacyjnego typów kerogenu na podstawie współzależności indeksu tlenowego (OI) i indeksu wodorowego (HI) (rysunek 2) wynika, że w badanych próbkach łupku miedzionośnego dominuje kerogen typu II oraz II/III, co świadczy o mieszanym pochodzeniu źródłowej substancji organicznej.

Z kolei na podstawie wykresu zależności temperatury maksymalnej ( $T_{max}$ ) od indeksu wodorowego (rysunek 3) potwierdzono, że substancja organiczna zawarta w większości analizowanych próbek łupków miedzionośnych należy do II typu kerogenu. Tylko jedna próbka posiada zdecydowanie większy

**Tabela 1.** Zakres zmienności parametrów Rock-Eval dla badanych próbek skalnych**Table 1.** Variation range of Rock-Eval parameters for tested rock samples

Kod próbki	$T_{max}$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	PI	PC	RC	TOC	HI	OI	MINC
	[°C]	[mg HC/g skały]	[mg HC/g skały]	[mg CO <sub>2</sub> /g skały]		[% wag.]			[mg HC/g TOC]	[mg CO <sub>2</sub> /g TOC]	[% wag.]
19937	442	1,79	36,30	0,29	0,05	3,19	5,27	8,46	429	3	4,00
20206	437	0,54	5,68	0,38	0,09	0,54	1,55	2,09	272	18	4,94
22307	441	0,12	2,18	1,10	0,05	0,23	1,93	2,16	101	51	3,22
22308	434	1,69	41,88	0,42	0,04	3,65	8,92	12,57	333	3	2,05
22309	438	0,26	6,05	0,78	0,04	0,55	2,61	3,16	191	25	5,39
22318	433	0,95	33,67	0,46	0,03	2,92	8,58	11,50	293	4	1,44
22319	439	0,53	8,88	0,73	0,06	0,81	3,44	4,25	209	17	3,34
22321	438	0,27	7,33	0,64	0,04	0,66	3,22	3,88	189	16	4,52
22325	433	1,65	26,12	0,37	0,06	2,33	5,63	7,96	328	5	6,78
22327	438	1,85	32,09	0,47	0,05	2,85	7,00	9,85	326	5	3,45
22328	438	0,61	7,48	0,57	0,08	0,70	2,76	3,46	216	16	6,66
22330	437	0,83	14,34	0,39	0,05	1,28	4,43	5,71	251	7	3,31
22233	436	2,15	37,20	0,31	0,05	3,30	7,41	10,71	347	3	5,73

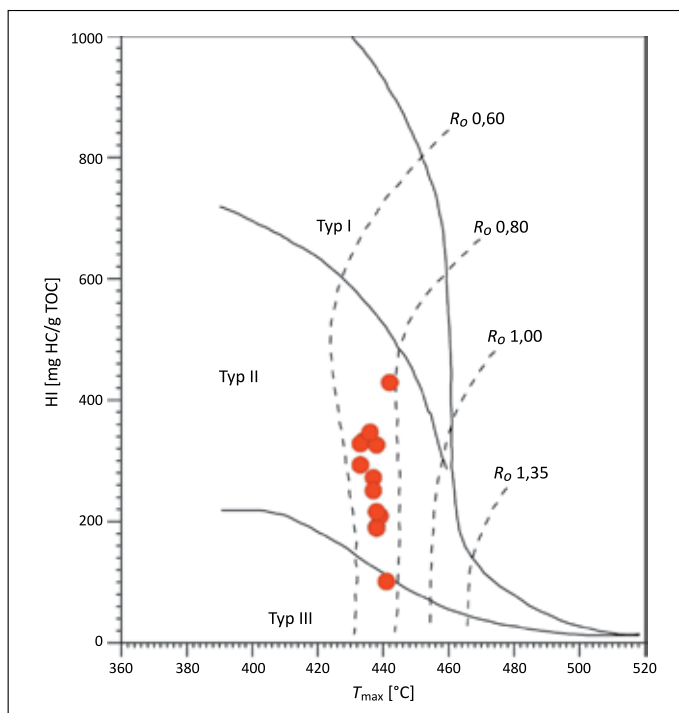
$T_{max}$  – temperatura, przy której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów [°C];  $S_1$  – zawartość wolnych węglowodorów [mg HC/g skały];  $S_2$  – ilość węglowodorów uwalnianych podczas krakingu kerogenu [mg HC/g skały];  $S_3$  – ilość CO<sub>2</sub> powstałego z destrukcji substancji organicznej [mg CO<sub>2</sub>/g skały];  $PI = S_1/(S_1 + S_2)$  – wskaźnik generowania; PC – zawartość węgla pirolitycznego [% wag.]; RC – zawartość węgla rezydualnego [% wag.]; TOC – całkowita zawartość węgla organicznego [% wag.]; HI – wskaźnik wodorowy [mg HC/g TOC]; OI – wskaźnik tlenowy [mg CO<sub>2</sub>/g TOC]; MINC – całkowita zawartość węgla mineralnego [% wag.].

**Rysunek 1.** Wykres korelacyjny TOC oraz sumy  $S_1$  i  $S_2$  badanych próbek łupków miedzionośnych**Figure 1.** Correlation chart of TOC and  $S_1$  and  $S_2$  totals for the tested samples of copper-bearing shales**Rysunek 2.** Diagram klasyfikacyjny typów kerogenu na podstawie współzależności indeksu tlenowego (OI) i indeksu wodorowego (HI)**Figure 2.** Classification diagram of kerogen types based on the interdependence of the oxygen index (OI) and the hydrogen index (HI)

udział III typu kerogenu, który uważany jest za gazotwórczy (Peters i Cassa, 1994; Lafargue et al., 1998). Generalnie wszystkie próbki osiągnęły fazę dojrzałości termicznej odpowiadającą

refleksyjności wityryny w przedziale 0,65–0,8  $R_o$  (i znalazły się w tzw. fazie okna ropnego), wykazując tym samym, że zachodzą procesy generacji węglowodorów.





**Rysunek 3.** Wykres korelacyjny temperatury maksymalnej ( $T_{max}$ ) od indeksu wodorowego (HI)

**Figure 3.** Correlation graph of the maximum temperature ( $T_{max}$ ) with the hydrogen index (HI)

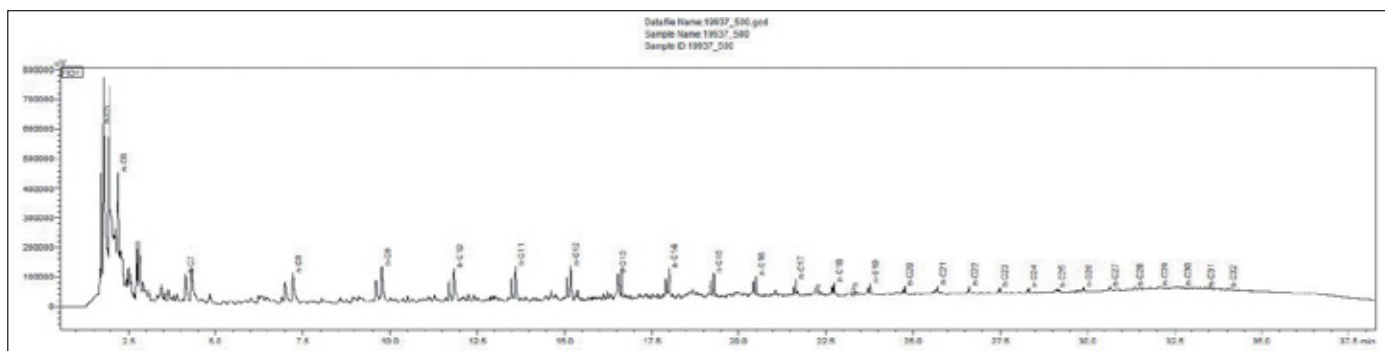
Zagadnienie pochodzenia różnego typu gazów, w tym węglowodorów, na obszarze monokliny przedsudeckiej było niejednokrotnie poruszane w licznych pracach naukowych (Kotarba et al., 2006; 2007; Kijewski et al., 2012), w których udowodniono, że łupki miedzionośny obszaru koncesyjnego KGHM Polska Miedź S.A. zawiera w swoim składzie dużą ilość materii organicznej typu II lub II/III o zróżnicowanym stopniu przeobrażenia (Więclaw et al., 2007; Kotarba et al., 2017; Pieczonka et al., 2017) i wykazuje wysoki potencjał węglowodorowy (Kotarba et al., 2006; Lewan et al., 2008). Przedstawione w tych pracach wyniki badań pirolitycznych próbek łupków miedzionośnych z obszaru monokliny przedsudeckiej wykazały duże podobieństwo do wyników

analizowanych w ramach niniejszego artykułu (zarówno jeśli chodzi o zmienność wartości TOC,  $T_{max}$ , HI, OI, jak też parametru  $S_2$ ). Stąd uwzględnienie poziomu łupku miedzionośnego jako potencjalnego źródła węglowodorów na obszarze badanym znajduje swoje uzasadnienie.

### Typ generowanych węglowodorów

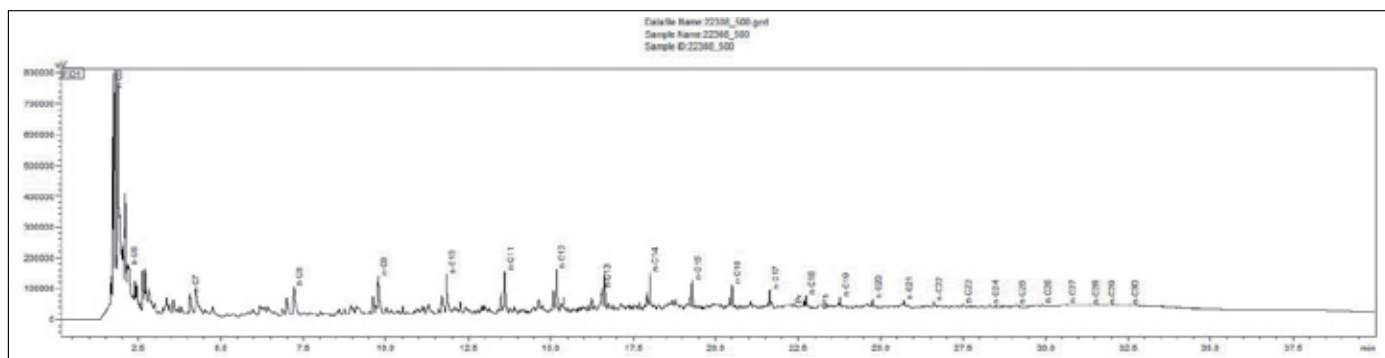
Badane próbki skalne, reprezentujące poziom łupku miedzionośnego, zostały poddane eksperymentalnej mikropirolizie wysokotemperaturowej sprzężonej z kapilarną chromatografią gazową (Py-GC/FID) i były studiowane pod kątem zmienności trzech grup węglowodorowych, mianowicie lekkich:  $C_1-C_9$ , ciekłych:  $C_{10}-C_{15}$  oraz ciężkich: powyżej  $C_{15+}$ . W przypadku każdej próbki (w sumie 13) została zastosowana jednoetapowa piroliza, prowadzona w programowanej temperaturze  $500^\circ C$  przez 0,4 min. Uzyskane wyniki były interpretowane kompleksowo i pozwoliły na rozróżnienie charakteru generowanych produktów na podstawie dystrybucji węglowodorów otrzymanych w wyniku pirolizy substancji organicznej zawartej w skale. Do określenia potencjalnych możliwości generacyjnych badanych łupków miedzionośnych wykorzystano zarówno udział procentowy poszczególnych frakcji, jak też bezwymiarowy wskaźnik uzysku (liczony z analizy Py-GC/FID na podstawie pola powierzchni piku z uwzględnieniem naważki próbek).

Dzięki zastosowaniu pułapki (wymrażarka MicroJet Cryo-Trap MJT-1030 Ex) możliwe było śledzenie poszczególnych węglowodorów pirolizowanych termicznie (w temperaturze  $500^\circ C$ ), wydzielających się w poszczególnych etapach prowadzonego procesu. Z kolei detektor FID sprzężony z chromatografem gazowym umożliwił analizę lotnych związków organicznych i ich monitoring w trakcie badania w programowanej temperaturze. Przykładowe chromatogramy analizy Py-GC/FID badanych próbek, obrazujące zmienność składu i dystrybucję produktów pirolizy w zadanej temperaturze, przedstawiono na rysunkach 4–6.



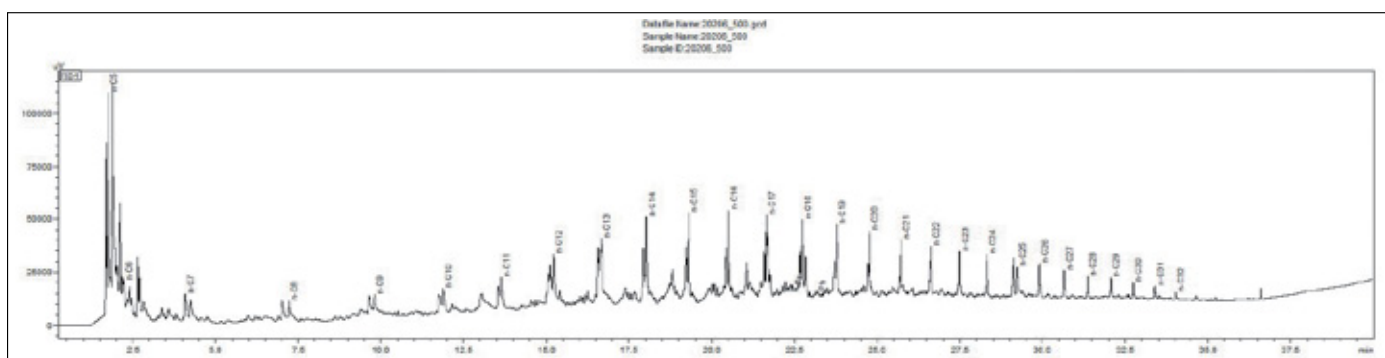
**Rysunek 4.** Chromatogram produktów pirolizy uzyskanych dla próbki nr 19937

**Figure 4.** Chromatogram of pyrolysis products obtained for sample No. 19937



**Rysunek 5.** Chromatogram produktów pirolizy uzyskanych dla próbki nr 22308

**Figure 5.** Chromatogram of pyrolysis products obtained for sample No. 22308



**Rysunek 6.** Chromatogram produktów pirolizy uzyskanych dla próbki nr 20206

**Figure 6.** Chromatogram of pyrolysis products obtained for sample No. 20206

Kolejno na podstawie otrzymanych zapisów Py-GC/FID pomierzone ilości produktów pirolizy (w zadanej temperaturze) zestawiono w trzech grupach, których zawartość została znormalizowana do 100%:

- frakcja węglowodorów lekkich:  $C_1-C_9$ ;
- frakcja węglowodorów ciekłych:  $C_{10}-C_{15}$ ;
- frakcja węglowodorów ciężkich: powyżej  $C_{15+}$ .

Wyniki składu produktów symulowanej generacji węglowodorów dla badanych próbek łupków miedzionośnych zestawiono w tabeli 2.

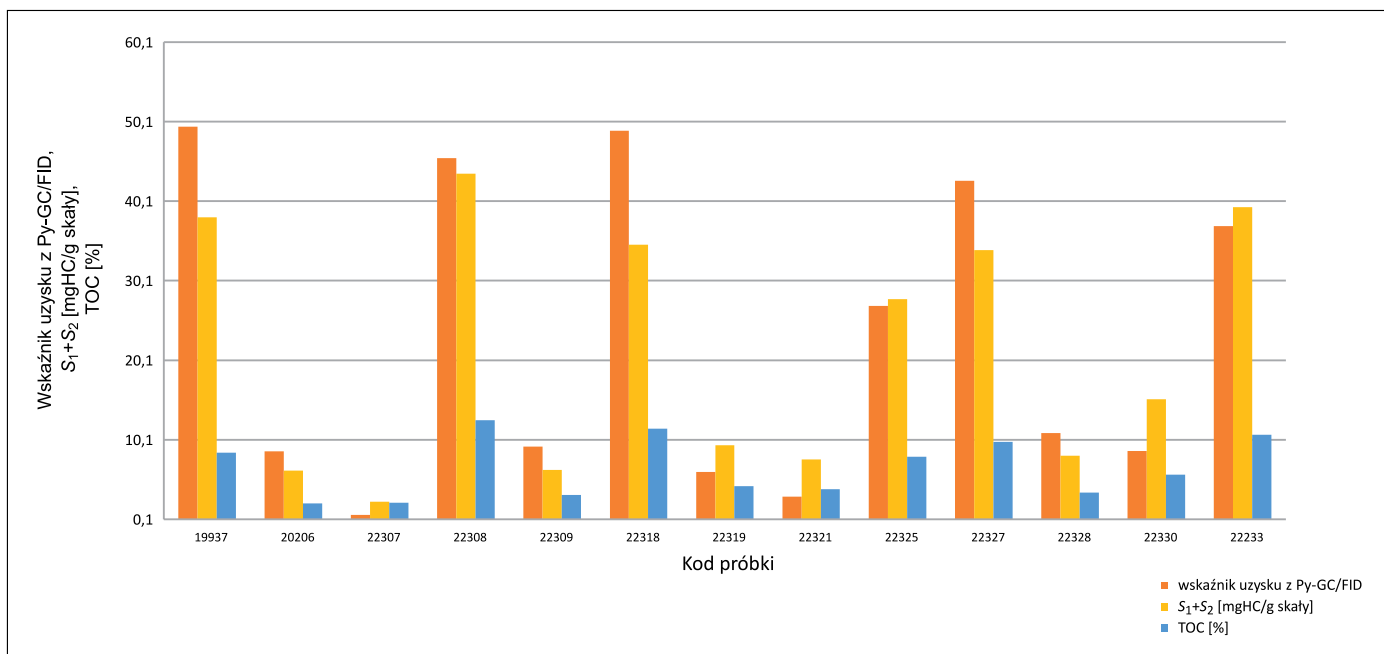
Dla celów oceny charakteru rozkładu termicznego symulującego procesy generacyjne materii organicznej pod względem zarówno tempa, jak i określenia składu ilościowego i jakościowego uzyskanych produktów wykorzystano 13 próbek skał z poziomu łupku miedzionośnego. Analiza chromatogramów potwierdza ropno-gazowy charakter kerogenu zawarty w badanych próbkach rdzeniowych. Najwyższe wskaźniki uzysku Py-GC/FID oznaczono dla próbek: 19937, 22318, 22308 oraz 22327 – wartości w tym przypadku przekroczyły poziom 42 i potwierdzają wysoki potencjał generacyjny dla węglowodorów. Obecność trzech grup węglowodorowych: lekkich  $C_1-C_9$ , ciekłych  $C_{10}-C_{15}$  i ciężkich powyżej  $C_{15+}$  oraz ich procentowy udział świadczą o ropno-gazowym charakterze materii organicznej w nich zawartej (tabela 2). Najniższy natomiast

**Tabela 2.** Wyniki analizy pirolitycznej Py-GC/FID badanych próbek z poziomu łupku miedzionośnego

**Table 2.** Results of the pyrolytic analysis of Py-GC/FID of the tested samples from the copper-bearing shale level

Kod próbki	Produkty pirolizy w 500°C (Py-GC/FID)			
	uzysk	$C_1-C_9$	$C_{10}-C_{15}$	$C_{15+}$
		[%]		
19937	49,46	64,34	23,08	12,58
20206	8,64	33,09	25,23	41,68
22307	0,65	100,00	0,00	0,00
22308	45,52	63,82	27,07	9,11
22309	9,25	80,33	14,75	4,92
22318	48,97	67,36	23,47	9,18
22319	6,04	79,56	17,28	3,16
22321	2,93	88,18	9,39	2,43
22325	26,94	66,77	25,23	8,00
22327	42,66	63,20	26,01	10,79
22328	10,94	70,65	18,81	10,54
22330	8,68	67,12	21,32	11,55
22233	36,97	62,85	26,76	10,39

Uzysk – bezwymiarowy wskaźnik uzysku z analizy Py-GC/FID liczony na 1 mg próbki skalnej.



**Rysunek 7.** Wyniki badań pirolitycznych opisujące właściwości generacyjne skał macierzystych  
**Figure 7.** Results of pyrolysis tests describing generation properties of source rocks

wskaźnik uzysku Py-GC/FID stwierdzono dla próbki 22307, co w połączeniu z wynikami Rock-Eval potwierdza jej niski potencjał generacyjny (rysunek 7). Próbka ta jest zdecydowanie uboższa w materię organiczną i nie wykazuje potencjału generacyjnego dla ropy naftowej. Produktami jej pirolizy są wyłącznie lekkie węglowodory z zakresu C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> (tabela 2).

Zupełnie odmiennym rozkładem frakcyjnym charakteryzuje się próbka nr 20206, przedstawiona na rysunku 6 i w tabeli 2, której podwyższona zawartość węglowodorów ciężkich powyżej C<sub>15+</sub> (niemal 42%) świadczy o najwyższym udziale materii organicznej o ropotwórczym charakterze wśród analizowanych próbek, jednak należy mieć na uwadze jej stosunkowo niski potencjał generacyjny (tj. S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub> = 6,22 mg HC/g skały, TOC = = 2,09% oraz uzysk z analizy Py-GC/FID = 8,64).

### Podsumowanie

W artykule przedstawiono ocenę potencjału generacyjnego łupku miedzionośnego pochodzącego ze złóż rud miedzi południowej części monokliny przedsudeckiej na podstawie wyników badań pirolitycznych.

Łupek miedzionośny, z uwagi na swoją niewielką miąższość, nie zawsze jest brany pod uwagę jako skała źródłowa. Jednakże przeprowadzone badania geochemiczne potwierdzają celowość bardziej szczegółowej analizy i uwzględnienia łupku miedzionośnego jako skały potencjalnie macierzystej. Według prezentowanych wyników badań pirolitycznych łupek miedzionośny zawiera w większości przypadków substancję

gazo- i ropotwórczą o niejednokrotnie wysokiej zawartości TOC, dochodzącej nawet do 12,57%.

Na podstawie wyników badań pirolitycznych Rock-Eval oraz zbieżnych z nimi wartości wskaźników uzysku Py-GC/FID stwierdzono doskonały, bardzo dobry oraz dobry potencjał węglowodorowy dla próbek pochodzących z rejonu kopalni rud miedzi (z wyjątkiem jednej próbki zawierającej w składzie zdecydowanie większy udział III typu kerogenu). Analiza chromatogramów oraz procentowy udział trzech grup węglowodorowych, mianowicie lekkich – C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, ciekłych – C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> i ciężkich – powyżej C<sub>15+</sub> dla większości badanych próbek potwierdziły ropno-gazowy charakter materii organicznej w nich zawartej.

Stopień dojrzałości substancji organicznej wyrażony poprzez parametr T<sub>max</sub> dla większości badanych próbek łupków miedzionośnych mieści się w zakresie okna ropnego, co potwierdziły również badania Py-GC/FID. Dodatkowo o możliwości generacji węglowodorów świadczy fakt występowania wysokiej zawartości ekstrahowalnej substancji organicznej dla próbek z poziomu łupku miedzionośnego oraz bardzo wysoka wartość parametru S<sub>2</sub> (nawet do 41,88 mg HC/g skały).

Analiza wyników badań geochemicznych pod kątem oceny potencjału generacyjnego łupku miedzionośnego udowodniła, że poziom ten nie powinien być pomijany jako potencjalnie macierzysty przy rozpatrywaniu źródła napełniania pułapek węglowodorów w systemie naftowym Nizżu Polskiego.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena potencjału węglowodorowego łupków miedzionośnych pochodzących*

z rejonu Niżu Polskiego, praca INiG – PIB; numer zlecenia: 0054/SG/2022, numer archiwalny: DK-4100-0042/2022.

## Literatura

- Błaszczak J.K., 1981. Wpływ paleomorfologii stropu białego spągowa na zmienność facjalną serii złożowej w zagłębiu lubińskim. *Geologia Sudetica*, 16(1): 195–217.
- Czechowski F., 2000. Metalloporphyrin composition and a model from the early diagenetic mineralization of the Permian Kupferschiefer, SW Poland. [W:] Glikson M., Mastalerz M. (red.). *Organic Matter and Mineralisation. Thermal Alteration, Hydrocarbon Generation and Role in Metallogenesis*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London: 243–259. DOI: 10.1007/978-94-015-9474-5.
- Deczkowski Z., Gajewska I., 1977. Charakterystyka starokimeryjskich i laramijskich struktur blokowych monokliny przedsudeckiej. *Kwartalnik Geologiczny*, 21(3): 467–482.
- Deczkowski Z., Oszczepalski S., Rydzewski A., 1995. Geology of the Żary Pericline and its economic potential. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 151: 7–22.
- Kania M., Janiga M., 2015. Wykorzystanie pirolitycznej chromatografii gazowej do określania składu produktów symulowanego procesu generowania węglowodorów. *Nafta-Gaz*, 71(10): 720–728. DOI: 10.18668/NG2015.10.02.
- Karnkowski P.H., Rdzanek K., 1982. Uwagi o podłożu permu w Wielkopolsce. *Kwartalnik Geologiczny*, 26: 327–339.
- Kijewski P., Kubiak J., Gola S., 2012. Siarkowodór – nowe zagrożenie w górnictwie rud miedzi. *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk. Zeszyty Naukowe*, 83: 83–95.
- Kłapciński J., Konstantynowicz E., Salski W., Kienig E., Preidl M., Dubiński K., Drozdowski S., 1984. Atlas obszaru miedzionośnego (monoklina przedsudecka). *Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice*.
- Kłapciński J., Peryt T.M., 1996. Budowa geologiczna monokliny przedsudeckiej. [W:] Piestrzyński A. i in. (red.). *Monografia KGHM Polska Miedź S.A. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin*: 75–88.
- Kłapciński J., Peryt T.M., 2007. Budowa geologiczna monokliny przedsudeckiej. [W:] Piestrzyński A. i in. (red.). *Monografia KGHM Polska Miedź S.A. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin*: 69–77.
- Kotarba M.J., Bilkiewicz E., Manecki M., Pawlik W., Ciesielczyk A., Selerowicz T., 2017. Pochodzenie i zagrożenia siarkowodorem i wysokociśnieniowym gazem ziemnym w złożu kopalń rud miedzi Polkowice–Sieroszowice i Rudna – wstępne badania izotopowe i mineralogiczne. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 469: 9–34. DOI: 10.5604/01.3001.0010.0068.
- Kotarba M.J., Oszczepalski S., Sawłowicz Z., Speczik S., Więclaw D., 2007. Materia organiczna i jej rola w procesach złożotwórczych. [W:] Piestrzyński A. i in. (red.). *Monografia KGHM Polska Miedź S.A. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin*: 207–213.
- Kotarba M.J., Peryt T.M., Kosakowski P., Więclaw D., 2006. Organic geochemistry, depositional history and hydrocarbon generation modelling of the Upper Permian Kupferschiefer and Zechstein Limestone strata in south–west Poland. *Marine and Petroleum Geology*, 23(3): 371–386. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2005.10.003.
- Krawczyńska-Grocholska H., Grocholski W., 1976. Uwagi o karbonie północno-zachodniego obrzeżenia bloku przedsudeckiego. *Kwartalnik Geologiczny*, 20: 53–64.
- Kucha H., Mayer W., 2007. Geochemia. [W:] Piestrzyński A. i in. (red.). *Monografia KGHM Polska Miedź S.A. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin*: 197–207.
- Lafargue E., Marquis F., Pillot D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Oil & Gas Science and Technology*, 53(4): 421–437. DOI: 10.2516/ogst:1998036.
- Labus M., Kierat M., Matyasik I., Spunda K., Kania M., Janiga M., Bieleń W., 2019. Wykorzystanie skompilowanych badań termicznych w charakterystyce skał macierzystych na przykładzie warstw menilitowych. *Nafta-Gaz*, 75(2): 67–76. DOI: 10.18668/NG.2019.02.01.
- Lewan M.D., Kotarba M.J., Więclaw D., Piestrzyński A., 2008. Evaluating transition-metal catalysis in gas generation from the Permian Kupferschiefer by hydrous pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(16): 4069–4093. DOI: 10.1016/j.gca.2008.06.003.
- Matyasik I., Kierat M., Kania M., Brzuszek P., 2017. Ocena jakościowa węglowodorów generowanych z różnego typu skał macierzystych oparta na wynikach badań PY-GC, Rock-Eval i Leco. *Nafta-Gaz*, 73(10): 719–729. DOI: 10.18668/NG.2017.10.01.
- Mazur S., Aleksandrowski P., Kryza R., Oberc-Dziedzic T., 2006. The Variscan Orogen in Poland. *Geological Quarterly*, 50: 89–118.
- Oszczepalski S., 1999. Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. *Mineral. Dep.*, 34: 599–613. DOI: 10.1007/s001260050222.
- Peryt T.M., Oszczepalski S., 2007. Stratygrafia serii złożowej. [W:] Piestrzyński A. (red.). *Monografia KGHM Polska Miedź S.A. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin*: 108–111.
- Petecki Z., Dzięwińska L., Pokorski J., Żółtowski Z., 2007. Model geofizyczno-geologiczny pokrywy osadowej wzdłuż profilu sejsmicznego Polonaise’97 P4. *Narodowe Archiwum Geologiczne PIG-PIB, Warszawa*.
- Peters K.E., Cassa M.R., 1994. Applied source rock geochemistry. *AAPG Memoir*, 60: 93–120.
- Pieczonka J., Więclaw D., Piestrzyński A., Kotarba M.J., Rożek R., Jedlecki R., Szarowski W., Włodarczyk M., 2017. Zależność między występowaniem minerałów kruszcowych a charakterystyką geochemiczną materii organicznej w łupku miedzionośnym obszarze złożowego KGHM Polska Miedź S.A. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 468: 9–28. DOI: 10.5604/01.3001.0010.0101.
- Preidl M., 1967. Budowa tektoniczna obszaru Lubina i Sieroszowic. *Przegląd Geologiczny*, 6: 265–267.
- Salski W., Tomaszewski J.B., 1975. Metody rozpoznawania zmienności oraz opróbowania złoża rud miedzi monokliny przedsudeckiej. *Technika Poszukiwań Geologicznych*, 3, 34–39.
- Sawłowicz Z., Gize A.P., Rospondek M., 2000. Organic matter from Zechstein copper deposits (Kupferschiefer) in Poland. [W:] Glikson M., Mastalerz M. (red.). *Organic matter and mineralization: thermal alteration, hydrocarbon generation and role in metallogenesis*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London: 220–242. DOI: 10.1007/978-94-015-9474-5.
- Sokołowski J., 1967. Charakterystyka geologiczna i strukturalna obszaru przedsudeckiego. *Geologia Sudetica*, 3: 297–367.
- Tomaszewski J.B., 1978. Budowa geologiczna okolic Lubina i Sieroszowic (Dolny Śląsk). *Geologia Sudetica*, 2: 85–132.
- Wierzchowska-Kicułowa K., 1984. Budowa geologiczna utworów podpermskich monokliny przedsudeckiej. *Geologia Sudetica*, 19: 121–142.
- Więclaw D., Kotarba M.J., Pieczonka J., Piestrzyński A., Oszczepalski S., Marynowski L., 2007. Nowy pogląd na rozmieszczenie strefy redukcyjnej, przejściowej i utlenionej w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej (SW Polska) w oparciu o wskaźniki materii organicznej. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 423: 125–138.



Zawisza L., Krause E., Czeakański E., Czopek Z., Dąbrowska B., Dąbrowski J., Gruszka A., Kozimor T., Marcinkowski A., Maruta M., Mularczyk A., Piestrzyński A., Przybyła P., Raś B., Wątor L., Wierziński K., Wójtowicz K., 2010. Prognoza potencjalnych obszarów akumulacji gazów, ocena gazonośności skał złożowych i otaczających oraz identyfikacja potencjalnych źródeł emisji węglowodorów wraz z drogami ich migracji w części złóż Sieroszowice, Rudna oraz Głogów Głęboki Przemysłowy. *Stowarzyszenie Naukowe im. St. Staszica, Kraków.*



Mgr inż. Karol SPUNDA  
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: karol.spunda@inig.pl



Dr Małgorzata KANIA  
A adiunkt w Zakładzie Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: malgorzata.kania@inig.pl



Mgr Agnieszka WCIŚLAK-OLESZYCKA  
Specjalista inżyniersko-techniczny w Zakładzie Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: agnieszka.wcislak@inig.pl

## OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU GEOLOGII I GEOCHEMII

- petrofizyczne analizy laboratoryjne: gęstość, porowatość, parametry przestrzeni porowej, analizy przepuszczalności, analiza mikro i makro szczelinowości na płytkach cienkich i fragmentach rdzeni, petrograficzna ocena składu mineralnego, procesów diagenetycznych, analiza rozmieszczenia i geometrii przestrzeni porowej na podstawie płytek cienkich, przepływy fazowe, zwilżalność, ściśliwość;
- geochemiczne analizy laboratoryjne: ocena składu maceratowego i refleksyjności wityrnytu, piroliza Rock-Eval (oznaczenie zawartości TOC, wolnych węglowodorów, węgla rezydualnego), określenie potencjału węglowodorowego skał macierzystych, analiza elementarna węglowodorów i kerogenu (C,H,N,S, współczynniki H/C i O/C), skład chemiczny i izotopowy gazów, badania gazu wolnego (desorbowanego) i resztkowego, badania ekstrahowalnej substancji organicznej oraz analiza składu grupowego, analiza biomarkerów GC-MS (frakcja nasycona i aromatyczna, analiza GC-FID frakcji nasyconej), korelacja rop ze skałami macierzystymi;
- modelowanie geologiczne 3D złóż i obszarów poszukiwawczych: interpretacja danych geofizyki wiertniczej (petrofizyczna, geochemiczna, geomechaniczna, szczelinowości), modelowanie strukturalne, facjalne i parametrów petrofizycznych z wykorzystaniem danych otworowych i sejsmicznych, modelowanie geomechaniczne, obliczanie zasobów na bazie modeli 3D złóż wraz z analizą niepewności;
- sedimentologia dla geologii naftowej: analizy sedimentologiczne rdzeni wiertniczych, analizy środowisk depozycyjnych facji osadowych, stratygrafia sekwencji, analizy sedimentologiczne odstonięć powierzchniowych oraz ich integracja z danymi otworowymi (rdzenie, pomiary geofizyki otworowej) i sejsmicznymi, dystrybucja rozkładu facji w basenach sedimentacyjnych, predykcja występowania ciał zbiornikowych i ich orientacja przestrzenna w skali basenu sedimentacyjnego;
- modelowanie 1D/2D/3D systemów naftowych: odtwarzanie ewolucji strukturalnej, termicznej i parametrycznej basenu sedimentacyjnego w skali czasu geologicznego, rekonstrukcja czasu i przebiegu procesów generowania i ekspulsji węglowodorów, modelowanie dróg migracji węglowodorów i miejsc ich akumulacji, ocena zasobów prognostycznych, analiza niepewności, ranking obiektów poszukiwawczych;
- zintegrowana platforma: Petrel, PetroMod, Techlog, Interactive Petrophysics, ProGeo, Petrel Reservoir Geomechanics (Visage).



Kierownik: dr inż. Grzegorz Leśniak    Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków  
Telefon: 12 617 76 87    Faks: 12 430 38 85    E-mail: grzegorz.lesniak@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU  
– Państwowy Instytut Badawczy