

Wykorzystanie skompilowanych badań termicznych w charakterystyce skał macierzystych na przykładzie warstw menilitowych

The use of compiled thermal methods in the characteristics of source rocks on the example of menilite beds

Małgorzata Labus

Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii

Maria Kierat, Irena Matyasik, Karol Spunda, Małgorzata Kania, Marek Janiga, Wojciech Bieleń

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Celem badań było porównanie wyników termicznego rozkładu materii organicznej przy zastosowaniu różnych metod badawczych. Eksperymenty wykonano dla oceny metod interpretacyjnych w charakterystyce potencjału generacyjnego skał macierzystych. Badania przeprowadzono dla próbek łupków menilitowych, uznanych na podstawie wieloletnich badań geochemicznych za dobrej jakości skały macierzyste. Próbki reprezentowały warstwy menilitowe jednostki śląskiej, pobrane z karpackich odsłoneń powierzchniowych. Badania przy zastosowaniu znanych metod: pirolizy Rock-Eval (RE), metody termogravimetrycznej i kalorymetrycznej (TG/DSC) oraz metody pirolizy połączonej z analizą chromatografii gazowej (PY-GC), były wykonywane na tych samych próbkach – zarówno na próbkach skalnych, jak i na wyizolowanym kerogenie. Takie zintegrowane badania nie były dotychczas prowadzone na żadnym materiale skalnym. Zastosowane metody badawcze wykazały znaczną porównywalność otrzymanych wyników. Znalezione szeregi korelacji pomiędzy parametrami z poszczególnych metod, między innymi: ilości węglowodorów wydzielonych podczas PY-GC w przedziale temperatur 300–650°C, a parametrem S₂ z RE oraz ubytkiem masy w analizie TG w tym samym przedziale temperatur; wartości S₂ próbek skalnych oraz kerogenu z ubytkiem masy w efekcie pirolizy z analizy TG/DSC w temperaturach z zakresu 300–650°C; wartości temperatury maksimum pików S₂ (Tpk2) próbek skalnych z temperaturą maksymalnego ubytku masy podczas analizy TG; zawartości węgla rezydualnego (RC) z analizy RE próbek skały i kerogenu z ubytkiem masy w efekcie spalania rezydualnej materii organicznej z analizy TG/DSC w temperaturach z zakresu 650–1050°C. Ubytek masy, oznaczony podczas analizy termogravimetrycznej, zestawiony z procentowym udziałem poszczególnych frakcji węglowodorowych, w których znaczący udział mają frakcje C₉₊ potwierdza ropotwórczy charakter substancji organicznej zawartej w warstwach menilitowych. Badania porównawcze metod pirolitycznych: Rock Eval, TG/DSC oraz PY-GC dowiodły kompatybilności wyników uzyskanych wszystkimi metodami. Każda z metod ponadto umożliwia pozyskanie wzajemnie uzupełniających się informacji odnośnie zawartości TOC, stopnia dojrzałości termicznej, jak i typu generowanych węglowodorów oraz innych niewęglowodorowych związków. Przeprowadzone testy oraz wykonane korelacje pokazały celowość stosowania zespołu metod termicznych dla pozyskania kompletnych informacji dotyczących skał macierzystych.

Słowa kluczowe: analizy termiczne, termogravimetria, piroliza, warstwy menilitowe, potencjał generacyjny.

ABSTRACT: The aim of the research was to compare the results of the thermal decomposition of organic matter using different research methods. Experiments were carried out to assess interpretation methods in the characterization of the generation potential of source rocks. The research was conducted for samples of Menilite shales, recognized on the basis of long-term geochemical studies as good quality source rocks. The samples represented the Menilite Beds of the Silesian Unit, taken from the outcrops in the Carpathians. Research using known methods: Rock-Eval pyrolysis (RE), thermogravimetric and calorimetric methods (TG/DSC), and pyrolysis methods combined with gas chromatography analysis (PY-GC), were performed on the same samples – both on rock samples, as well as isolated kerogen. Such integrated studies have so far not been conducted on any rock material. The applied research methods showed a significant comparability of the results obtained. A number of correlations were found between the parameters from individual methods, including: the amount of hydrocarbons separated during PY-GC in the temperature range of 300–650°C, and the parameter S₂ from RE, and mass loss in the TG analysis in the same temperature range; S₂ values of rock samples and kerogen with weight loss as a result of

Autor do korespondencji: M. Labus, e-mail: malgorzata.labus@polsl.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji 18.10.2018 r. Zatwierdzono do druku 4.02.2019 r.

pyrolysis from TG/DSC analysis at temperatures in the range of 300–650°C; temperature values of the maximum peak S_2 (Tpk2) of rock samples with the maximum mass loss temperature during TG analysis; residual carbon content (RC) from RE analysis of rock and kerogen samples with a mass loss as a result of burning residual organic matter from TG/DSC analysis at temperatures in the range of 650–1050°C. The mass loss determined during thermogravimetric analysis, combined with the percentage share of individual hydrocarbon fractions, in which the C_{9+} fraction is significant, confirms the high petroleum potential of the organic substance contained in the Menilite Beds. Comparative studies of pyrolytic methods: Rock Eval, TG/DSC and PY-GC have proved the compatibility of the results obtained with all methods. Each of the methods also makes it possible to obtain mutually complementary information relating to the TOC, the degree of thermal maturity and type of generated hydrocarbons and other non-hydrocarbon compounds. The conducted tests and performed correlations showed the usefulness of a set of thermal methods to obtain complete information on source rocks.

Key words: thermal analysis, thermogravimetric, pyrolysis, Menilite Beds, generation potential.

Wstęp

Analiza termiczna od dawna stosowana jest w różnych urządzeniach do badań, zarówno w geochemii naftowej, jak i w badaniach środowiskowych z różnych typów matryc (Peters, 1986; Warne i Dubrawski 1989; Cebulak i Langier-Kuźniarowa, 1997; Schmidt i Heide, 2001; Marshall et al., 2002; Labus, 2017). Najbardziej rozpowszechnioną techniką stosowaną w geochemii naftowej jest analiza całkowitej zawartości węgla organicznego TOC (ang. *Total Organic Carbon*). Analizy te stosuje się w charakterystyce skał macierzystych w poszukiwaniach naftowych, jak i w ocenie innego typu materiałów bogatych w substancję organiczną. Analiza Rock Eval oprócz parametru TOC daje szereg dodatkowych informacji, jakie są niezbędne przy ocenie potencjału generacyjnego i ewolucji termicznej osadów warunkujących generację węglowodorów na różnych etapach, co implikuje skład frakcyjny i molekularny fluidów. Dwa istotne parametry otrzymywane z tej analizy – wskaźnik wodorowy (HI – *Hydrogen Index*) i tlenowy (OI – *Oxygen Index*) wykorzystywane są do klasyfikacji typu kerogenu, podobnie jak stosunki atomowe H/C i O/C z analizy elementarnej kerogenu (Lafargue et al., 1998). Dalsze rozszerzenie informacji o skład generowanych węglowodorów oraz udział związków niewęglowodorowych w produktach termicznego rozkładu materii organicznej zawartej w macierzystych utworach warstw menilitowych, uważanych jako główne źródło generacji węglowodorów w Karpatach Zewnętrznych (Matyasik, 2009; Matyasik et al., 2017), pozwala na doprecyzowanie ich charakteru generacyjnego, co umożliwi doskonalenie symulacji procesów generacyjnych w basenie karpackim. Dzięki analizie termogravimetrycznej, prowadzonej w analogicznych warunkach temperaturowo-środowiskowych jak Rock-Eval, możliwe było studium porównawcze, szczególnie w zakresie temperatur od 300–650°C, kiedy to następuje etap produkcji węglowodorów rejestrowany jako pik S_2 w analizie Rock Eval, odpowiadający części straty masy w zapisie TG (Labus i Matyasik, 2018). Wyprodukowane węglowodory w trakcie pirolizy zostały scharakteryzowane pod względem składu

frakcyjnego i molekularnego dla wszystkich analizowanych próbek reprezentujących warstwy menilitowe.

Metodyka i materiał badawczy

Eksperymenty analizy termicznej przeprowadzono dla siedmiu próbek reprezentujących warstwy menilitowe pobrane z karpackich odsłoneń powierzchniowych jednostki śląskiej. Były to próbki charakteryzujące się wysokim potencjałem generacyjnym, zaklasyfikowane do II typu kerogenu o różnym poziomie przeobrażenia termicznego, w zakresie od niedojrzałych poprzez początkową fazę niskotemperaturowych procesów termokatalitycznych do głównej fazy okna ropnego.

Rock-Eval

W pierwszej kolejności przeprowadzono analizę Rock Eval w apatraturze RE6 model Turbo z detektorem FID do analizy węglowodorów i dwoma detektorami IR (dla analizy CO i CO₂), stosując metodę BULK ROCK, cykl BASIC. W przypadku analizy próbki rdzeniowej dozowano 60 mg sproszkowanej i uśrednionej skały. Natomiast dla analizy wyseparowanego kerogenu naważka wynosiła 15 mg.

TG/DSC

Analizę TG/DSC przeprowadzono za pomocą analizatora NETZSCH. Jest to model STA 449 F3 Jupiter. Pomiar prowadzono w trakcie ogrzewania sproszkowanej próbki w przedziale temperatur 40–1050°C, z przyrostem temperatury 10°C/min. Zastosowano dynamiczny przepływ gazu obojętnego (azotu) z prędkością 50 ml/min w przedziale temperatur 40–650°C. Natomiast powyżej 650°C zastosowano przepływ powietrza syntetycznego. Ogrzewanie próbki zaprogramowano tak, aby reżim ten był zbliżony do przebiegu analizy pirolitycznej Rock Eval:

- grzanie od 40°C do 300°C (10°C/min, gaz roboczy N₂);
- odcinek izotermiczny w temperaturze 300°C (20 min, gaz roboczy N₂);
- grzanie od 300 do 650°C (10°C/min, gaz roboczy N₂);

- etap izotermiczny w temperaturze 650°C (20 min, gaz roboczy N₂);
- ogrzewanie do 1050°C (10°C/min, gaz roboczy O₂/N₂).

Dla siedmiu próbek zmielonych skał wykonano te dwa typy analiz, zestawiając tabelarycznie wyniki otrzymane w tych samych zakresach temperaturowych.

Dla czterech próbek wyizolowano kerogen i w identycznym sposobie wykonano analizy RE i TG/DSC.

Kolejnym etapem było przeprowadzenie analizy PYGC dla oceny jakości produktów termicznego rozkładu materii organicznej zawartej w tych samych próbkach skalnych warstw menilitowych, jak i w wyizolowanym z nich kerogenie.

PY-GC

Wielkość próbki do badań jest zróżnicowana – zależy od rodzaju analizowanego materiału i powinna być dostosowana do wymogów technicznych kolumny chromatograficznej, detektora oraz pirolizera. Najkorzystniejsze jest prowadzenie procesu pirolizy na małych ilościach próbki (Kania i Janiga, 2015). W przypadku materiału bogatego w materię organiczną, jak na przykład kerogenu - naważka może wynosić do 2 mg. Próbki skalne odważano zaś w ilości około 10 mg. W tym przypadku zalecane jest zmielenie próbki do postaci drobnego proszku (granulacja analogiczna jak do analizy Rock Eval – poniżej 0,2 mm). Próbki rdzeniowe przed analizą były uciebrane w młynku agatowym i odsiewane do tej frakcji ziaren.

Odpowiednią ilość próbki (w zależności od jej rodzaju: rozdrobniony rdzeń skalny – około 10 mg, kerogen – około 0,8–2 mg) odważano bezpośrednio w tygielku analitycznym, a następnie instalowano tygielki w próbniku i całość umieszczano w pirolizerze. Przed wprowadzeniem próbki do pieca pirolitycznego wypłukiwano powietrze, które dostało się do komory pirolizera podczas instalacji, stosując gaz nośny – hel. Następnie próbka pirolizowana jest w piecu pirolitycznym w atmosferze helu w zaprogramowanej temperaturze i czasie. Produkty termicznej destrukcji analizowanej próbki gromadzone są w pułapce kriogenicznej, połączonej za pomocą interfejsu z kolumną chromatografu gazowego, gdzie są kierowane po zakończeniu pirolizy i oznaczane przy użyciu detektora FID.

Parametry analizy chromatograficznej:

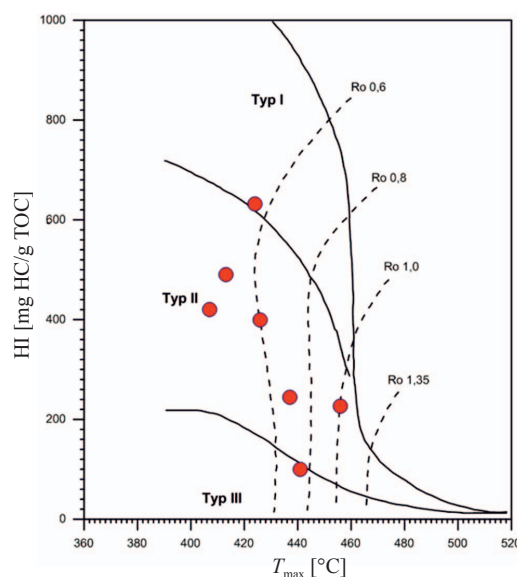
- kolumna kapilarna Ultra Alloy-5 o długości 30,0 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm, grubości filmu 0,25 μm;
- detektor FID;
- gaz nośny – hel o stałej prędkości przepływu – 1,98 ml/min;
- temperatura dozownika 250°C;
- temperatura detektora FID 360°C;
- program temperaturowy: 30°C – 5 min, gradient temperaturowy 10°C/min do 360°C, 360°C – 2 min;
- split 10:1.

Pirolizę prowadzono trój etapowo, dostosowując zakres temperatur do badań metodą Rock Eval oraz TG. W eksperymentach pirolizy wieloetapowej, po zakończeniu pirolizy na danym poziomie temperatury próbka była usuwana ze strefy grzania, lecz pozostawała w zamkniętej komorze pirolizera. Produkty reakcji zatrzymane w pułapce kriogenicznej były natomiast kierowane do chromatografu, a po zakończeniu analizy chromatograficznej i schłodzeniu układu, tę samą próbkę pirolizowano w wyższej temperaturze. Ten cykl był powtarzany dla jednej próbki trzy razy. Analizy rozpoczynano od ogrzewania próbki w temperaturze 300°C przez 1 min, co powodowało desorpcję wolnych węglowodorów. Tej frakcji nie badano dalej. Próbkę po desorpcji wprowadzano do pieca pirolitycznego, ogrzanego do temperatury 650°C i prowadzono pirolizę przez 0,4 min. Produkty pirolizy w zakresie temperatur 300–650°C stanowią odpowiednik piku S₂ uzyskanego z analizy Rock Eval. W trzecim etapie pirolizowano tę samą próbkę w temperaturze 1000°C przez 0,2 min, uzyskując w ten sposób informacje na temat możliwości dalszych przeobrażeń węgla rezydualnego.

Wyniki badań i dyskusja

Rock-Eval

W analizie pirolitycznej Rock Eval wśród badanych próbek skał stwierdzono zróżnicowane zawartości pirolizowalnej substancji organicznej o zawartościach TOC w zakresie 2,75–17,85% oraz S₂ w zakresie 5,8–87,73 mg HC/g skały. Przedstawione w tabeli 1 wyniki analizy pirolitycznej ilustrują



Rys. 1. Diagram klasyfikacyjny typu kerogenu badanych próbek warstw menilitowych na podstawie współzależności wskaźnika HI oraz T_{max}

Fig. 1. Classification diagram of the kerogen type for the studied samples of the Menilite Beds based on the correlation of the HI and T_{max} indexes

Tabela 1. Wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval próbek rdzeniowych i kerogenu (1K, 2K, 3K, 4K) warstw menilitowych
Table 1. Results of Rock-Eval pyrolytic analysis of bulk rock and kerogen samples (1K, 2K, 3K, 4K) of Menilite Beds

Nr próbki	T_{max}	Tpk2	S ₁	S ₂	S ₃	PI	PC	RC	TOC	HI	OI	MINC
1	456	497	2,06	15,68	0,82	0,12	1,50	5,44	6,94	226	12	4,06
1K	445	–	4,60	92,10	0,77	0,05	8,69	47,75	56,44	163	1	1,46
2	407	448	1,65	55,45	2,14	0,03	4,86	8,31	13,17	421	16	0,25
2K	401	–	5,39	261,76	12,77	0,02	23,88	31,56	55,44	472	23	1,67
3	413	454	2,14	87,73	1,38	0,02	7,57	10,28	17,85	491	8	0,25
3K	410	–	8,86	307,25	6,08	0,03	26,91	30,52	57,43	535	11	0,40
4	424	465	0,59	17,39	0,50	0,03	1,53	1,22	2,75	632	18	4,33
4K	419	–	9,17	335,00	7,00	4,95	0,03	30,42	32,59	533	8	3,10
5	426	466	0,49	28,95	3,76	0,02	2,65	4,59	7,24	400	52	0,33
6	441	482	0,04	5,80	2,55	0,01	0,62	5,18	5,80	100	44	0,20
7	437	478	0,67	22,77	2,22	0,03	2,08	7,27	9,35	244	24	0,37

T_{max} – temperatura, przy której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów [°C]; S₁ – zawartość wolnych węglowodorów [mg HC/g skały]; S₂ – ilość węglowodorów uwalnianych podczas krakingu kerogenu [mg HC/g skały]; S₃ – ilość CO₂ powstałego z destrukcji substancji organicznej [mg CO₂/g skały]; PI = S₁/(S₁ + S₂) – wskaźnik generowania; PC – zawartość węgla pirolitycznego [% wag.]; RC – zawartość węgla rezydualnego [% wag.]; TOC – całkowita zawartość węgla organicznego [% wag.]; Tpk2 – rzeczywista temperatura maksimum pików S₂, HI – wskaźnik wodnorodny [mg HC/g TOC]; OI – wskaźnik tlenowy [mg CO₂/g TOC]; MINC – całkowita zawartość węgla mineralnego [% wag.]

wpływ stopnia przeobrażenia termicznego materii organicznej na parametry charakteryzujące ich potencjał generacyjny. Próbki warstw menilitowych z odsłoneń powierzchniowych jednostki śląskiej reprezentowały potencjalne skały macierzyste, zawierające II lub II+III typ kerogenu o zróżnicowanym potencjale generacyjnym HI w zakresie 100–632 mg HC/g TOC i różnym poziomie przeobrażeń termicznych T_{max} w zakresie 401–456°C, co jest równoważne wartościom refleksyjności wityrnytu VR₀ w zakresie 0,35–1,05% (rys. 1).

Spośród siedmiu badanych próbek wybrane zostały cztery dla których przeprowadzono izolację kerogenu, który następnie poddany został analizie Rock Eval (tabela 1). Ilości pirolizowalnej substancji organicznej w tych próbkach zawierają się w zakresie od 92,1 mg HC/g kerogenu (w próbce o najwyższej dojrzałości termicznej) do 335 mg HC/g kerogenu (w próbce o niskiej dojrzałości).

Najlepsze skały macierzyste charakteryzowały się wydajnością węglowodorów na poziomie 87,73 mg z jednego grama skały, co w przypadku wyseparowanego kerogenu odpowiada wydajności 307,25 mg/g. Dla tych samych próbek skalnych i kerogenu przeprowadzono analizy TG/DSC śledząc ubytek masy w zakresie temperaturowym, odpowiadającym programowi pirolitycznemu Rock Eval (tab. 2, rys. 2 i 3).

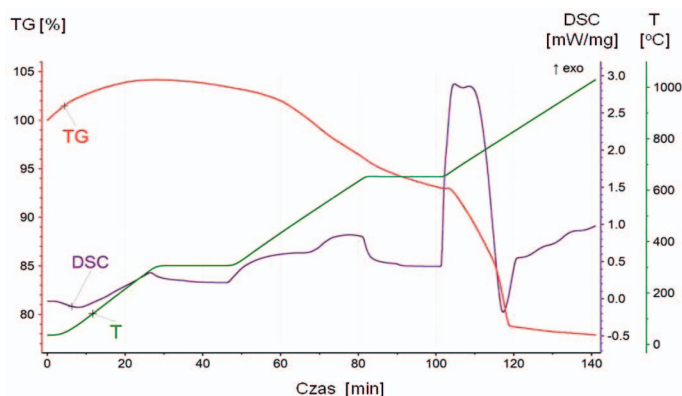
TG/DSC

W wyniku równoczesnej analizy TG/DSC uzyskano krzywe zmiany masy w trakcie ogrzewania próbki (TG, %) oraz krzywe DSC, dające informacje o zmianach termodynamicznych w próbce (mW/mg) (Skala et al., 1997; Schmidt

i Heide, 2001). Przykład otrzymanego termogramu przedstawia rysunek 2. Krzywa T przedstawia zmianę temperatury w próbce i w praktyce odzwierciedla zastosowany program temperaturowy. W przedziałach izotermicznych widać, iż na krzywej DSC nie zachodzą znaczące zmiany. Natomiast na krzywej TG widoczny jest stały spadek masy (np. w odcinku izotermicznym, w temperaturze 650°C), spowodowany wydzielaniem z próbki gazów.

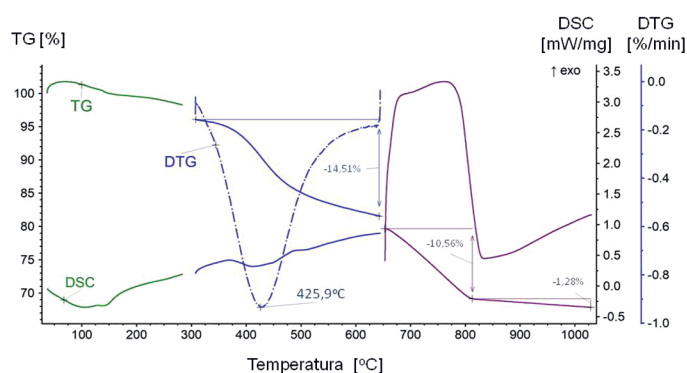
W pierwszym etapie, podczas ogrzewania od 40 do 300°C, z próbki uwalniana jest woda wolna i woda hydratacyjna obecna w strukturze minerałów ilastych. Reakcje istotne z punktu widzenia materii organicznej zawartej w próbkach zachodzą w temperaturach wyższych niż 300°C. W przykładzie pokazanym na rysunku 1, w przedziale od 300 do 650°C następuje rozkład pirolityczny (w atmosferze obojętnej), na co wskazuje efekt endotermiczny (ugięcie w dół) na krzywej DSC. Towarzyszy temu zjawisku ubytek masy rzędu 7%. W kolejnym dynamicznym etapie eksperymentu, ze względu na zastosowaną atmosferę utleniającą, zachodzi gwałtowne spalanie pozostałej po procesie pirolizy materii organicznej, co uwiadcza się dzięki silnemu pikowi egzotermicznemu na krzywej DSC, połączonemu z ubytkiem masy (około 8%). W temperaturze około 780°C (118 min na skali czasu) pik egzotermiczny przechodzi w endotermę, związaną z rozkładem minerałów węglanowych (kalcytu) w próbce. Zjawisku temu towarzyszy ubytek masy o około 6% masy próbki.

Interpretację zachodzących procesów ułatwia przedstawienie krzywych TG i DSC w podziale na poszczególne odcinki nieizotermiczne, jak pokazano na rysunku 2. Wykres taki pozwala



Rys. 2. Termogram próbki 1. Krzywa zielona (T) pokazuje zmiany temperatury próbki

Fig. 2. Thermogram of sample 1. The green curve (T) shows the temperature changes of the sample



Rys. 3. Termogram próbki 2 bez odcinków izotermicznych

Fig. 3. Thermogram of sample 2 without isothermal sections

w łatwy sposób wyznaczyć ubytek masy w próbce w kolejnych interwałach dynamicznych. W odcinku odpowiadającemu przedziałowi temperatur 300–650°C pokazano, uzyskaną na podstawie krzywej TG (zmiana masy próbki), krzywą pochodną DTG przedstawiającą zmianę szybkości rozkładu

Tabela 2. Ubytek masy w poszczególnych przedziałach temperaturowych z analizy termogravimetrycznej

Table 2. Mass loss at respective temperature ranges from thermogravimetric analysis

Przedział temperatur	300–650°C	650–1050°C		
Proces	piroliza kerogenu	wpalanie rezydualnej materii organicznej	rozkład węglanów	rozkład pozostałych składników
Nr próbki	ubytek masy		ubytek masy	
	[%] (T_{max})		[%]	
1	7,13 (545)	7,58	6,72	0,78
2	14,51 (425,9)	10,56	–	1,28
3	18,37 (428)	11,66	–	1,08
4	6,22 (453)	2,57	9,57	0,86
5	10,22 (450)	4,11	–	1,41
6	4,92 (511)	3,80	–	1,23
7	6,24 (470)	4,86	15,24	0,67

substancji. Na podstawie krzywych DTG dla wszystkich analizowanych próbek ustalono temperaturę maksymalną każdej reakcji wiążącej się ze zmianą masy (tabela 2).

W tabeli 2 zamieszczono wyznaczone na podstawie termogramów ubytki masy w przedziałach 300–650°C i 650–1050°C. W pierwszym przedziale ubytek masy związany jest przede wszystkim z pirolizą materii organicznej. Mogą się tu też jednak nakładać efekty wynikające z rozkładu innych składników skały, jak na przykład syderytu lub piryty. W nawiasach podano wyznaczoną dzięki krzywym DTG, temperaturę odpowiadającą najszybszemu ubytkowi masy (T_{max}). W drugim przedziale temperatur (650–1050°C) następuje spalanie rezydualnej i nieproduktywnej materii organicznej. W niektórych próbkach (jak na przykład w przykładzie na rysunku 3), w temperaturze około 800°C rozkładają się obecne w próbce węglany. Zjawisku temu towarzyszy łatwy do wyodrębnienia ubytek masy. Ostatni odcinek krzywej TG, powyżej 840°C, wskazuje zwykle na stosunkowo niewielką utratę masy próbki, wynikającą z rozkładu pozostałych mineralnych składników skały (tabela 2).

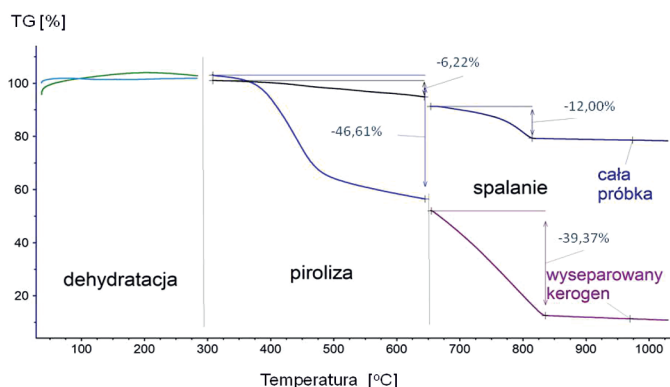
W tabeli 2 widoczna jest oczywista zależność wielkości ubytku masy w przedziale 300–650°C, wynikająca z pirolizy kerogenu, z ubytkiem masy, związanym ze spalaniem pozostałej po pirolizie materii organicznej. Temperatura maksymalna efektu pirolizy (T_{max}), wskazująca na termalną dojrzałość kerogenu w próbce, waha się w badanych próbkach w przedziale od 425,9 do 545°C (Schmidt i Heide, 2001).

W ramach badań TG/DSC przeanalizowano również rozkład termiczny próbek wyseparowanego kerogenu ze skał menilitowych. Ze względu na identyczny reżim eksperymentu możliwe jest porównanie krzywych uzyskanych dla poszczególnych próbek – skalnych i samego kerogenu. Rysunek 4 przedstawia porównanie par krzywych TG dla próbki 4. Podobnie

jak na rysunku 3, usunięto odcinki izotermiczne. W przedziale temperatur 300–650°C, w atmosferze obojętnej zachodzi piroliza materii organicznej. W przypadku analizy całej próbki widać, iż następuje ubytek masy o 6,22%, podczas gdy w próbce wyseparowanego kerogenu piroliza powoduje ubytek masy o 46,61%. Rezydualna materia organiczna spala się w temperaturze przekraczającej 650°C, co powoduje dalszy ubytek masy:

Tabela 3. Ubytek masy w poszczególnych przedziałach temperaturowych z analizy termogravimetrycznej (próbki kerogenu)
Table 3. Mass loss at respective temperature ranges from thermogravimetric analysis (samples of kerogen)

Nr próbki	Parametry Rock Eval			Piroliza 300–650°C	Spalanie 650–1050°C	Zakończenie procesu spalania
	S ₂	RC	T _{max}	ubytek masy		temperaturze
	[mg/g skały]	[%]	[°C]	[%]		[°C]
1K	92,10	47,75	445	21,60	59,80	960
2K	261,76	31,56	401	41,80	40,20	870
3K	307,25	30,52	410	41,50	40,80	878
4K	335,00	30,42	419	46,61	39,37	835



Rys. 4. Krzywe TG bez odcinków izotermicznych dla próbki skalnej (4) i wyseparowanego z niej kerogenu (4K)

Fig. 4. TG curves without isothermal sections for a rock sample (4) and kerogen separated from it (4K)

całej próbki o 12,14%, natomiast kerogenu o 39,37%. Należy jednak pamiętać, że ubytek masy o około 12% w przypadku całej próbki skał nie wynika jedynie z procesu spalania materii organicznej, ale również w znacznej mierze z rozkładu minerałów węglanowych (patrz zawartość węgla mineralnego – MINC w tabeli 1).

Warto również zwrócić uwagę na zakres temperatur, w jakim zachodzi rozkład próbek w trzecim przedziale temperaturowym. Rozkład materii organicznej i węglanów w całej próbce kończy się w temperaturze 815°C, podczas gdy spalanie rezydualnej materii organicznej z próbki kerogenu wydłużone jest do temperatury około 835°C.

PY-GC

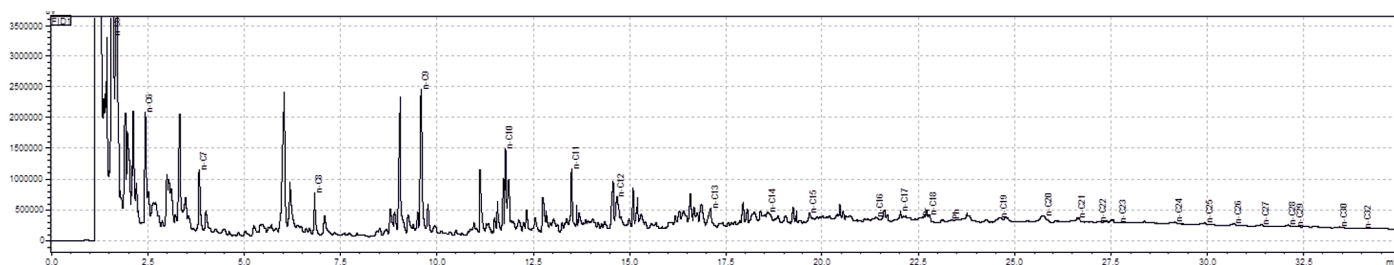
Dla wszystkich próbek skał i kerogenu wykonano trój etapowe analizy PY-GC próbek. W pierwszym etapie (300°C) zdesorbowano wolne węglowodory. Kolejny etap pirolizy (650°C) dostarczył informacji o składzie węglowodorowym piku S₂ (rys. 5), a trzeci etap (1000°C) o produktach pirolizy węgla rezydualnego (tabela 4).

Produkty uzyskane w kolejnych etapach PY-GC pogrupowano na frakcje węglowodorowe C₁–C₉, C₉–C₁₅ i C₁₅₊. W składzie produktów pirolizy w zakresie temperatur 300–650°C przeważa frakcja C₁–C₉. Natomiast zawartość dwóch pozostałych frakcji dla większości próbek jest bardzo zbliżona. Odbiega od nich próbka 1 o najwyższej dojrzałości termicznej, która zawiera znikomą ilość węglowodorów C₁₅₊ i to zarówno dla skały, jak i dla kerogenu. Podobną tendencję zaobserwowano w próbkach skalnych 6 i 7, w których materia organiczna znajduje się w fazie okna ropnego. W wyniku pirolizy

Tabela 4. Wyniki analizy PY-GC próbek z warstw menilitowych

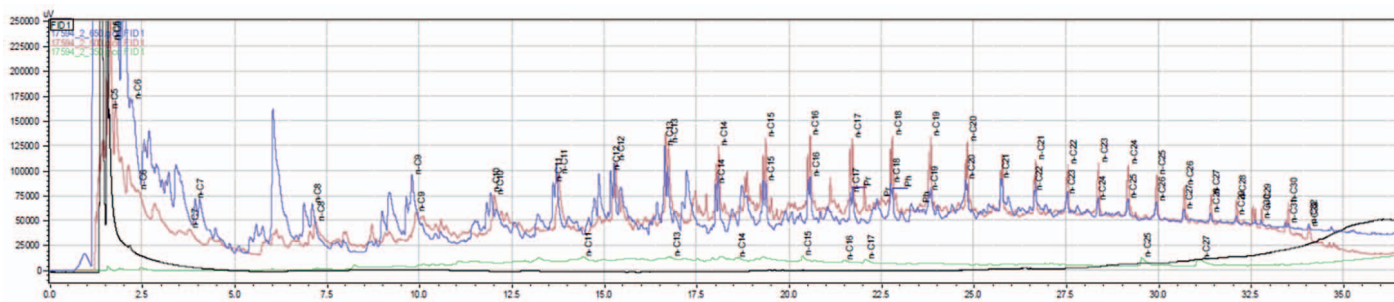
Table 4. Results of PY-GC analysis of samples of Menilite Beds

Proces		PY-GC			PY-GC			Ubytek masy
		300–650°C			650–1000°C			
Frakcje węglowodorów		C ₁ –C ₉	C ₉ –C ₁₅	C ₁₅₊	C ₁ –C ₉	C ₉ –C ₁₅	C ₁₅₊	[%]
Nr próbki	Rodzaj próbki	Udział frakcji			Udział frakcji			
		[%]			[%]			
1	skała	86,18	9,93	3,89	100,00	0	0	24,74
1K	kerogen	62,09	34,97	2,94	96,54	0	3,46	33,03
2	skała	53,54	24,00	22,46	100,00	0	0	25,23
2K	kerogen	40,96	27,48	31,56	93,63	0	6,37	n.b.
3	skała	43,85	22,09	34,06	99,64	0,07	0,29	28,74
3K	kerogen	53,80	25,44	20,76	95,27	0	4,73	n.b.
4	skała	77,05	16,40	6,55	100,00	0	0	25,58
4K	kerogen	61,54	21,34	17,12	84,60	0	15,40	n.b.
5	skała	50,63	23,76	25,61	99,88	0,12	0	29,16
6	skała	85,00	10,37	4,63	98,52	0,31	1,17	8,49
7	skała	81,60	11,70	6,70	100,00	0	0	n.b.



Rys. 5. Przykładowy chromatogram PY-GC, w przedziale temperatur 300–650°C (próbka 2)

Fig. 5. Sample PY-GC chromatogram, in the temperature range of 300–650°C (sample 2)



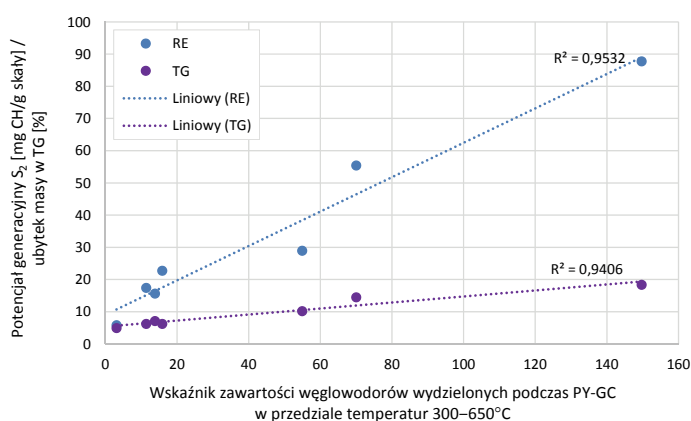
Rys. 6. Przykładowy chromatogram PY-GC, w przedziale temperatur 300–650°C (próbka 7)

Fig. 6. Sample PY-GC chromatogram, in the temperature range of 300–650°C (sample 7)

w zakresie temperatur 650–1000°C powstaje głównie frakcja węglowodorów C_1 – C_9 .

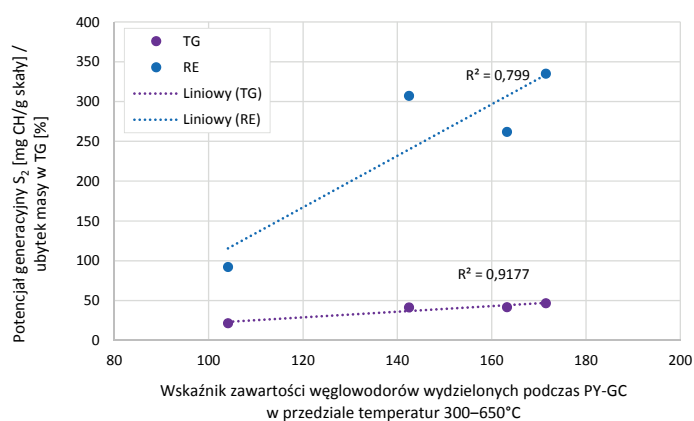
Nieco odmienne chromatogramy otrzymano dla próbek warstw menilitowych charakteryzujących się wyższym stopniem dojrzałości termicznej (np. próbka 7, rys. 6). W zakresie temperatur 300–650°C najwyższy udział (ponad 80%) w produktach pirolizy stanowiły węglowodory z zakresu C_1 – C_9 , podczas gdy w próbce 2 ich udział wynosi 53,54%. Próbkę przed i po analizie PY-GC były ważone. Całkowity ubytek masy próbki poddanej trój etapowej pirolizie PY-GC

nie koreluje z ubytkiem masy, który nastąpił podczas analizy TG. Wynika to z faktu, że w analizie TG podobnie jak podczas pirolizy Rock Eval końcowy etap przebiega z dostępem tlenu i jest *de facto* procesem spalania, a nie pirolizy. W PY-GC mamy do czynienia z klasyczną pirolizą w atmosferze gazu obojętnego, co nie daje podstaw do porównań. Natomiast wyniki badań PY-GC próbek skalnych w zakresie temperatury 300–650°C dobrze korelują się z wynikami pirolizy Rock Eval i TG (rys. 7). Nieco słabszą korelację stwierdzono dla kerogenu (rys. 8).



Rys. 7. Korelacja wyników badań PY-GC, pirolizy Rock Eval i analizy termogravimetrycznej w przedziale temperatur 300–650°C (próbki skalne)

Fig. 7. Correlation of PY-GC test results, Rock Eval pyrolysis and thermogravimetric analysis in the temperature range of 300–650°C (rock samples)

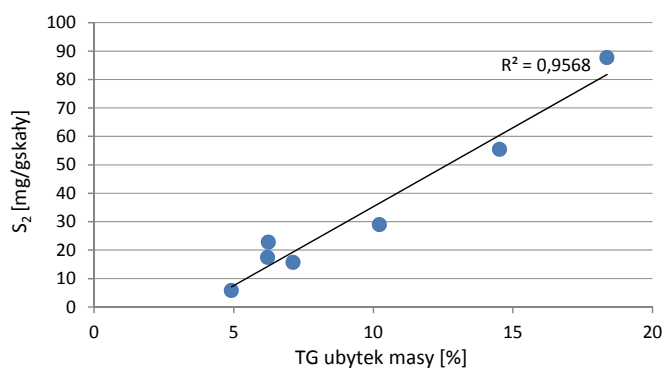


Rys. 8. Korelacja wyników badań PY-GC, pirolizy Rock Eval i analizy termogravimetrycznej w przedziale temperatur 300–650°C (próbki kerogenu)

Fig. 8. Correlation of PY-GC test results, Rock Eval pyrolysis and thermogravimetric analysis in the temperature range of 300–650°C (kerogen samples)

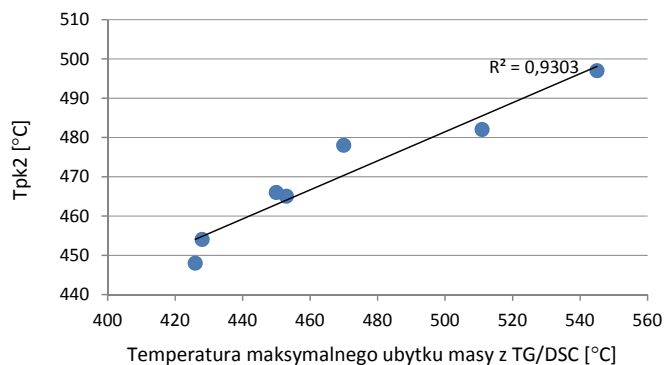
Podsumowanie

W celu porównania wyników analizy termogravimetrycznej z danymi uzyskanymi metodą Rock Eval zestawiono wartości ubytku masy dla próbek skalnych, z krzywej TG w przedziale 300–650°C z parametrem S₂, wyrażającym ilość węglowodorów powstałych podczas pierwotnego krakingu kerogenu w tym samym przedziale temperatury (rys. 9). W tym zakresie temperaturowym razem z rozkładem związków węglowodorowych następuje również piroliza innych substancji zawartych w skale. Wysoki współczynnik determinacji R², wynoszący 0,96 przedstawia dobrą zależność liniową między zmiennymi, co świadczy o korelatywności tych wartości. Podobnie dla obydwu typów analiz uzyskano bardzo dobrą (R² = 0,93) korelację między parametrami Tpk2 pokazującą rzeczywistą temperaturę maksimum pików S₂, a temperaturą maksymalnego ubytku masy podczas analizy termogravimetrycznej (rys. 10).



Rys. 9. Korelacja wartości S₂ z analizy Rock Eval próbek skalnych z ubytkiem masy w efekcie pirolizy z analizy TG w temperaturach z zakresu 300–650°C

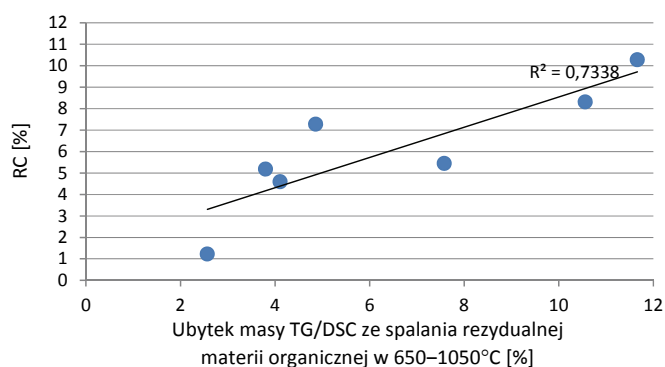
Fig. 9. Correlation of S₂ values from Rock Eval analysis of rock samples with a loss of mass as a result of pyrolysis from TG analysis at temperatures in the range of 300–650°C



Rys. 10. Korelacja wartości Tpk2 z analizy Rock Eval próbek skalnych z temperaturą maksymalnego ubytku masy podczas analizy termogravimetrycznej

Fig. 10. Correlation of Tpk2 values from Rock Eval analysis of rock samples with the temperature of the maximum mass loss during thermogravimetric analysis

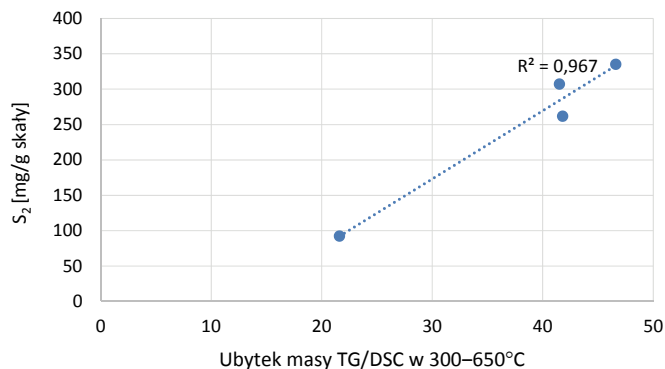
Przedstawiona na rysunku 11 zależność zawartości węgla rezydualnego od ubytku masy próbki powstałego w wyniku spalania rezydualnej materii organicznej w temperaturach z zakresu 650–1050°C podczas analizy termogravimetrycznej, wykazuje zgodność trendu przy nieco słabszej korelacji na poziomie 0,74. Obniżony poziom dopasowania zmiennych wiąże się z dużą stratą masy w pierwszym etapie badań termogravimetrycznych.



Rys. 11. Korelacja wartości RC z analizy Rock Eval próbek skały z ubytkiem masy w efekcie spalania rezydualnej materii organicznej z analizy TG/DSC w temperaturach z zakresu 650–1050°C

Fig. 11. Correlation of RC values from Rock Eval analysis of rock samples with weight loss due to combustion of residual organic matter from TG/DSC analysis at temperatures in the range of 650–1050°C

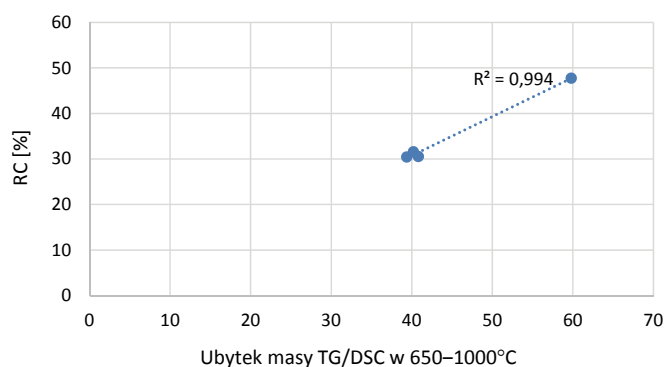
Podobne zależności stwierdzono dla analiz wykonanych na wyseparowanym kerogenu. Tak jak w przypadku próbek skalnych, parametr S₂ bardzo dobrze koreluje się z ubytkiem masy pomierzonym podczas pirolizy termogravimetrycznej w temperaturze 300–650°C. Jego współczynnik determinacji osiąga wartość 0,97 (rys. 12). Podobnie wysokim współczynnikiem determinacji (0,99) charakteryzuje się zależność między węglem rezydualnym oznaczonym w trakcie analizy



Rys. 12. Korelacja wartości S₂ z analizy Rock Eval próbek kerogenu z ubytkiem masy w efekcie pirolizy z analizy TG w temperaturach z zakresu 300–650°C

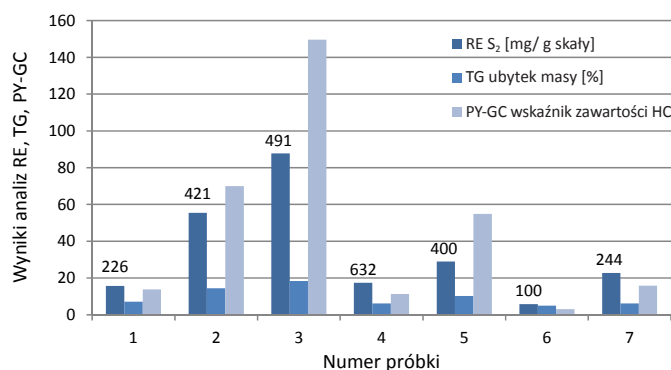
Fig. 12. Correlation of S₂ values from Rock Eval analysis of kerogen samples with a loss of mass resulted from pyrolysis process during TG analysis at temperatures in the range of 300–650°C

Rock-Eval, a ubytkiem masy, pomierzonym w trakcie spalania próbki w temperaturach z zakresu 650–1050°C (rys. 13). Najwyższą zawartość węgla rezydualnego (RC), a zarazem najwyższy ubytek masy w czasie spalania wykazuje próbka 1K, charakteryzująca się najwyższą dojrzałością termiczną spośród badanych. Przedstawiony na rysunku 14 ubytek masy podczas analizy termogravimetrycznej, zestawiony z procentowym udziałem poszczególnych frakcji węglowodorowych, w których znaczący udział mają frakcję C₉₊ potwierdza ropotwórczy charakter substancji organicznej zawartej w warstwach menilitowych.



Rys. 13. Korelacja wartości RC z analizy Rock Eval próbek kerogenu z ubytkiem masy w efekcie spalania z analizy TG/DSC w temperaturach z zakresu 650–1050°C

Fig. 13. Correlation of RC values from Rock Eval analysis of kerogen samples with loss of mass resulted from combustion during TG/DSC analysis at temperatures in the range of 650–1050°C



Rys. 14. Histogram wartości poszczególnych parametrów dla 3 metod analitycznych. Wartości podane nad wykresami określają wartość HI

Fig. 14. Histogram of values of individual parameters for 3 analytical methods. The values given above the graphs are the HI values

Wnioski

Zastosowanie metod pirolitycznych: Rock Eval, TG/DSC oraz PY-GC pozwoliło na wykazanie porównywalności otrzymanych wyników. W szczególności przeprowadzone testy oraz wykonane korelacje pokazały przydatność metody TG/DSC w geochemii naftowej, gdzie nie była ona dotychczas

wykorzystywana. Każda z tych metod ma swoją specyfikę i dostarcza nieco innych danych wykorzystywanych w charakterystyce substancji organicznej rozproszonej w skałach. Podstawową metodą charakterystyki skał macierzystych jest piroliza Rock Eval dostarczająca najistotniejszych parametrów opisujących materię organiczną stanowiącą źródło węglowodorów. Wysokotemperaturowa piroliza połączona z chromatografią gazową (PY-GC) rozszerza informacje uzyskane z analizy Rock Eval o charakterystykę składu frakcyjnego produkowanych węglowodorów. Analiza termogravimetryczna (TG/DSC) pozwala śledzić ubytek masy na kolejnych etapach przemian termicznych, zarówno w cyklu beztlenowym jak i w obecności tlenu. Znalaziono szereg korelacji pomiędzy parametrami z poszczególnych metod. Są to następujące zależności:

- korelacja ilości węglowodorów wydzielonych podczas PY-GC w przedziale temperatur 300–650°C, a parametrem S₂ oraz ubytkiem masy w analizie termogravimetrycznej w tym samym przedziale temperatur;
- korelacja wartości S₂ próbek skalnych oraz kerogenu z ubytkiem masy w efekcie pirolizy z analizy TG/DSC w temperaturach z zakresu 300–650°C;
- korelacja wartości temperatury maksimum pików S₂ (Tpk₂) próbek skalnych z temperaturą maksymalnego ubytku masy podczas analizy termogravimetrycznej;
- korelacja zawartości węgla rezydualnego (RC) z analizy Rock Eval próbek skały i kerogenu z ubytkiem masy w efekcie spalania rezydualnej materii organicznej z analizy TG/DSC w temperaturach z zakresu 650–1050°C.

Ubytek masy podczas analizy termogravimetrycznej zestawiony z procentowym udziałem poszczególnych frakcji węglowodorowych, w których znaczący udział mają frakcję C₉₊ potwierdza ropotwórczy charakter substancji organicznej zawartej w warstwach menilitowych.

Artykuł został opracowany na podstawie referatu wygłoszonego na Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej GEOPETROL 2018 pt.: *Rozwój technik poszukiwania i eksploatacji złóż węglowodorów*. Zakopane-Kościelisko, 17–20.09.2018 r.

Literatura

- Cebulak S., Langier-Kuźniarowa A., 1997. Application of oxyreactive thermal analysis to the examination of organic matter associated with rocks. *Journal of Thermal Analysis*, 50: 175–90.
- Kania M., Janiga M., 2015. Wykorzystanie pirolitycznej chromatografii gazowej do określania składu produktów symulowanego procesu generowania węglowodorów. *Nafta-Gaz*, 10: 720–728. DOI: 10.18668/NG.2015.10.02.
- Labus M., 2017. Thermal methods implementation in analysis of fine-grained rocks containing organic matter. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129: 965–973.
- Labus M., Matyasik I., 2018. Application of different thermal analysis techniques for the evaluation of petroleum source rocks.

- Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. DOI: 10.1007/s10973-018-7752-3.
- Lafargue E., Espitalie J., Marquis F. Pillot D., 1998. Rock Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and in soil contamination studies. *Revue d'FP*, 53(4): 421–437.
- Marshall C.P., Kannangara G.S.K., Wilson M.A., Guerbois J.P., Hartung-Kagi B., Hart G., 2002. Potential of thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry for the evaluation of kerogen in source rocks. *Chemical Geology*, 184: 185–194. DOI: 10.1016/S0009-2541(01)00362-X.
- Matyasik I., 2009. System naftowy jednostki śląskiej i dukielskiej w rejonie Jasło–Krosno–Sanok. *Nafta-Gaz*, 3: 201–206.
- 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*, 10: 719–729. DOI: 10.18668/NG.2017.10.01.
- Peters K.E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 70: 318–329.
- Schmidt C.M., Heide K., 2001. Thermal analysis of hydrocarbons in Paleozoic black shales. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64: 1297–1302. DOI: 10.1023/A:1011530020564.
- Skala D., Korca S., Vitorović D., Neumann H.J., 1997. Determination of kerogen type by using DSC and TG analysis. *Journal of Thermal Analysis*, 49: 745–753.
- Warne S.St.J., Dubrawski J.V., 1989. Applications of DTA and DSC to coal and oil shale evaluation. *Journal of Thermal Analysis*, 35: s. 219–242.



Dr hab. inż. Małgorzata LABUS, prof. PŚ
Wydział Górnicztwa i Geologii
Politechniki Śląskiej
ul. Akademicka 2
44-100 Gliwice
E-mail: malgorzata.labus@polsl.pl



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



Mgr inż. Wojciech BIELEŃ
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: wojciech.bielen@inig.pl



Mgr Maria KIERAT
Główny specjalista inżyniersko-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 inż. Karol SPUNDA
Asystent 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



Mgr inż. Marek JANIGA
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: marek.janiga@inig.pl