

Irena Matyasik, Maria Kierat, Małgorzata Kania, Paweł Brzuszek

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Ocena jakościowa węglowodorów generowanych z różnego typu skał macierzystych oparta na wynikach badań PY-GC, Rock-Eval i Leco

Artykuł prezentuje zastosowanie metody wysokotemperaturowej pirolizy połączonej z chromatografią gazową (PY-GC) do oceny składu molekularnego węglowodorów generowanych z różnego typu skał macierzystych. Określenie produktów generacji umożliwia predykcję ekspulsji i migracji, a tym samym przyjęcie odpowiednich założeń do modelowania przepływów w systemie naftowym. Podjęto również próbę korelacji różnych metod pirolitycznych stosowanych w analizach skał macierzystych. Eksperymenty prowadzono zarówno na materiale rdzeniowym, jak i na kerogenie wyizolowanym ze skał macierzystych. Do badań użyto próbek zasobnych w materię organiczną o niskim stopniu przeobrażenia termicznego, tj. o nieszerpanym potencjale generacyjnym. Reprezentowały one II i III typ kerogenu. Wieloetapowa PY-GC pozwoliła nie tylko wskazać różnice potencjału generacyjnego pomiędzy kerogenem II i III typu, ale również wyróżnić formacje, w których jest reprezentowany ten sam typ kerogenu. Ocena ilościowa produktów pirolizy pozwala ponadto na dobór optymalnych warunków analizy PY-GC. Porównanie produktów desorpcji i pirolizy otrzymanych metodą PY-GC może być zastosowane do korelacji rop/bituminów ze skałą macierzystą.

Słowa kluczowe: kerogen, skała macierzysta, potencjał generacyjny, PY-GC – piroliza wysokotemperaturowa połączona z chromatografią gazową.

Qualitative evaluation of hydrocarbons generated from different types of source rocks on the basis of PY-GC, Rock-Eval and Leco research results

The article presents the method of high temperature pyrolysis combined with gas chromatography PY-GC to evaluate the characteristics of different types of source rocks in terms of diversity of the molecular composition of generated hydrocarbons. The qualification of the generated products enables the prediction of expulsion and migration, and therefore the adoption of appropriate assumptions in the modeling process of flows in the oil system. It also examines the correlation of different pyrolysis methods used in the analysis of source rocks. Experiments were carried out both on the core material and the kerogen isolated from the source rocks. Tests were performed on samples rich in organic matter on the low level of thermal transformation, and unexhausted generation potential. They represented the type II and type III kerogen. Multistage pyrolysis (PY-GC) allowed to point out not only the diversity of generation potential between II and III kerogen type, but also to differentiate formations, which are represented by the same type of kerogen. Quantitative assessment of the pyrolysis products gives information about the optimum PY-GC analysis conditions, bringing more information about the type of kerogen, which can be used in the geochemical interpretation. The comparison of PY-GC products after desorption and pyrolysis can be used in the correlation of oils/bitumens with source rock.

Key words: kerogen, source rocks, the generation potential, PY-GC – high temperature pyrolysis coupled with gas chromatography.

Wprowadzenie

Do prawidłowej oceny potencjału generacyjnego basenu naftowego i modelowania procesów naftowych konieczne jest wykonanie badań kerogenu pod kątem składu generowanych produktów. Każda skała macierzysta posiada własną

charakterystykę geochemiczną, ze ściśle określoną kinetyką reakcji kerogenu, implikującą warunki generowania. Zastosowanie metody PY-GC – pirolizy wysokotemperaturowej połączonej z chromatografią gazową – pozwala poznać produkty generowania wraz z ilościowym określeniem ich składu frakcyjnego.

Kerogen to nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych frakcja materii organicznej zawartej w skałach osadowych. W literaturze zostały opisane dwa mechanizmy jego powstawania: tzw. ścieżka degradacji i rekondensacji biopolimerów stanowiących organiczny budulec organizmów żywych [15] oraz tzw. selektywne zachowanie trwałych bioelementów odpornych na działanie enzymów bakteryjnych [12]. O ile procesy biodegradacji – rekondensacji występują w przyrodzie powszechnie i zawsze są zaangażowane w tworzenie kerogenu, to drugi sposób jego powstawania jest ściśle zależny od rodzaju prekursorów biologicznych i może występować tylko w szczególnych warunkach środowiskowych, dając kerogen o bardzo wysokim potencjale naftowym, bogaty w węglowodory alifatyczne [14]. Skład kerogenu zależy nie tylko od prekursorów biologicznych, ale również od przemian chemicznych i biochemicznych zachodzących podczas transportu do miejsca sedymentacji.

Ze względu na środowisko sedymentacji wyróżniono trzy typy kerogenu: jeziorny (typ I), jeziorny/morski (typ II) i lądowy (typ III), różniące się stosunkiem atomowym H/C i składem elementarnym, a co za tym idzie – rodzajem generowanych produktów. W naturze bardzo często mamy do czynienia z mieszanym typem kerogenu I/II lub II/III. Ze względu na istotny wpływ siarki na własności kerogenu niektórzy badacze wyróżniają dodatkowo kerogen bogaty w siarkę jako typ II-S i I-S [11]. Jak wykazali na podstawie badań pirolitycznych PY-GC Di Primio i Horsfield [4], niska energia aktywacji wiązań S-C (46÷49 kcal/mol) powoduje, że maksimum generowania ciężkich rop z kerogenu typu II-S, uważanego za główne źródło tych rop, jest osiągnięte poniżej 0,8% refleksyjności wityrynytu – R_o . Do scharakteryzowania procesów generowania ropy naftowej ze skał macierzystych konieczne jest ponadto uwzględnienie termicznej historii basenu i właściwości kinetycznych transformacji kerogenu zawartego w tych skałach [13].

Doświadczenia przeprowadzone w INiG – PIB na macerałach węgla pozwoliły na pewne uogólnienia dotyczące termicznych warunków powstawania określonego typu węglowodorów przy danym stosunku atomowym wodoru do węgla [10]. Skorelowano zakresy H/C i O/C z charakterystycznymi zapisami pirogramów otrzymanymi z analizy PY-GC i zaproponowano zmodyfikowanie metody klasyfikacji kerogenu wykorzystujące obok analiz elementarnych zapisy chro-

matograficzne analizy PY-GC dla próbek macerałów rozpoznanych mikroskopowo.

W pracach korelacyjnych coraz większego znaczenia nabiera piroliza asfaltenów [16], gdyż asfalteny są traktowane jako związki pośrednie na drodze ewolucji termicznej kerogenu do węglowodorów naftowych.

Przemiany kerogenu, prowadzące do wygenerowania węglowodorów, po okresie wczesnej diagenety, podczas której dominują procesy biologiczne, polegają na reakcjach termicznego krakingu, wywołanego wzrostem temperatury towarzyszącym pograżaniu osadów. Możliwość symulacji tych procesów w warunkach laboratoryjnych dają jedynie metody pirolityczne, które w ostatnich latach stały się głównym narzędziem badań geochemicznych kerogenu, zarówno w odniesieniu do jego składu molekularnego, jak i kinetyki reakcji. Do wszystkich typów kerogenu można zastosować równanie Arrheniusa, wiążące szybkość reakcji z temperaturą. Pozwala to w warunkach laboratoryjnych zrekompensować czas geologiczny poprzez wzrost temperatury procesu. Wielką zaletą analizy pirolitycznej stanowi możliwość scharakteryzowania składu molekularnego wszystkich produktów reakcji, w tym również gazów i lekkich węglowodorów, co nie zawsze jest możliwe w przypadku próbek geologicznych.

Analiza pirolityczna może być prowadzona w systemie pirolizy otwartej lub zamkniętej. Obydwie metody służą do symulacji procesów generowania, lecz piroliza w układzie zamkniętym obejmuje również procesy wtórnego krakingu. Piroliza otwarta odbywa się przy ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego, gaz obojętny, przepływając przez ogrzewaną próbkę, usuwa produkty pirolizy do pułapki lub bezpośrednio do analizatora, podobnie jak w aparaturze Rock-Eval [5]. W systemie zamkniętym, jak np. MSSV, w miarę wzrostu temperatury tworzy się gaz, powodując wzrost ciśnienia w reaktorze, które jednak nie powinno przekroczyć 10 MPa [6]. Najnowszą techniką pirolityczną jest metoda tzw. *gold tubes* (zwana też *confined pyrolysis*), w której próbka zostaje szczelnie zamknięta w niewielkiej rurce ze złota. W trakcie ogrzewania wewnątrz pojemnika powstaje ciśnienie gazu, a dodatkowo pojemnik może być poddany ciśnieniu hydraulicznemu z zewnątrz. W tej metodzie produkty pozostają w środowisku reakcji i mogą potencjalnie wpływać na mechanizm reakcji. W układach zamkniętych do pojemników można dodać wodę, lecz miano „pirolizy wodnej” zostało zarezerwowane dla systemu analitycznego, w którym w zamkniętym reaktorze umieszcza się kawałki skały i wodę oraz wprowadza się gaz obojętny. Niektórzy badacze preferują wypełnienie reaktora skałą macierzystą i wodą, z pomięciem gazu [3]. Autorzy twierdzą, że taki układ analityczny najlepiej spośród wszystkich metod pirolitycznych odtwarza naturalne warunki basenów sedymentacyjnych.

Część doświadczalna i wyniki badań

Do eksperymentów pirolitycznych kwalifikują się próbki zasobne w materię organiczną o niskim stopniu przeobrażenia termicznego, o nieszczerpanym potencjale generacyjnym. Kryteria te są spełnione przez łupki dolnopaleozoiczne z utworów syluru, ordowiku i górnego kambriu basenu pomorskiego oraz przez karpackie łupki me-

nilitowe, przy czym łupki dolnopaleozoiczne reprezentują II typ kerogenu, podczas gdy menility zawierają zarówno kerogen III typu, jak i II typu, względnie mieszany typ II/III [8, 17]. Do badań wybrano łupki menilitowe z odsłoneń powierzchniowych, reprezentujące jednostkę śląską i magurską.

Metodyka

Badania PY-GC wykonywano według metodyki wdrożonej w Laboratorium Nafty i Gazu INiG – PIB w 2014 roku po zakupieniu aparatury do analiz PY-GC – pirolizera połączonego z chromatografem gazowym, z zainstalowaną w ciągu analitycznym pułapką kriogeniczną [7]. Układ analityczny składa się z wielofazowego pirolizera Multi-Shot Pyrolyzer EGA/PY-3030D firmy Frontier Laboratories sprzężonego z chromatografem gazowym GC-2010 Plus firmy Shimadzu, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). W systemie, przed wejściem na kolumnę chromatograficzną, jest zainstalowana pułapka kriogeniczna chłodzona ciekłym azotem, dostarczany z wymrażarki MicroJet Cryo-Trap MJT-1030Ex.

Odpowiednią ilość próbki (w zależności od jej rodzaju: rozdrobniony rdzeń skalny – około 10 mg, kerogen – około $0,8 \div 3$ 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 tygielka. Płukanie prowadzono przez około 2 minuty, używając helu stosowanego jako gaz nośny. Następnie próbka była pirolizowana w piecu pirolitycznym w atmosferze helu w zaprogramowanej temperaturze i czasie (np. 650°C przez 0,4 min). Produkty destrukcji termicznej analizowanej próbki gromadzone w pułapce krioge-

nicznej, połączonej z kolumną chromatografu gazowego, były uwalniane po zakończeniu pirolizy i oznaczane przy użyciu chromatografu gazowego (GC) z detektorem 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 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 360°C , 360°C – 2 min,
- split 10:1.

Podczas realizacji pracy wykonywano również badania pirolityczne Rock-Eval, analizy zawartości całkowitego węgla organicznego (TOC) metodą Leco oraz analizę zawartości siarki w kerogenie. Analizy instrumentalne zostały uzupełnione/poprzedzone klasycznymi metodami chemii analitycznej, takimi jak ekstrakcja rozpuszczalnikowa skał (ESO) i separacja kerogenu. Metodyka tych analiz jest powszechnie znana [9], więc w niniejszym artykule nie podajemy szczegółów.

Badania energii aktywacji wykonano w systemie otwartym pirolizy Rock-Eval, stosując 3 różne programy temperaturowe o przyroście $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Badania i wyniki

Badania łupków dolnopaleozoicznych prowadzono na oryginalnych próbkach rdzeniowych, nie poddawanych wstępnej preparatyce (poza zmieleniem próbki), jak również na wybranych próbkach po wyekstrahowaniu frakcji bitumicznej oraz na kerogenie wyizolowanym z tych próbek. W pierwszym etapie badań wykonano analizy pirolityczne Rock-Eval wszystkich próbek (tablica 1). Równolegle analizowano próbki metodą pirolizy połączonej z chromatografią gazową – PY-GC. Początkowo próbki poddawano pirolizie jednoetapowej w dwóch programach temperaturowych:

- 650°C przez 1 minutę,
- 400°C przez 1 minutę.

Pozostałość skalną po PY-GC ponownie analizowano na analizatorze Rock-Eval.

W wyniku pirolizy w 400°C uzyskano dla każdej z badanych formacji inny zapis chromatograficzny (rysunki 1–3), świadczący o zróżnicowanym składzie węglowodorów obecnych w badanym ośrodku skalnym, ponieważ w tej temperaturze nastąpiła całkowita desorpcja wolnych węglowodorów i rozpoczął się wstępny etap pirolizy, na co wskazuje obecność niewielkich ilości węglowodorów C_1 – C_5 . Na podstawie chromatogramów można wstępnie wnioskować, że w utworach syluru jest obecna lekka ropa niskoparafinowa, węglowodory zakumulowane w utworach ordowiku odpowiadają

Tablica 1. Wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval próbek łupków dolnopaleozoicznych

Kod próbki	T_{max}	S_1	S_2	S_3	PI	PC	RC	TOC	HI	OI	MINC
Sylur											
S-1	442	2,31	18,62	0,42	0,11	1,76	3,80	5,56	335	8	0,41
S-2	440	2,15	21,42	0,41	0,09	1,98	3,81	5,79	370	7	0,44
S-3	443	1,48	8,36	0,42	0,15	0,84	2,45	3,29	254	13	0,26
S-4	445	3,07	26,56	0,49	0,10	2,49	6,16	8,65	307	6	0,64
S-5	439	1,78	15,33	0,30	0,10	1,44	3,20	4,64	330	6	0,29
S-6	444	0,95	4,91	0,31	0,16	0,51	1,34	1,85	265	17	0,35
Ordowik											
O-1	444	1,77	11,16	0,52	0,14	1,10	2,34	3,44	324	15	0,68
O-2	444	2,20	9,92	0,44	0,18	1,03	1,96	2,99	332	15	0,43
O-3	446	1,38	12,10	0,25	0,10	1,14	2,57	3,71	326	7	0,24
O-4	445	2,34	10,43	0,28	0,18	1,09	2,14	3,23	323	9	0,69
O-5	445	1,95	7,99	0,21	0,20	0,84	1,69	2,53	316	8	0,41
Kambr górny											
C-1	426	3,09	27,34	0,51	0,10	2,57	9,41	11,98	228	4	0,61
C-2	427	3,31	28,76	0,06	0,10	2,69	9,17	11,86	242	1	0,40
C-3	439	3,89	30,96	0,35	0,11	2,93	9,31	12,24	253	3	0,33
C-4	433	2,65	29,30	0,35	0,08	2,68	9,54	12,22	240	3	0,12
C-5	430	1,90	24,34	0,30	0,07	2,20	9,88	12,08	201	2	0,25
C-6	432	1,70	15,80	0,29	0,10	1,48	7,17	8,65	183	3	0,18
C-7	432	2,15	19,69	0,40	0,10	1,85	9,18	11,03	179	4	0,43
C-8	433	2,09	14,96	0,19	0,12	1,43	6,27	7,70	194	2	0,43
C-9	441	1,53	14,83	0,26	0,09	1,37	5,09	6,46	230	4	0,99
C-10	434	3,74	16,68	0,27	0,18	1,72	7,75	9,47	176	3	0,28
C-11	429	3,64	18,24	0,31	0,17	1,86	7,30	9,16	199	3	0,36
C-12	434	3,18	21,18	0,37	0,13	2,05	7,47	9,52	222	4	0,42

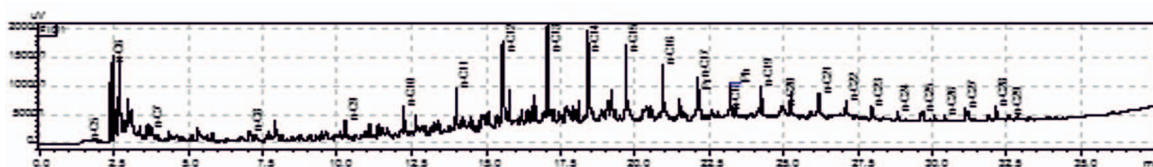
T_{max} – temperatura, w której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów [°C]; S_1 – zawartość wolnych węglowodorów [mg HC/g skały]; S_2 – ilość węglowodorów uwalnianych podczas krakingu kerogenu [mg HC/g skały]; S_3 – ilość CO_2 powstałego z destrukcji substancji organicznej [mg CO_2 /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_2 /g TOC]; MINC – całkowita zawartość węgla mineralnego [% wag.].

charakterystyce cięższej ropy, zaś utwory kambru górnego są nasycone mieszaniną węglowodorów o charakterze gazo-wo-kondensatowym.

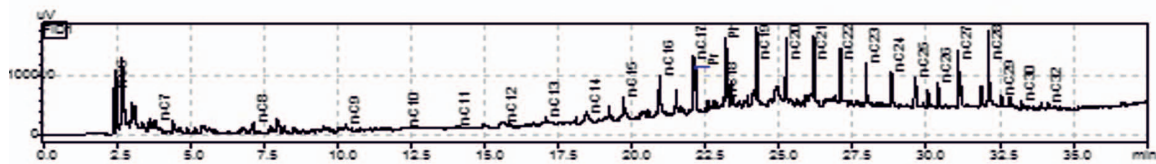
W celu sprawdzenia, czy węglowodory wydzielone w powyżej opisanym eksperymencie są produktami pirolizy, czy też desorpcji, po 2 próbki z każdej formacji paleozoicznej poddano ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Ekstrakcję skał prowadzono mieszaniną dichlorometan–metanol w stosunku objętościowym 93:7 w ekstraktorze Soxtec. Następnie próbki pozbawione ekstrahowalnej substancji organicznej (ESO) poddano analizie PY-GC w 400°C i w 650°C. W 400°C, zgodnie z oczekiwaniem, dla wszystkich próbek/formacji uzyskano chromatogramy pozbawione w całości ropnej frakcji węglowodorów, natomiast były obecne niewielkie ilości węglowodorów gazowych C_1 – C_5 , powstałych na wstępnym etapie pirolizy.

Ekstrakcyjne wydzielenie węglowodorów niezwiązanych w żaden sposób nie wpłynęło na skład i ilość produktów otrzymanych podczas PY-GC w 650°C.

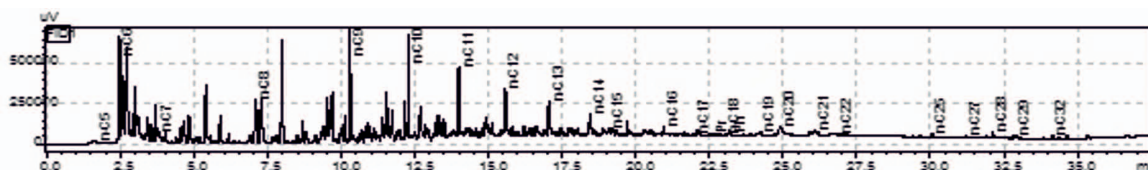
W temperaturze 650°C proces rozkładu kerogenu jest na tyle zaawansowany, że głównymi produktami pirolizy są niższe węglowodory, których dominacja zacierza możliwość uwidocznienia różnic w składzie węglowodorów dla poszczególnych formacji. Dokładniejsza analiza chromatogramów, z pominięciem frakcji węglowodorów C_1 – C_5 , pozwala zauważyć występujące różnice w dystrybucji wyższych węglowodorów, a porównując je z zapisami pirolizy w 400°C, można znaleźć podobieństwo uzyskanych rozkładów (rysunki 4–6), co mogłoby wskazywać na syngenetyczność desorbowanych węglowodorów z kerogelem obecnym w badanych skałach syluru i ordowiku.



Rys. 1. Skład molekularny produktów pirolizy w 400°C skały z utworów syluru



Rys. 2. Skład molekularny produktów pirolizy w 400°C skały z utworów ordowiku

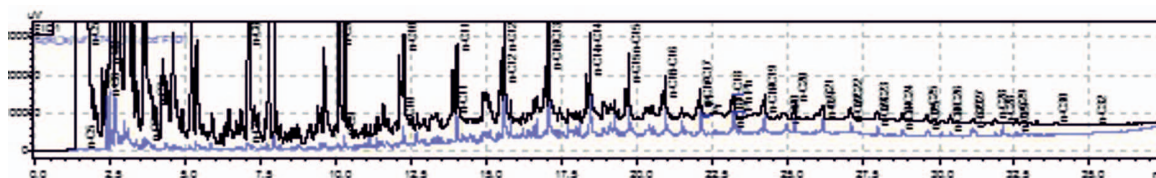


Rys. 3. Skład molekularny produktów pirolizy w 400°C skały z utworów kambru górnego

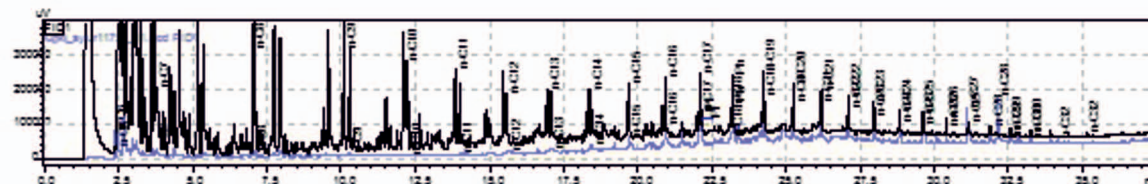
Podobieństwo to w przypadku kambru górnego może być złudne, gdyż w temperaturze 650°C, niezależnie od pochodzenia skały, produktami pirolizy jest w dominującej mierze frakcja C_1 – C_9 . Charakterystyczny jest jednak niemal zupełny brak węglowodorów wyższych od C_{12} . Należy przy tym zauważyć, jak niewielka ilość produktów powstaje podczas pirolizy w 400°C w porównaniu z pirolizą pro-

wadzoną w 650°C. Należy podkreślić, że skład molekularny wolnych węglowodorów (ropnych) jest reprezentowany przez węglowodory nasycone, natomiast w dystrybucji węglowodorów uwolnionych na drodze pirolizy występują charakterystyczne dublety n-alken/n-alkan.

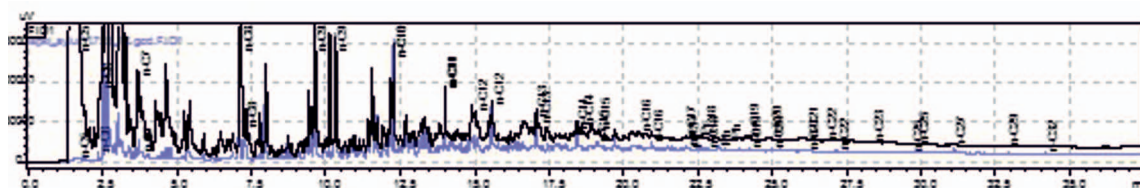
Prowadzono również eksperymenty pirolizy wieloetapowej, zarówno dla próbek rdzeniowych, jak i dla wyizolowanego



Rys. 4. Porównanie składu molekularnego produktów pirolizy w 650°C i w 400°C skały z utworów syluru



Rys. 5. Porównanie składu molekularnego produktów pirolizy w 650°C i w 400°C skały z utworów ordowiku



Rys. 6. Porównanie składu molekularnego produktów pirolizy w 650°C i w 400°C skały z utworów kambru górnego

Legenda do rysunków 4–6: — Chromatogram po PY-GC w 400°C — Chromatogram po PY-GC w 650°C

kerogenu. W eksperymentach tych po zakończeniu pirolizy w danej temperaturze próbka była usuwana ze strefy grzania, lecz pozostawała w zamkniętej komorze pirolizera, produkty reakcji zatrzymane w pułapce kriogenicznej były kierowane do chromatografu, a po zakończeniu analizy chromatograficznej i schłodzeniu układu tę samą próbkę pirolizowano w kolejnej wyższej temperaturze. Ten cykl powtarzano dla jednej próbki maksymalnie 5 razy. Produkty pirolizy były określane ilościowo w trzech zakresach: C₁–C₉, C₉–C₁₅ i C₁₅₊. W trybie wieloetapowym dla wybranych próbek wykonywano analizy PY-GC:

- dwuetapowe: 300°C – 1 min, 500°C – 0,4 min lub 300°C – 1 min, 650°C – 0,4 min,
- trójetapowe: 300°C – 1 min, 500°C – 0,4 min, 650°C, – 0,4 min,
- pięcioetapowe: 300°C – 1 min, 400°C – 1 min, 500°C – 0,4 min, 650°C – 0,4 min, 1000°C – 0,3 min.

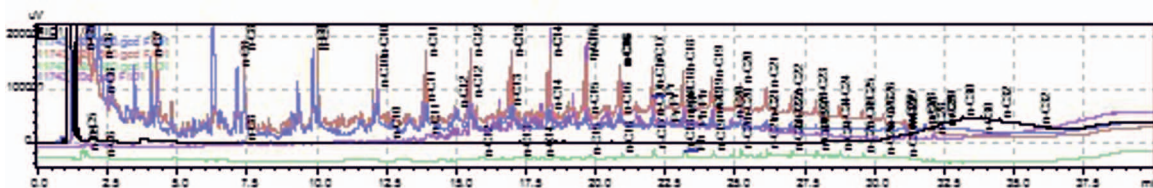
Wszystkie cykle rozpoczynano od ogrzewania próbki w temperaturze 300°C przez 1 min, co powodowało desorpcję wolnych węglowodorów, zastępując tym zabiegiem dużo żmudniejszą i bardziej czasochłonną ekstrakcję rozpuszczalnikową.

Szczególnie interesujące są wyniki analiz pięcioetapowych (rysunki 7–12, a dla łupków menilitowych rysunki 15–17),

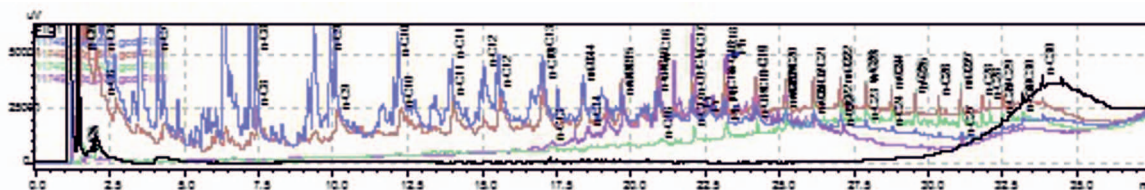
w których wyraźnie widać postęp rozkładu materii organicznej w kolejnych etapach eksperymentu, objawiający się stopniowym wzbogaceniem produktów we frakcję najlżejszą kosztem dwóch cięższych frakcji. W efekcie produktami ostatniego etapu pirolizy były głównie lekkie węglowodory C₁–C₉, a nawet C₁–C₅ (ponad 90%) oraz niewielka ilość frakcji C₁₅₊, zaś frakcja C₉–C₁₅ praktycznie nie występowała w produktach końcowych pirolizy, i to zarówno w przypadku próbek kerogenu, jak i próbek rdzeniowych.

Porównanie składu frakcyjnego produktów pirolizy otrzymanych w wyniku pięcioetapowej PY-GC (300°C – 400°C – 500°C – 650°C – 1000°C) dla próbek skał i kerogenu prowadzi do ciekawych wniosków (rysunki 10–12). W przypadku próbek sylurskich na wszystkich etapach pirolizy obserwujemy taką samą dystrybucję produktów dla kerogenu i próbek rdzeniowych. W przypadku ordowiku też można uznać tę zgodność. Pewna różnica pojawia się jedynie w przedziale 300÷400°C, może to jednak wynikać z faktu, że utwory ordowiku są nasycone ciekłymi węglowodorami z grupy C₁₅₊, które w tym zakresie temperatur nadal ulegają desorpcji.

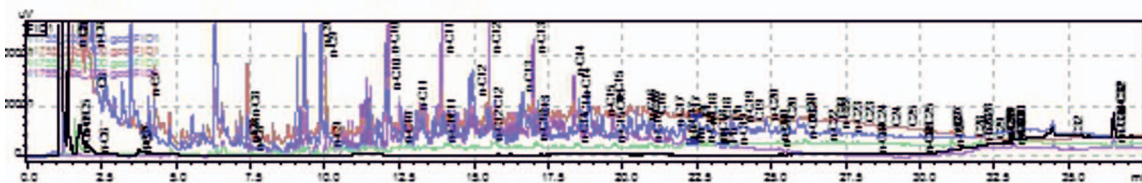
W kambrze górnym uzyskano natomiast odmienny obraz dla kerogenu i próbki rdzeniowej (rysunek 12). W próbce



Rys. 7. Zmienność składu molekularnego produktów pirolizy pięcioetapowej (300°C – 400°C – 500°C – 650°C – 1000°C) skały z utworów syluru



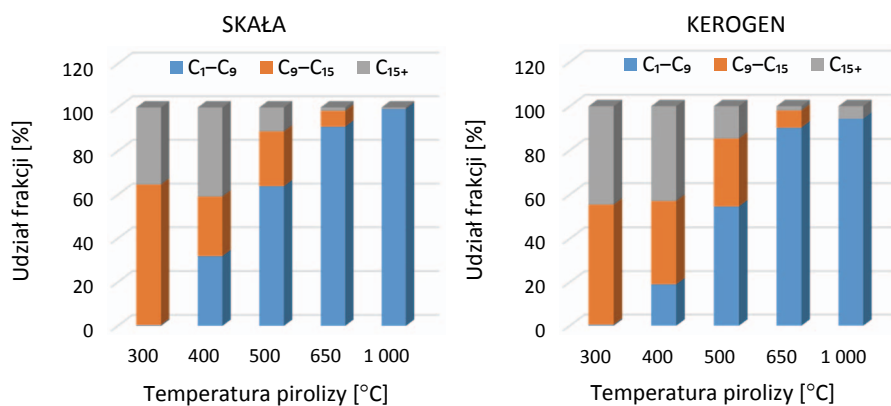
Rys. 8. Zmienność składu molekularnego produktów pirolizy pięcioetapowej (300°C – 400°C – 500°C – 650°C – 1000°C) skały z utworów ordowiku



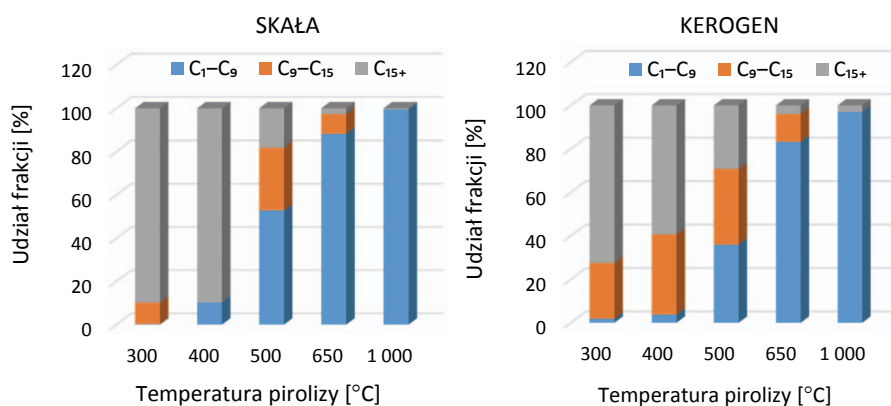
Rys. 9. Zmienność składu molekularnego produktów pirolizy pięcioetapowej (300°C – 400°C – 500°C – 650°C – 1000°C) skały z utworów kambru górnego

Legenda do rysunków 7–9:

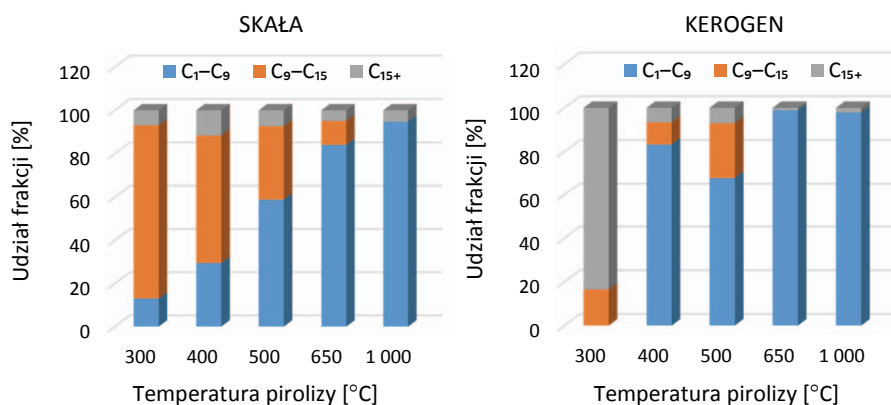
- Chromatogram po PY-GC w 300°C
- Chromatogram po PY-GC w 400°C
- Chromatogram po PY-GC w 500°C
- Chromatogram po PY-GC w 650°C
- Chromatogram po PY-GC w 1000°C



Rys. 10. Porównanie składu frakcyjnego produktów pirolizy otrzymanych w wyniku pięcioetapowej PY-GC (300°C – 400°C – 500°C – 650°C – 1000°C) dla próbek skał i kerogenu z utworów syluru



Rys. 11. Porównanie składu frakcyjnego produktów pirolizy otrzymanych w wyniku pięcioetapowej PY-GC (300°C – 400°C – 500°C – 650°C – 1000°C) dla próbek skał i kerogenu z utworów ordowiku



Rys. 12. Porównanie składu frakcyjnego produktów pirolizy otrzymanych w wyniku pięcioetapowej PY-GC (300°C – 400°C – 500°C – 650°C – 1000°C) dla próbek skał i kerogenu z utworów kambru górnego

rdzeniowej wraz ze wzrostem temperatury pirolizy przemiany następują poprzez stopniowy rozkład frakcji wyższych węglowodorów na węglowodory o krótszych łańcuchach, przy czym w pierwszych trzech etapach produkty pirolizy zawierają znaczącą ilość frakcji C₉-C₁₅, która w mniejszej

ilości pojawia się również po PY-GC w 650°C. Natomiast rozpad kerogenu odbywa się niemal z pominięciem tej frakcji, prowadząc bezpośrednio do tworzenia się węglowodorów gazowych. Mogłoby to przemawiać za gazowo-kondensatowym charakterem kerogenu rozproszonego w skałach kambru górnego. Różnice pomiędzy kerogendem a próbką rdzeniową są zapewne związane z większym wpływem matrycy skalnej w tej formacji. Co ciekawe, próbka rdzeniowa pochodząca z kambru górnego na wszystkich etapach procesu wykazywała niewielką i w zasadzie niezmienną zawartość frakcji C₁₅+ w uwalnianych produktach, co przemawiałoby za wyjątkowo wysoką energią aktywacji kerogenu. Badania kinetyczne potwierdziły przesunięcie rozkładu energii aktywacji w kierunku wartości wyższych, niż stwierdzono w kerogenie / skałach syluru i ordowiku (rysunek 18).

Badania łupków menilitowych wykonano na próbkach z odsłoneń powierzchniowych jednostki śląskiej i magurskiej w Karpatach. Analizowano zarówno próbki skalne, jak i wyseparowany z nich kerogen. Wyniki pirolizy Rock-Eval (tablica 2) wskazują, że przy zbliżonej zasobności w materię organiczną łupki menilitowe z jednostki śląskiej wykazują niższą dojrzałość i wyższy potencjał generacyjny niż łupki z jednostki magurskiej, które osiągnęły dojrzałość początkowej fazy okna ropnego.

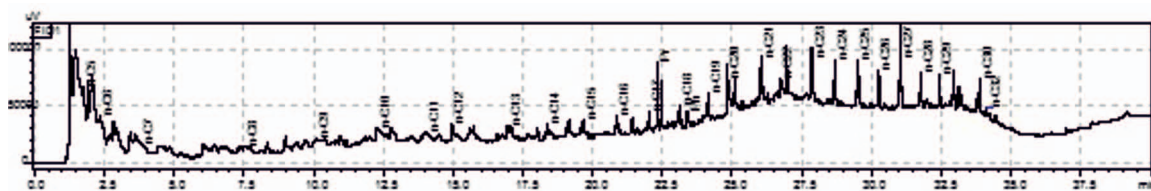
Piroliza w 400°C ujawniła nieco inną dystrybucję produktów dla jednostki śląskiej (rysunek 13) i jednostki magurskiej (rysunek 14). O ile w jednostce śląskiej dominują węglowodory z zakresu C₂₀-C₃₂, wskazujące na lądowe pochodzenie źródłowej materii organicznej, to w jednostce magurskiej dystrybucja węglowodorów obejmuje szerszy zakres: C₁₃-C₃₂, co mogłoby sugerować pewną domieszkę substancji pochodzenia morskiego. Wyniki analiz pięcioetapowych (rysunki 15 i 16) pokazują, że po pirolizie w 500°C i 650°C dystrybucja węglowodorów dla jednostki śląskiej i magurskiej

obejmuje ten sam zakres i trudno się dopatrzeć różnic zauważonych przy 400°C. Widoczne są natomiast charakterystyczne dla produktów pirolizy dublety n-alken/n-alkan, z minimalną przewagą związków nienasyconych. Uzyska-

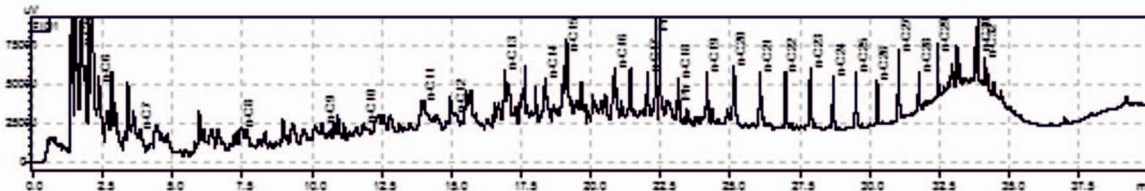
ne dane (rysunek 17) pokazują bardzo regularne tempo dekompozycji kerogenu do frakcji C₁-C₉, z mniejszym udziałem węglowodorów ropnych (C₉-C₁₅) niż w przypadku łupków dolnopaleozoicznych.

Tablica 2. Wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval próbek karpackich łupków menilitowych

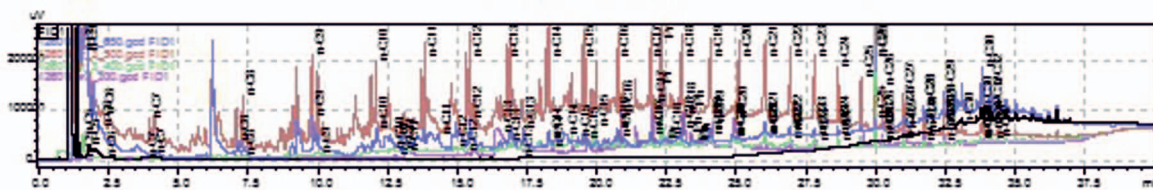
Kod INiG	T _{max}	S ₁	S ₂	S ₃	PI	PC	RC	TOC	HI	OI	MINC
Jednostka śląska											
12595	418	0,90	31,56	0,83	0,03	2,77	2,21	4,98	634	17	3,94
12601	417	0,20	20,24	0,75	0,01	1,77	3,57	5,34	379	14	1,55
12603	411	0,29	24,51	0,57	0,01	2,12	2,84	4,96	494	11	0,25
Jednostka magurska											
12608	438	0,12	10,79	0,30	0,01	0,96	3,63	4,59	235	7	0,44
12613	424	0,29	23,29	0,43	0,01	2,03	4,87	6,90	338	6	2,55
12619	431	0,03	1,18	0,55	0,03	0,14	0,61	0,75	157	73	2,55



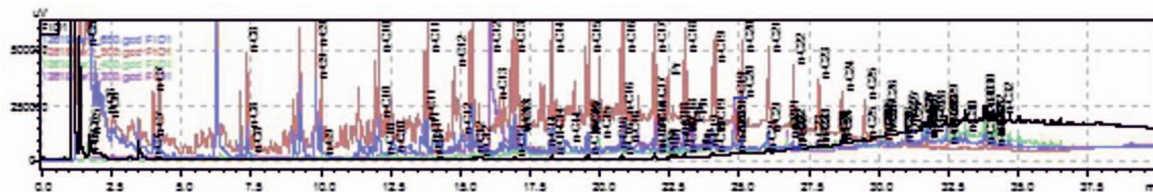
Rys. 13. Skład molekularny produktów pirolizy w temperaturze 400°C łupka menilitowego z jednostki śląskiej (próbka z odsłonięcia powierzchniowego)



Rys. 14. Skład molekularny produktów pirolizy w temperaturze 400°C łupka menilitowego z jednostki magurskiej (próbka z odsłonięcia powierzchniowego)



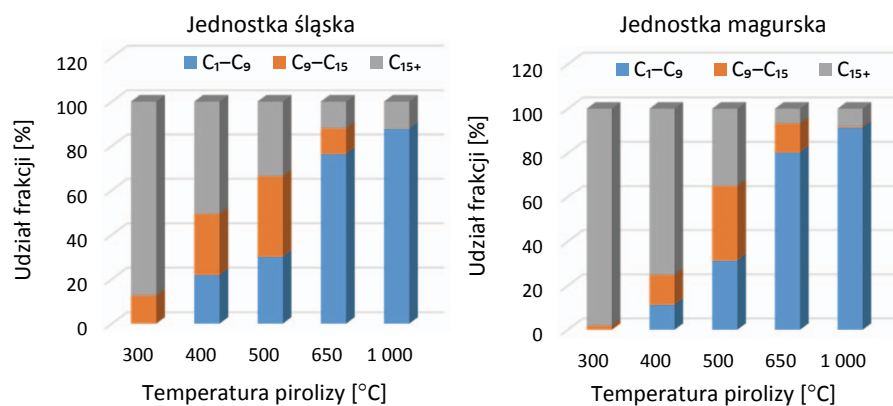
Rys. 15. Zmienność składu molekularnego produktów pirolizy pięcioetapowej (300°C – 400°C – 500°C – 650°C – 1000°C) łupków menilitowych (kerogen) z odsłoneń jednostki śląskiej



Rys. 16. Zmienność składu molekularnego produktów pirolizy pięcioetapowej (300°C – 400°C – 500°C – 650°C – 1000°C) łupków menilitowych (kerogen) z odsłoneń jednostki magurskiej

Legenda do rysunków 15–16:

- Chromatogram po PY-GC w 300°C — Chromatogram po PY-GC w 400°C — Chromatogram po PY-GC w 500°C
- Chromatogram po PY-GC w 650°C — Chromatogram po PY-GC w 1000°C



Rys. 17. Skład frakcyjny produktów pirolizy otrzymanych w wyniku pięcioetapowej PY-GC (300°C – 400°C – 500°C – 650°C – 1000°C) dla próbek łupków menilitowych (kerogen) – jednostka śląska i jednostka magurska

Należy przy tym zwrócić uwagę, że w związku z oddziaływaniami atmosferycznymi próbki pochodzące z odsłoneń powierzchniowych są pozbawione najbardziej lotnych związków organicznych.

Eksperymenty pirolizy pięcioetapowej posłużyły ponadto do porównania ilości produktów uwalnianych na poszczególnych etapach procesu termicznego rozkładu kerogenu w stosunku do całkowitej ilości węglowodorów uzyskanych w pełnym cyklu PY-GC (tablica 3). W przypadku łupków dolnopaleozoicznych największa ilość węglowodorów jest wytwarzana podczas krakingu kerogenu w przedziale temperatur 500÷650°C. O ile jednak dla skał z utworów syluru i ordowiku 66÷73% produktów pirolizy powstawało w tym zakresie temperatur, to dla kambru górnego wydajność ta wynosiła około 45%, zaś niemal porównywalną ilość (około 40%) produktów otrzymano w wyniku rozkładu kerogenu powyżej 650°C, co można uzasadnić przesunięciem rozkładu energii aktywacji w kierunku wyższych wartości (rysunek 18).

Karpackie łupki menilitowe najwyższą wydajność rozkładu kerogenu (blisko 50% powstających produktów) osiągają w przedziale 400÷500°C. Niemniej jednak wydajność procesu w przedziale temperatur 500÷650°C jest nadal bardzo wysoka (w granicach 33÷38% produktów).

niemal do zera wartości parametrów S_2 i S_1 , jak i w konsekwencji zawartości węgla pirolitycznego PC. Wzrost wartości parametru T_{max} do temperatury powyżej 600°C w próbkach z syluru i kambru górnego potwierdza wyczerpanie możliwości generacyjnych. W próbkach z ordowiku materia organiczna pozostawała na etapie dojrzałości okna ropnego. W wyniku krakingu związków organicznych w produktach pirolizy dominowały węglowodory C_1-C_5 (rysunki 4–6).

Po pirolizie w 400°C ubytek potencjału generacyjnego, mierzony spadkiem wartości wskaźnika wodorowego HI, wyniósł około 70 mg HC/g TOC dla wszystkich próbek. Mimo to materia organiczna badanych skał syluru i ordowiku pozostała na etapie dojrzałości okna ropnego, generując węglowodory o nieco odmiennym składzie dla każdej z tych formacji (rysunki 1 i 2). Natomiast próbki z kambru górnego (o T_{max} poniżej okna ropnego) w wyniku pirolizy osiągnęły etap wstępnego generowania ropy (nastąpił wzrost T_{max} o 10°C), zaś skład molekularny wydzielonych produktów pirolizy wyraźnie odróżniał się od składu molekularnego produktów pirolizy skał z syluru i ordowiku (rysunek 3) i wskazywał na gazowo-kondensatowy typ kerogenu w osadach kambru górnego.

Przebieg pirolizy próbki kerogenu z kambru górnego, z której ok. 40% produktów PY-GC zostało wydzielonych powyżej 650°C

Tablica 3. Zestawienie procentowego udziału produktów uwalnianych na kolejnych etapach pięcioetapowej pirolizy PY-GC z kerogenu różnych formacji geologicznych

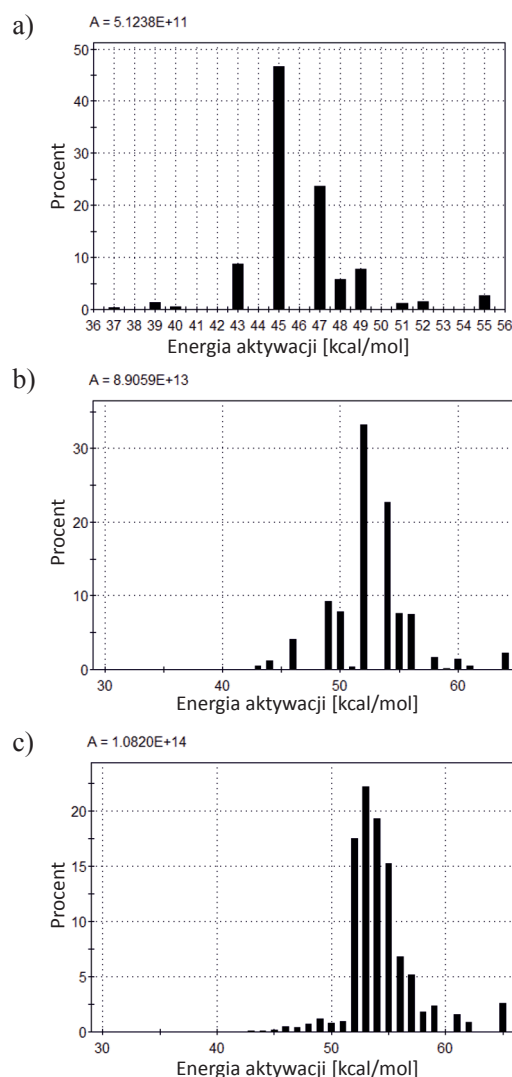
Formacja geologiczna	Zawartość siarki całkowitej w kerogenie [%]	Temperatura etapu pirolizy [°C]				
		300	400	500	650	1000
		udział procentowy uzyskanych produktów [%]				
Sylur	6,3	2,01	0,80	15,99	73,01	8,19
Ordowik	15,7	1,45	0,84	26,01	65,71	5,99
Kambr górny	29,0	1,26	0,83	12,17	45,52	40,22
Menility / Jednostka śląska	18,3	1,80	4,00	48,73	37,95	7,52
Menility / Jednostka magurska	12,4	6,72	4,05	49,75	33,43	6,05

Tablica 4. Zestawienie wyników pirolizy Rock-Eval łupków dolnopaleozoicznych (próbki rdzeniowe) po PY-GC w 400°C i 650°C w porównaniu z parametrami wyjściowymi skał

Próbka	T_{max} [°C]	S_1 [mg HC/g skały]	S_2 [mg HC/g skały]	S_3 [mg CO ₂ /g skały]	PC [%]	RC [%]	TOC [%]	HI [mg HC/g TOC]	OI [mg CO ₂ /g TOC]
Sylur									
A	440	2,15	21,42	0,41	1,98	3,81	5,79	370	7
A po PY-GC w 400°C	438	0,23	17,44	0,28	1,50	4,39	5,89	296	5
A po PY-GC w 650°C	612	0,03	0,06	0,19	0,02	4,39	4,41	1	4
Ordowik									
B	444	2,20	9,92	0,44	1,03	1,96	2,99	332	15
B po PY-GC w 400°C	446	0,14	6,98	0,17	0,60	2,21	2,81	248	6
B po PY-GC w 650°C	454	0,02	0,10	0,18	0,02	2,10	2,12	5	8
Kambr górny									
C	427	3,31	28,76	0,06	2,69	9,17	11,86	242	1
C po PY-GC w 400°C	437	0,28	21,16	0,23	1,82	10,60	12,42	170	2
C po PY-GC w 650°C	613	0,02	0,06	0,26	0,03	10,52	10,55	1	2

(tablica 3), rodził obawy, że wynik TOC z pirolizy Rock-Eval może być nieco zaniżony. Wykonano zatem oznaczenie ogólnego węgla organicznego TOC metodą analizy elementarnej z wykorzystaniem analizatora Leco, w którym spalanie próbki odbywa się w 1350°C, co gwarantuje kompletność procesu, i porównano z wynikiem pirolizy Rock-Eval. Doniesienia literaturowe wskazują na dobrą korelację tych metod, niemniej jednak zalecają ich okresowe porównanie [1] z uwzględnieniem specyfiki próbek geologicznych. Dla próbek mocno przeobrażonych, o wysokiej dojrzałości, temperatura 650°C, w której kończy się piroliza Rock-Eval, może być zbyt niska dla całkowitego rozkładu kerogenu. Natomiast w metodzie Leco, w przypadku dużego nasycenia rdzeni węglowodarami łatwo je utracić podczas przygotowywania próbek (kwasowanie, suszenie). W kwestii rozstrzygnięcia, która z metod oznaczania zawartości TOC jest właściwsza do zastosowania w przypadkach wątpliwych, z pomocą może przyjść analiza PY-GC, na podstawie której zostanie wyznaczony uzysk frakcji w kolejnych przedziałach temperatur.

Obydwie metody dały bardzo zbliżone wyniki. Pozostała więc do rozstrzygnięcia kwestia zawartości siarki w kerogenie. Paradoksalnie kerogen próbki kambryjskiej jest najbogatszy w siarkę (tablica 3), co powinno obniżyć energię aktywacji wiązań i tym samym ułatwiać destrukcję kerogenu [4]. Pozostaje zatem tylko jedno logiczne wyjaśnienie tej sytuacji. Kerogen górnokambryjski zawiera wyjątkowo dużo węgla rezydualnego w porównaniu z pirolitycznym (tablice 1 i 4) – stosunek RC:PC wynosi 77:23. Być może to wpływ matrycy węglowej, obecny w niej tzw. martwy węgiel [3], zaburza rozkład kerogenu.



Rys. 18. Rozkład energii aktywacji w próbkach z syluru (a), ordowiku (b) i kambru górnego (c)

Wnioski

Analiza próbek skalnych metodą PY-GC dostarcza dodatkowych, istotnych informacji odnośnie ilości i jakości produktów termicznego rozkładu kerogenu, co pozwala ocenić możliwości generacyjne skał i charakter generowanych węglowodorów. Przy korelacji warunków temperaturowych PY-GC i pirolizy Rock-Eval zapis chromatogramu z detektora FID chromatografu, dzięki rozdzielaniu składników na kolumnie kapilarnej, stanowi rozwinięcie zapisu pirogra-

mu, który otrzymujemy z analizy Rock-Eval. Porównanie produktów desorpcji i pirolizy uzyskanych metodą PY-GC może być zastosowane do korelacji rop/bituminów ze skałą macierzystą.

Otrzymane parametry kinetyczne, skorelowane z wynikami PY-GC, mogą być implementowane do edytora kinetyki w oprogramowaniu PetroMod 3, służącym do modelowania procesów naftowych w przemyśle poszukiwawczym.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 10, s.717–729, DOI: 10.18668/NG.2017.10.01

Artykuł nadesłano do Redakcji 22.12.2016 r. Zatwierdzono do druku 22.06.2017 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Ocena jakościowa produktów generacji z różnego typu skał macierzystych w oparciu o skompilowane wyniki badań PY-GC, Rock Eval i Leco* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0010/SG/16, nr archiwalny: DK-4100-0010/16.

Literatura

- [1] Behar F., Beaumont V., De B. Penteado H.L.: *Rock-Eval 6 technology: performances and developments*. Oil and Gas Science and Technology 2001, vol. 56, s. 111–134.
- [2] Behar F., Roy S., Jarvie D.: *Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling*. Organic Geochemistry 2010, vol. 41, s. 1235–1247.
- [3] Carr A.D., Snape C.E., Meredith W., Uguna C., Scotchman I.C., Davis R.C.: *The effect of water pressure on hydrocarbon generation reactions: some inferences from laboratory experiments*. Petroleum Geoscience 2009, vol. 15, s. 17–26.
- [4] Di Primio R., Horsfield B.: *Predicting the generation of heavy oils in carbonate/evaporitic environments using pyrolysis methods*. Organic Geochemistry 1996, vol. 24, s. 999–1016.
- [5] Dieckmann V., Schenk H.J., Horsfield B.: *Assessing the overlap of primary and secondary reactions by closed – versus open – system pyrolysis of marine kerogens*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2000, vol. 56, s. 33–46.
- [6] Erdmann M., Horsfield B.: *Enhanced late gas generation potential of petroleum source rocks via recombination reactions: Evidence from the Norwegian North Sea*. Geochimica et Cosmochimica Acta 2006, vol. 70, s. 3943–3956.
- [7] Kania M., Janiga M.: *Wykorzystanie pirolitycznej chromatografii gazowej do określania składu produktów symulowanego procesu generowania węglowodorów*. Nafta-Gaz 2015, nr 10, s. 720–728, DOI: 10.18668/NG2015.10.02.
- [8] Matyasik I.: *Biomarkery w charakterystyce genetycznej systemów naftowych*. Prace Naukowe INiG 2011, nr 177.
- [9] Matyasik I.: *Potencjal węglowodorowy jednostki skolskiej polskich Karpat fliszowych*. Praca doktorska 2000, Biblioteka AGH.
- [10] Matyasik I.: *Technika PY-GC jako dodatkowe narzędzie badawcze w geochemii naftowej*. Praca statutowa IGNiG, Kraków 1999. Archiwum INiG – PIB.
- [11] Orr W.L.: *Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils*. Organic Geochemistry 1986, vol. 10, s. 499–516.
- [12] Philp R.P., Calvin M.: *Possible origin for insoluble organic (kerogen) debris in sediments from insoluble cell-wall materials of algae and bacteria*. Nature 1976, vol. 262, s. 134–136.
- [13] Tegelaar E.W., Noble R.A.: *Kinetics of hydrocarbon generation as a function of the molecular structure of kerogen as revealed by pyrolysis-gas chromatography*. Organic Geochemistry 1994, vol. 22, s. 543–574.
- [14] Vandenbroucke M., Largeau C.: *Kerogen origin, evolution and structure*. Organic Geochemistry 2007, vol. 38, s. 719–833.
- [15] Welte D.H.: *Recent advances in organic geochemistry of humic substances and kerogen. A review*. [W:] Tissot B., Biener F. (eds.): *Advances in Organic Geochemistry*. Editions Technip, Paris 1973, s. 3–13.
- [16] Yuhong Liao, Yinhua Pan, Yijun Zheng, Quan Shi: *The biodegradability of asphaltenes – Clues from ESI FT-ICR MS and quantitative Py-GC*. [W:] *Book of Abstracts. 27th International Meeting on Organic Geochemistry*, Prague, 13–18.09.2015.
- [17] Ziemiński K., Brzuszek P., Słoczyński T., Jankowski L.: *Dispersed organic matter in shales from Menilite Beds within Polish Outer Carpathians – preliminary diagnosis*. Nafta-Gaz 2015, nr 9, s. 615–623.



Prof. nzw. dr hab. inż. Irena MATYASIK
Adiunkt, 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 Maria KIERAT
Główny specjalista inżynierjno-techniczny
w Zakładzie Geologii i Geochemii.
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: maria.kierat@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. Paweł BRZUSZEK
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: pawel.brzuszek@inig.pl