

Dojrzałość materii organicznej w odmianach litologicznych łupku miedzionośnego NE części złoża *Rudna* – związek z mineralizacją kruszcową oraz przejawami obecności ciekłych węglowodorów

Piotr Kleczyński¹, Krzysztof Nejbert², Wojciech Kaczmarek³



P. Kleczyński



K. Nejbert



W. Kaczmarek

Maturity of organic matter in lithological types of the Kupferschiefer in the NE part of the Rudna Deposit – correlation with ore mineralization and occurrences of liquid hydrocarbons. *Prz. Geol.*, 71: 197–206; doi: 10.7306/2023.14

Abstract. Rock samples collected from Kupferschiefer deposits show strong lithological diversity in the vertical section. The content of organic matter (OM) gradually decreases towards the top of the shale section. The pore spaces of the Kupferschiefer contain solid bitumens. We also found fluid inclusions with liquid hydrocarbons in calcite and dolomite that form paragenetic associations with Cu-Ag minerals. The degree of maturity of OM in the shale samples is insufficient to generate liquid and gaseous

hydrocarbons; therefore, the genesis of local accumulations of these hydrocarbons is probably related to the migration of hydrothermal solutions responsible for the origin of the Cu-Ag ores. As a potential source of liquid and gaseous hydrocarbons can be indicated strongly thermally altered Lower Carboniferous deposits and/or locally thermally altered Lower Zechstein formations rich in OM, strongly affected by oxidizing hydrothermal solutions genetically related to the development of the Rote Fäule facies.

Keywords: *Kupferschiefer, organic matter, Cu-Ag mineralization, liquid hydrocarbons*

Materia organiczna (OM – *Organic Matter*) jest składnikiem powszechnie występującym w rudzie łupkowej obszaru Lubin–Sieroszowice, a jej zawartość zmienia się w szerokim przedziale – od 1 do 30% wag. (Sawłowicz, Speczik, 1996; Oszczepalski, 1999; Nowak, 2003). Średnia zawartość materii organicznej (TOC) w rudzie łupkowej na obszarze Rudnej wynosi 8,17% wag. (Kijewski, Leszczyński, 2010). Materia organiczna jest jednym z najistotniejszych składników bariery geochemicznej w strefie, w której doszło do nagromadzenia ekonomicznych koncentracji siarczków Cu-Ag. Obecność materii organicznej w serii złożowej rejonu Lubin–Sieroszowice była uwzględniana w modelach genetycznych wyjaśniających genezę mineralizacji kruszcowej Cu-Ag, w których OM może pełnić wiele ról (Speczik, Püttmann, 1987; Sun i in., 1995; Speczik i in., 2005; Więclaw i in., 2007; Nowak i in., 2008). Materia organiczna jako źródło energii w procesach bakteryjnej redukcji siarczanów jest uznawana za jedną z podstawowych przyczyn formowania złoża (Speczik, 1994; Sawłowicz, Speczik, 1996). Materia organiczna dodatkowo wspomagała akumulację metali w związkach organometalicznych w postaci porfiryń niklowych i wanadylowych (Sawłowicz, 1985; Sawłowicz, Speczik, 1996; Kucha, 1993; Nowak i in., 2008).

Łupki miedzionośne mimo małej miąższości są utworzone bardzo zróżnicowanym litologicznie. Obserwacje makroskopowe w wyrobiskach kopalnianych pozwalają

wydzielić kilka odmian litologicznych łupków: określanych jako łupki smolące (opisywanych też terminem łupki smoliste), łupki ilaste i łupki dolomityczne (Kaczmarek i in., 2018). Przy tak wysokiej różnorodności litologicznej zaobserwowano również wysoką zmienność występowania składników łupków takich jak: materia organiczna, siarczki metali, minerały ilaste, diagenetyczne minerały węglanowe czy materiał detrytyczny (Oszczepalski, Rydzewski, 1987; Speczik, Püttmann, 1987; Śliwiński, 2000; Nowak, 2003; Kucha 2007; Kaczmarek i in., 2018).

Celem artykułu jest przedstawienie zróżnicowania zawartości i rodzaju materii organicznej w różnych odmianach łupku miedzionośnego, które zostały pobrane w profilu pionowym, położonym w dystalnej części złoża Cu-Ag, znacznie oddalonym od granicy facji Rote Fäule. Przedmiotem analizy jest związek OM z mineralizacją kruszcową oraz ocena stopnia diagenetyzacji materii organicznej pod kątem generacji ciekłych lub gazowych węglowodorów.

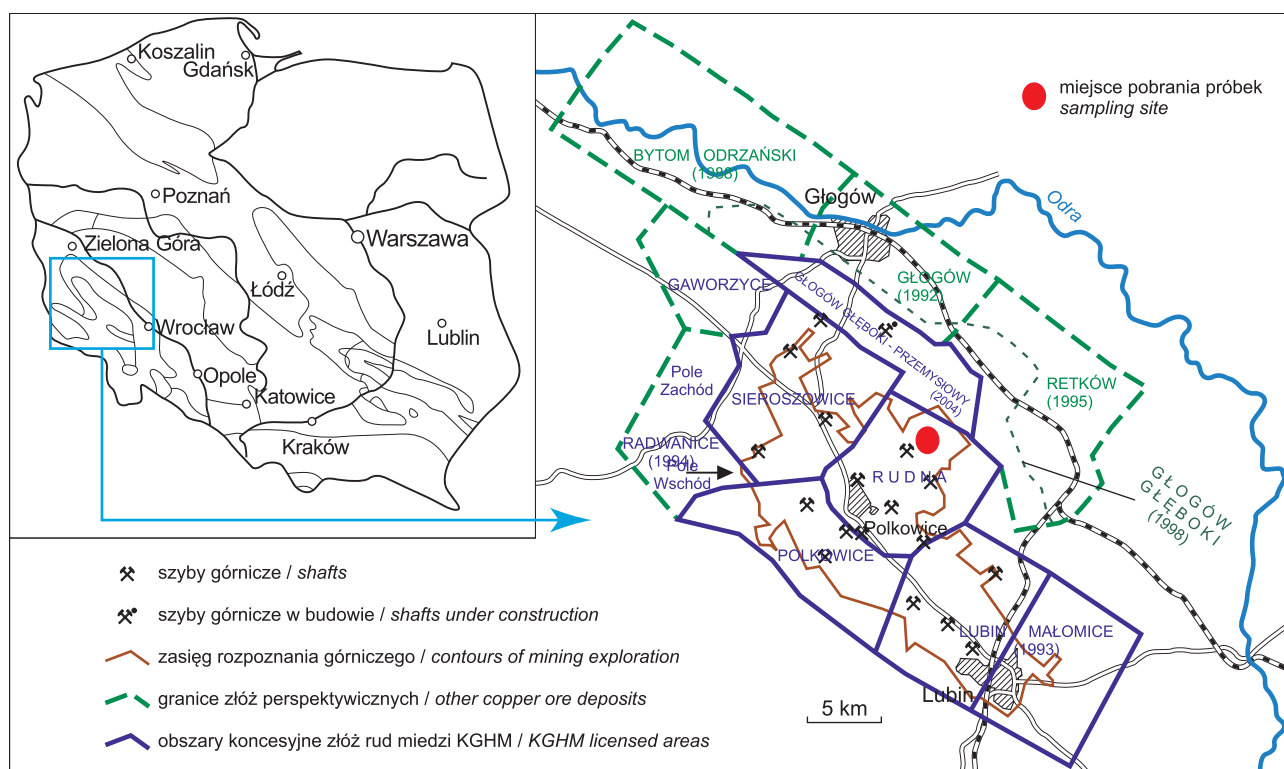
BUDOWA GEOLOGICZNA REJONU BADAŃ

Rejon udostępniany przez kopalnię *Rudna* (ryc. 1) należy do dużego obszaru złóż miedzi w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym (LGOM). Bogate złożo Cu-Ag jest udokumentowane w obrębie południowej części monokliny przedsudeckiej (Żelaźniewicz i in., 2011).

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; Piotr.Kleczynski@pgi.gov.pl; ORCID ID: 0009-0009-0961-2648

² Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; knejbert@uw.edu.pl; ORCID ID: 0000-0002-0021-2172

³ KGHM Polska Miedź S.A., ul. M. Skłodowskiej-Curie 48, 59-301 Lubin; Wojciech.Kaczmarek@kghm.com; ORCID ID: 0009-0005-2103-7560



Ryc. 1. Mapy lokalizacyjne obszaru badań (Paździora, 1996; Barlett i in., 2013)

Fig. 1. Localization of the study area (Paździora, 1996; Barlett et al., 2013)

Podłoże monokliny przesudeckiej budują skały krystaliczne oraz osadowe skały karbońskie, zmetamorfizowane i tektonicznie zdeformowane w czasie orogenezy waryscyjskiej (Kłapciński, Peryt, 1996). Na tych utworach zalegają w formie płyty niesfałdowane utwory permu i triasu, a miejscowo na południowym wschodzie utwory kredy górnej. Monoklina upada pod niewielkim kątem w kierunku północno-wschodnim. Niezgodnie na osadach permomezozoicznych, zalegają utwory paleogeńskie, neogeńskie i czwartorzędowe.

W południowej części monokliny przedsudeckiej utwory permu są wykształcone w facjach czerwonego spągowca i cechsztynu o sumarycznej miąższości dochodzącej do 700 m (Kłapciński, Peryt, 1996). Tradycyjnie utwory facji czerwonego spągowca interpretuje się jako osad zdeponowany we wczesnym permie, natomiast utwory cechsztynu są interpretowane jako efekt późnopermskiej depozycji (Kłapciński, Peryt, 1996).

Do serii złożowej są zaliczane eoliczne utwory białego spągowca, wykształcone w postaci piaskowca o barwie białej, dolomit graniczny, łupek miedzionośny oraz spągowa część wapienia cechsztyńskiego (Kaczmarek i in., 2018). Łupek miedzionośny, który największe miąższości (powyżej 1 m) osiąga w obniżeniach paleoelewacji, jest utworem litologicznie zróżnicowanym. W jego obrębie w wyrobiskach kopalni można wyróżnić łupek smolisty, łupek ilasty oraz łupek dolomityczny (Kaczmarek i in., 2017, 2018). Nad utworami łupkowymi zalegają utwory wapienia cechsztyńskiego wykształcone jako dolomity i wapień dolomityczny. Dolomit graniczny występuje lokalnie w rejonie Lubin–Sieroszowice, podobnie jak występujące wyżej w profilu łupki miedzionośne charakteryzuje się zmienną miąższością. Badania geologiczne wskazują zależność wykształcenia i miąższości łupku miedzionośnego od paleoreliefu dna związanego z występo-

waniem obszarów elewacji i depresji (Rydzewski, Śliwiński, 2007; Konopacka, Zagożdżon, 2014; Kaczmarek i in., 2017).

MATERIAŁ BADAWCZY I METODYKA

Próbki do badań reprezentujące poszczególne odmiany litologiczne łupku miedzionośnego pobrano w NE części złoża Rudna. Obszar opróbowania był położony na skłonie elewacji i oddalony od strefy zasięgu facji Rote Fäule, związanej z oddziaływaniem utleniających roztworów hydrotermalnych (ryc. 1). Próbki łupku pobrano w sześciu profilach. Badania OM i zespołów kruszcowych wykonano dla wszystkich dostępnych w profilach odmian łupku, reprezentowanych przez łupek smolisty, ilasty i dolomityczny.

Po wstępnej selekcji próbek oraz ich późniejszej preparatyce wykonano następujące badania: identyfikację kruszców w spolaryzowanym świetle odbitym, identyfikację macerałów węgla w świetle odbitym, w zakresie 400–700 nm, oraz UV, a także pomiary refleksyjności witrynitów, które przeprowadzono na dwóch zestawach aparatury w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym (PIG-PIB) w Warszawie oraz na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego (WG UW). Badania materii organicznej metodą Rock-Eval wykonano w Instytucie Nafty i Gazu Państwowego Instytutu Badawczego (INiG PIB) w Krakowie, zgodnie z metodyką opisaną przez Labus i in. (2019). Pirolizie poddano naważki zmielonej i uśrednionej próbki o masie 50 mg.

Do pomiarów zdolności refleksyjnej materii organicznej w PIG-PIB wykorzystano mikroskop badawczy Axio Imager firmy Zeiss z optyką ICS (*Infinity Colour Corrected System*), z wyposażeniem optycznym do światła odbitego oraz do badań fluorescencyjnych (lampa HBO 100).

Pomiary zdolności refleksyjnej materii organicznej wykonano za pomocą systemu fotometrycznego z wbudowanym filtrem 546 nm, współpracującym ze specjalistycznym oprogramowaniem PMT 200 firmy J&M GmbH. Wykorzystano wzorce ze szkła optycznego produkcji KB o refleksyjności: spinel 0,419% saphir 0,595%, yttrium-aluminium-garnet 0,907%. Na Wydziale Geologii UW analogiczne pomiary wykonano przy użyciu mikroskopu Nikon Eclipse LV100NPOL z filtrem 546 nm. Do pomiarów refleksyjności wykorzystano oprogramowanie Lucia Vitritine 7.13. Rejestrację zdolności refleksyjnej przeprowadzono za pomocą wysokorozdzielczej kamery monochromatycznej Jenoptik ProgRes MF w trybie *random reflectance*. Do kalibracji zestawu pomiarowego użyto wzorców syntetycznych: saphir 0,589%; yttrium-aluminium-garnet 0,899%; gadolinium-gallium-garnet 1,738%. W obu laboratoriach pomiary wykonano w olejku imersyjnym o $n_D = 1,515$ w temperaturze 20–25°C. Przy opisie składników macerałów OM stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP, 1998; ICCP, 2001; Pickel i in., 2017).

PETROGRAFIA KRUSZCÓW I MATERII ORGANICZNEJ W BADANYCH PRÓBKACH ŁUPKU MIEDZIONOŚNEGO

Petrografia kruszców

Łupek smolący charakteryzuje się zmiennym charakterem formy i intensywności okruszcowania. Dominuje mineralizacja typu rozproszonego, natomiast powszechne są również formy żyłkowe i soczewkowe. Największa intensywność okruszcowania jest w spągu warstwy łupku smolącego, w którym na granicy z stropem piaskowca często obserwowano mineralizację typu masywnego. W badanej próbce łupku smolącego zidentyfikowano djurleit, bornit, chalkozyn, chalkopiryt, kowelin oraz piryty framboidalny (ryc. 2B, D), a także niewielkich rozmiarów skupienia minerałów srebra rodzimego. Główna masa kruszców Cu jest ułożona zgodnie z poziomą laminacją łupku (ryc. 2A). Łupek smolący był zazwyczaj zdeformowany i silnie spękany. Spękania wypełnione były skupieniami minerałów kruszczowych (ryc. 2C), przerastających się z węglanami.

W jednym z pobranych profili, położonym na skłonie elewacji białego spagowca, stwierdzono nietypowe, dwukrotne występowanie warstwy łupku dolomitycznego. Możliwe jest, że taka zmienność litologii łupku miedzionośnego jest efektem procesów synsedymencyjnych, np. lokalnym wpływem wcześniej zdeponowanych drobnoziarnistych osadów silikoklastycznych na skłonie elewacji. Łupek dolomityczny charakteryzuje się bardzo zróżnicowanymi formami okruszcowania. Powszechne jest występowanie cienkich żyłek kruszczowych zgodnych z laminacją łupku. Dodatkowo często występuje mineralizacja w formie soczewek – w wolnych przestrzeniach porowych łupku. Dominują minerały kruszczowe takie jak: bornit, chalkozyn, chalkopiryt i piryty, natomiast rzadziej spotykano kowelin, djurleit czy sfaleryt (ryc. 2A, B).

Analizowana jedna próbka dolomitu smugowanego wykazała zdecydowaną przewagę mineralizacji siarczkami z grupy Zn-Pb i brak mineralizacji siarczkami Cu. Napotkano jedynie pojedyncze ziarna chalkopiryty. Dominującymi minerałami są: piryty, galena, sfaleryt. Bardzo

często obserwowano piryty w formie agregatów framboidalnych. W dolomicie smugowanym dominuje mineralizacja w postaci soczewek lub wypełnień po szczątkach organicznych (ryc. 2D).

Petrografia materii organicznej

W trakcie badań petrograficznych zidentyfikowano macerały z grupy liptynitu, wityrnytu oraz inertynitu. Dominującą grupą macerałów jest liptynit. Dodatkowo dokonano podziału grupy wityrnytu na macerały pochodzenia allochtonicznego oraz autochtonicznego, na podstawie różnic w ich wartościach refleksyjności oraz teksturze obserwowanych ziaren. Stwierdzono także znaczne ilości bituminu w obrębie łupku smolącego oraz śladowe ilości stałych bituminów (SB).

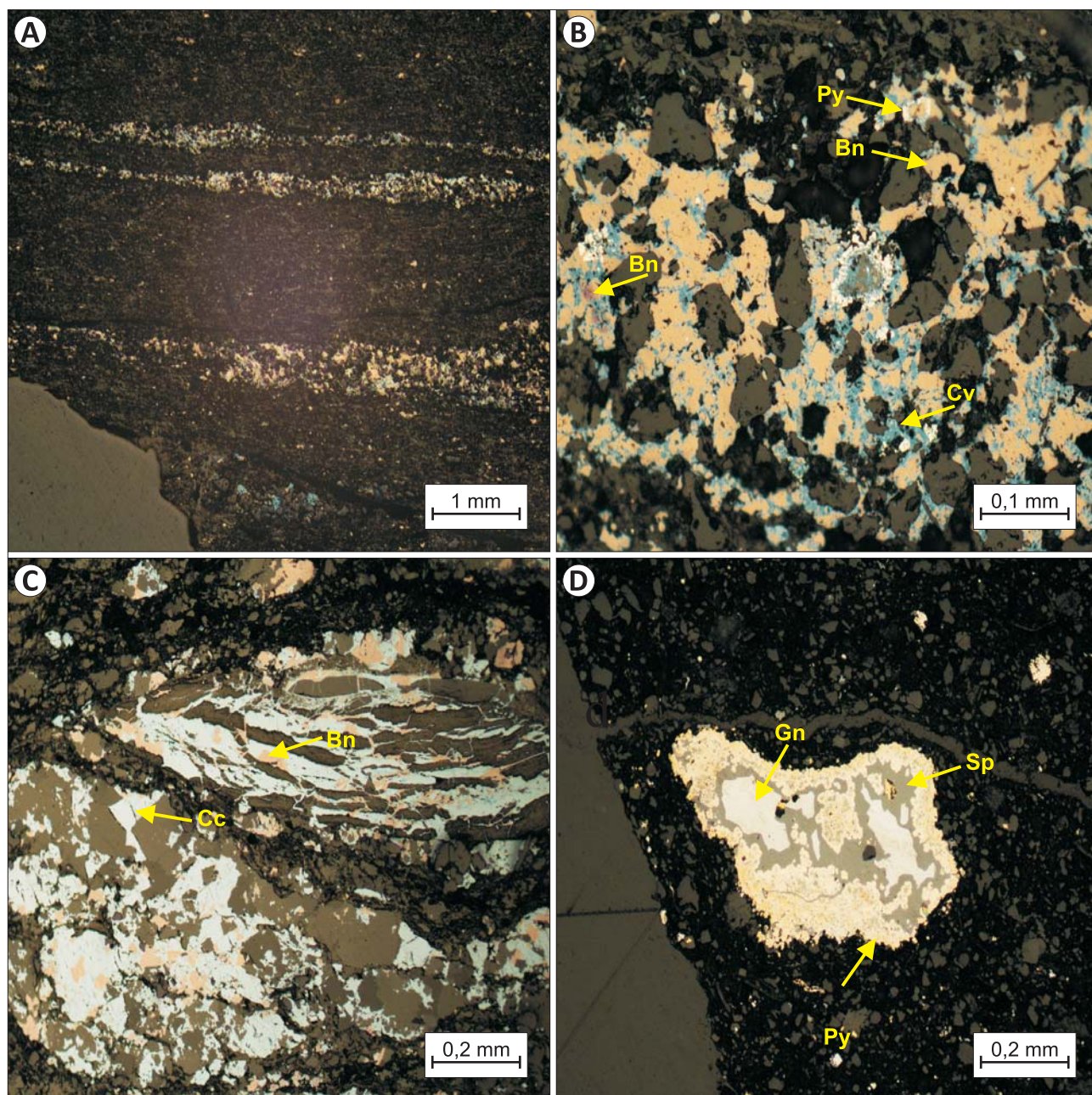
Bituminit obserwowany w odbitym świetle białym charakteryzuje się niższą od wityrnytu refleksyjnością wynoszącą ok. 0,2–0,4%, przy refleksyjności wityrnytu ok. 0,5–0,6% (ryc. 2A, B), występuje w zasadniczo dwóch formach. Pierwszą stanowi bardzo ciemna, bezstrukturalna masa organiczna wymieszana z składnikami matriks skalnego. Druga forma jest tylko trochę jaśniejsza (nadal ciemniejsza niż wityrnyty), można w niej dostrzec formę wstążek, pasemek lub rozciągniętych soczewek. Zaobserwowano, że czasami towarzyszy mu alginit.

W skład grupy liptynitu wchodzi przede wszystkim macerały takie jak: liptodetrynit, alginit i sporynit. Ilościowo w łupku smolącym facji redukcyjnej zdecydowanie przeważa alginit. Cechą charakterystyczną dla macerałów z grupy liptynitu jest wykazywanie stosunkowo silnej fluorescencji w kolorze jasnożółtym (ryc. 3A, B).

Macerały grupy wityrnytu w analizowanych próbkach występują w dwóch głównych odmianach. Odmianie pierwotnej (autochtonicznej) oraz wtórnej (allochtonicznej). Typy różnią się od siebie wartością refleksyjności oraz formą występowania. Wityrnyty pierwotny występuje najczęściej w formie pasemek lub kulistych soczewek o barwie ciemnoszarej, jest stosunkowo często obserwowany (ryc. 3C). Wityrnyty pochodzenia wtórnego wykazuje wyższe wartości zdolności refleksyjnej oraz większe ich zróżnicowanie. Podczas obserwacji petrograficznych będzie jaśniejszy, szary, czasami bardzo zbliżony wyglądem do macerałów z grupy inertynitu. Często jest reprezentowany przez wityrodetrynit, którego ziarna mogą być ostrokrawędziste.

Macerały z grupy inertynitu były zaobserwowane w badanych próbkach z podobną częstotliwością jak wityrnyty allochtoniczne. Cechują się najwyższą refleksyjnością spośród wszystkich macerałów występujących w badanych skałach. Wartość refleksyjności zazwyczaj przekraczała 1,0%, co odzwierciedla się w ich jasnoszarej barwie. Grupę inertynitu najczęściej reprezentowały macerały takie jak inertodetrynit oraz mikrynit. Niektóre fragmenty inertodetrynitu posiadały częściowo zachowaną strukturę komórkową.

W świetle UV zaobserwowano w próbkach łupków pojedyncze, zaokrąglone, lekko wyciągnięte formy stałych bituminów, być może świadczące o migracji węglowodórów. Rozmiary skupień stałych bituminów były zróżnicowane, największe skupienia osiągały maksymalnie kilkanaście mikrometrów. Ich identyfikacja była możliwa dzięki światłu UV. Stałe bituminy wykazały intensywnie pomarańczową fluorescencję (ryc. 3E, F).



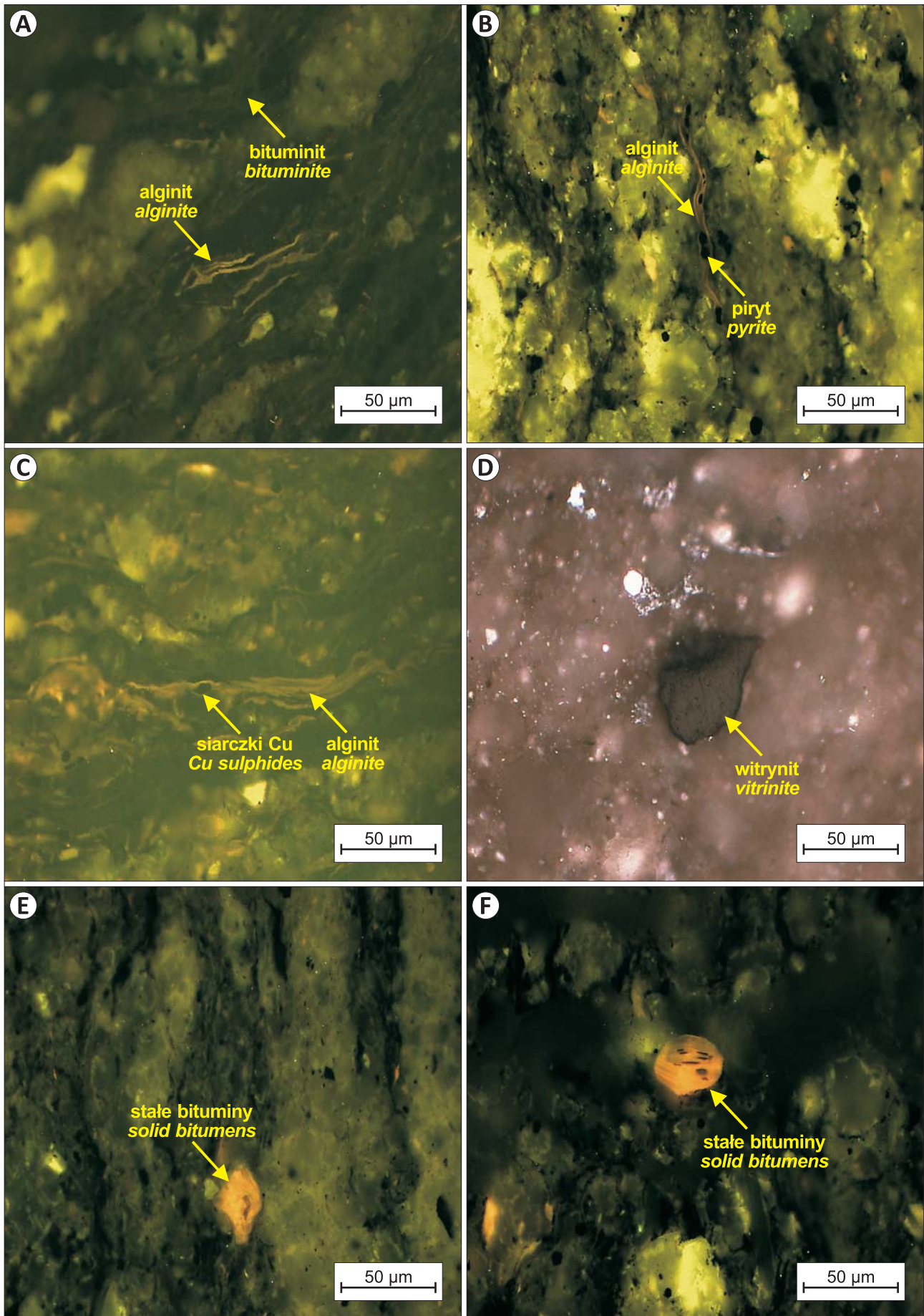
Ryc. 2. Mikrofotografie kruszców w badanych próbkach. Bn – bornit, Py – piryt, Cv – kowelin, Cc – chalkozyn, Gn – galena, Sp – sfaleryt
Fig. 2. Microphotographs of ore minerals in the Kupferschiefer samples. Bn – bornite, Py – pyrite, Cv – coveline, Cc – chalcocite, Gn – galena, Sp – sphalerite

W odmianach litologicznych łupku zaobserwowano stopniowy spadek zawartości OM ku górze profilu. Drastyczny spadek zawartości materii organicznej następuje natomiast w obrębie spągu dolomitu smugowanego. W każdej odmianie łupku zidentyfikowano podobne macerały rozproszonej OM. Największą ilość macerałów z grupy liptynitu obserwowano w spągowej części profilu łupkowego, natomiast ku górze profilu oraz w dolnej części dolomitu smugowanego stwierdzono wyższe koncentracje macerałów należących do grupy wityrnytu.

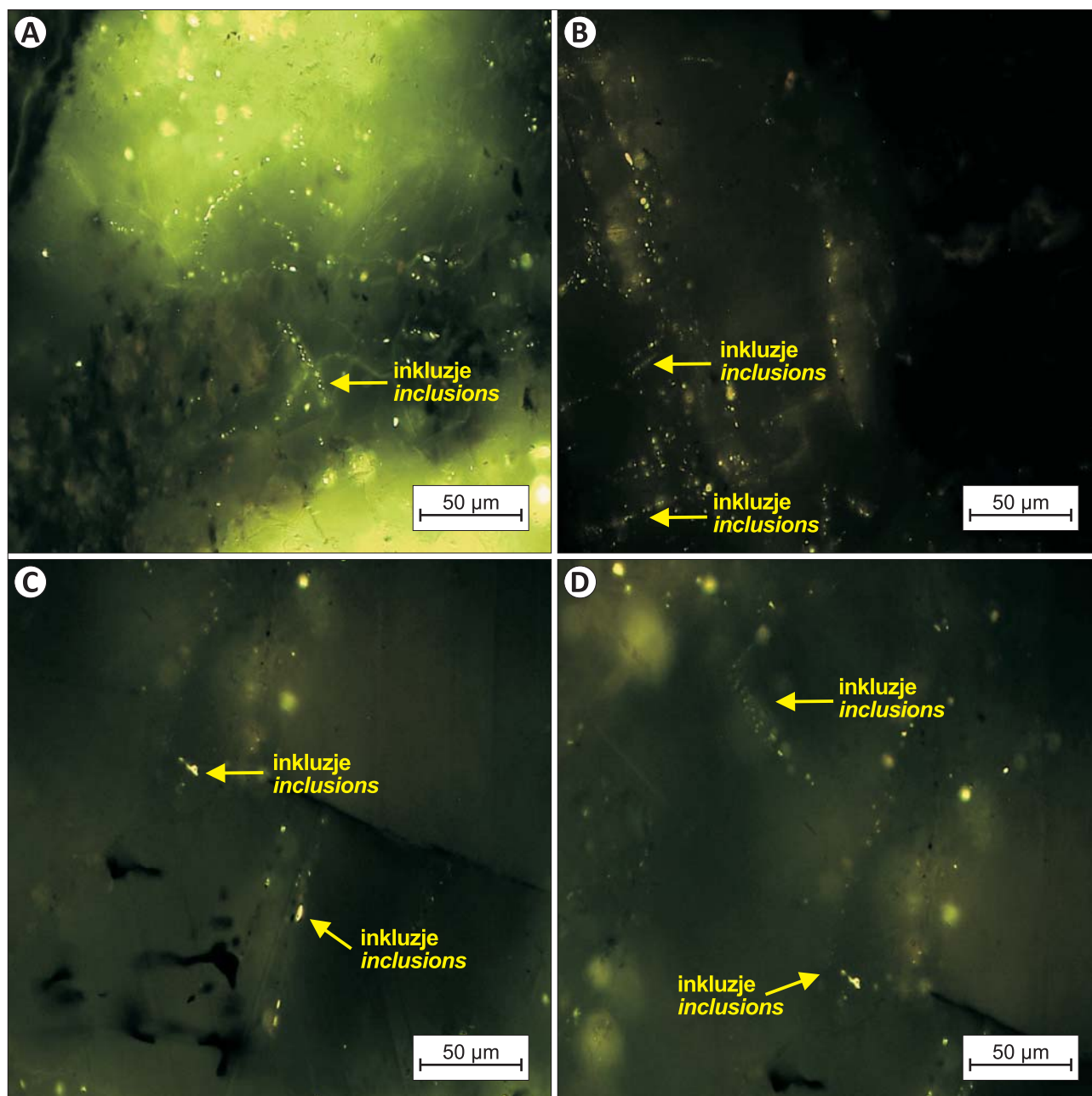
PRZEJAWY WYSTĘPOWANIA WĘGLOWODORÓW W ŁUPKU MIEDZIONOŚNYM

Podczas obserwacji petrograficznych z użyciem światła UV w próbkach łupku smolącego oraz łupku dolo-

mitycznego wykryto przejawy występowania węglowodorów, reprezentowane przez różnej wielkości skupienia bituminów stałych (ryc. 3E, F), które w świetle UV wykazywały charakterystyczną pomarańczowożółtą fluorescencję, oraz węglowodorów płynnych, zachowanych w badanych próbkach w formie wypełnień inkluzji fluidalnych (ryc. 4A–D). Inkluzje ciekłych węglowodorów obserwowano powszechnie w kryształach kalcytu i dolomitu występujących w paragenzie z zespołami minerałów kruszcowych (ryc. 4A–D). W trakcie obserwacji mikroskopowych inkluzje te zawsze wykazywały jasnoniebieską fluorescencję. Wielkość inkluzji fluidalnych z węglowodorami jest zróżnicowana. Niekiedy widoczne są tylko jasnoniebieskie rozświetlenia części kryształów węglanów, będące rezultatem obecności submikroskopowych inkluzji ciekłych węglowodorów. W innych kryształach węglanów obserwowano



Ryc. 3. Mikrofotografie macerałów węgla w łupku miedzionośnym
Fig. 3. Microphotographs of coal macerals in Kupfeschiefer



Ryc. 4. Mikrofotografie inkluzji z węglowodorami płynnymi (światło UV) w minerałach węglanowych
Fig. 4. Microphotographs of fluid inclusions filled with hydrocarbons (UV light) in carbonates

inkluzje dużych rozmiarów, przekraczające wielkość $5\ \mu\text{m}$, z dobrze widocznym pęcherzykiem kontrakcyjnym (ryc. 4C, D). Liniowe ułożenie inkluzji fluidalnych, współkształtnie do granic kryształu, oraz ich wielkość pozwalają zaliczyć część obserwowanych inkluzji ciekłych węglowodorów do inkluzji pierwotnych przechwyconych w trakcie wzrostu minerałów węglanowych, krystalizujących równocześnie z zespółami kruszców miedzi.

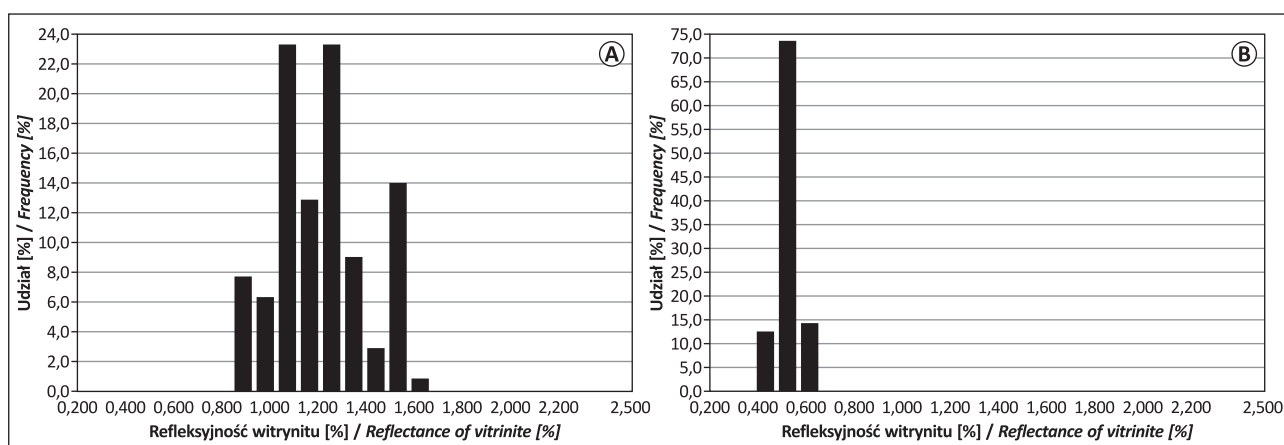
WYNIKI POMIARÓW REFLEKSYJNOŚCI WITRYNITU

Pomiary refleksyjności wykonano dla wszystkich analizowanych próbek łupku. Dla próbek dolomitu smugowanego oraz łupku dolomitycznego (górnego) pomiary tych samych ziaren macerałów OM zostały sprawdzone za pomocą innego typu urządzenia na Wydziale Geologii UW.

Wyniki pomiarów w obu laboratoriach są ze sobą zgodne (różnica wyników pomiarów na poziomie 0,04–0,05%). Średnia refleksyjność łupku dolomitycznego (dolnego) wyniosła 0,55%; łupku smolistego – 0,59%; łupku dolomitycznego (górnego) – 0,51%; dolomitu smugowanego – 0,71% (tab. 1). Wartości refleksyjności witrynitów w badanych łupkach świadczą o niskiej dojrzałości autochtonicznej materii organicznej. Większe zróżnicowanie wyników pomiarów refleksyjności obserwowano w poszczególnych macerałach z grupy liptynitów, witrynitów oraz inertynitów. W analizowanych próbkach refleksyjność witrynitów pierwotnego zazwyczaj lokowała się w przedziale 0,5–0,6% (ryc. 5), natomiast witrynitów wtórnych najczęściej w przedziale 0,8–0,9%.

Tab. 1. Wartości średniej refleksyjności wityryny w badanych próbkach
Table 1. Average values of vitrinite reflectance in examined samples

Litologia próbek <i>Lithology</i>	Sumaryczna ilość pomiarów <i>Total number of measurements</i>	Średnia refleksyjność wityryny [%] (pomiar w PIG-PIB) <i>Average values of vitrinite reflectance [%] (PGI-NRI lab)</i>	Średnia refleksyjność wityryny [%] (pomiar na WG UW) <i>Average values of vitrinite reflectance [%] (WG UW lab)</i>
Dolomit smugowany <i>Striped dolomite</i>	1863	0,71	0,76
Łupek dolomityczny górny <i>Dolomitic shale (upper)</i>	2154	0,51	0,56
Łupek smolisty <i>Pitchy shale</i>	1358	0,59	–
Łupek dolomityczny dolny <i>Dolomitic shale (lower)</i>	2104	0,55	–



Ryc. 5. Przykładowe histogramy refleksyjności wityryny w łupku smolącym. **A** – histogram dla ziarna wityryny allochtonicznego, **B** – histogram dla ziarna wityryny autochtonicznego

Fig. 5. Histograms of vitrinite reflectance in pitchy shale. **A** – histogram of allochthonous vitrinite grain, **B** – histogram of autochthonous vitrinite grain

ANALIZA ROCK EVAL

Analiza Rock-Eval wykonana dla 7 próbek łupku (smolisty oraz dolomityczny dolny i górny) oraz 2 próbek dolomitu smugowanego wykazała, że całkowita zawartość węgla organicznego (TOC) w skałach łupkowych wynosi 1,32–15,42% (tab. 2).

Substancja organiczna we wszystkich próbkach jest zbudowana z kerogenu typu II o wysokim wskaźniku wodorowym. Wskaźniki S1 i S2 dowodzą potencjału generacyjnego łupku smolącego (S1 w przedziale 1,20–1,6 mg/g; S2 – 27,81–51,23 mg/g) (tab. 2), jednak T_{max} łupków smolących wynoszące od 432 do 436°C oraz łupków dolomitycznych – od 431 do 445°C (tab. 2) świadczą jedynie o zbliżaniu się do warunków dojrzałości OM charakterystycznych dla początkowego okna ropnego (Dembicki, 2017). Generalnie we wszystkich badanych próbkach stopień dojrzałości materii organicznej jest bardzo niski. Zestawienie wyników badań różnych odmian litologicznych łupku pokazuje, że wskaźnik tlenowy jest najniższy w obrębie łupku smolącego, a wyraźnie wzrasta w obrębie łupku dolomitycznego dolnego i górnego (tab. 2). Wartość węgla mineralnego (MinC) wzrasta znacząco w łupkach dolomitycznych wskutek zwiększonej ilości minerałów węglanowych w składzie petrograficznym analizowanych próbek (tab. 2).

DYSKUSJA

Wykonane obserwacje petrograficzne kruszców pozwoliły zidentyfikować typowe składniki mineralne paragenez kruszczowych (ryc. 2), wielokrotnie charakteryzowane w literaturze (Harańczyk, 1972; Mayer, Piestrzyński, 1985; Piestrzyński, 1996; Kucha, 2007; Kaczmarek i in., 2017). Obecność bogatej siarczkowej mineralizacji Zn-Pb w dolomicie smugowanym oraz w wapieniu cechsztyńskim wskazuje, że badane próbki pochodzą z serii złożowej dystalnej w stosunku do granicy z facją Rote Fäule. Taka pozycja badanych próbek w profilu serii złożowej wskazuje, że oddziaływanie silnie utleniających roztworów związanych z rozwojem facji Rote Fäule (Piestrzyński, 1996; Oszczepalski i in., 2002; Więclaw i in., 2007) mogło mieć ograniczony wpływ na diagenезę rozproszonej materii organicznej w badanych próbkach.

Badania petrograficzne OM zawartej w badanych próbkach dokumentują brak silnego różnicowania składu macerałów OM w poszczególnych odmianach łupku miedzionośnego. Dokonane obserwacje petrograficzne nie wykazały bezpośredniej relacji teksturalnej agregatów minerałów Cu z mikroskopowo widocznymi macerałami OM. Inaczej jest w przypadku skupień pirytów framboidalnych, które bardzo często krystalizują w formie kulistych skupień w obrębie pasemek materii organicznej (ryc. 3B).

Tab. 2. Wyniki analizy Rock-Eval dla łupku miedzionośnego
Table 2. Results of Rock-Eval analysis of the Kupferschiefer samples

Nazwa próbki Sample name	Litologia Lithology	T _{max}	S1	S2	S3	PI	PC	RC	TOC	HI	OI	MinC
III-4	łupek dolomityczny górny <i>dolomitic shale (upper)</i>	442	0,43	3,84	0,91	0,10	0,39	1,50	2,34	164	39	6,49
III-2	łupek smolisty <i>pitchy shale</i>	432	1,20	27,81	1,68	0,04	2,53	9,04	11,57	240	15	1,29
III-3	łupek dolomityczny dolny <i>dolomitic shale (lower)</i>	436	0,29	3,82	2,56	0,07	0,43	2,51	2,94	130	87	6,35
II-5	dolomit smugowany <i>striped dolomite</i>	431	0,02	0,16	0,35	0,11	0,03	0,48	0,51	31	69	4,47
II-4	łupek dolomityczny <i>dolomitic shale</i>	445	0,21	2,01	0,28	0,09	0,20	1,12	1,32	152	21	5,21
II-2	łupek smolisty <i>pitchy shale</i>	436	1,66	35,67	0,20	0,04	3,14	6,91	10,05	355	2	3,56
VI-4	dolomit smugowany <i>striped dolomite</i>	436	0,02	0,23	0,49	0,08	0,04	0,49	0,53	43	92	6,36
VI-3	łupek dolomityczny <i>dolomitic shale</i>	431	1,16	45,69	0,82	0,02	4,01	10,49	14,50	315	6	0,33
VI-2	łupek smolisty <i>pitchy shale</i>	432	1,30	51,23	0,52	0,02	4,43	10,99	15,42	332	3	0,18

T_{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów (°C); S1 – zawartość wolnych węglowodorów (mg HC/g skały); S2 – rezydualny potencjał generacyjny (mg HC/g skały); S3 – CO₂ powiązany z materią organiczną (mg CO₂/g skały); PI – wskaźnik produktywności; PC – węgiel organiczny podatny na proces pirolizy (% wag.); RC – węgiel organiczny rezydualny (% wag.); TOC – całkowita zawartość węgla organicznego (% wag.); HI – wskaźnik wodorowy (mg HC/g TOC); OI – wskaźnik tlenowy (mg CO₂/g TOC); MinC – węgiel mineralny (% wag.).

T_{max} – temperature at which the maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen occurs during pyrolysis (°C); S1 – amount of free hydrocarbons (gas and oil) in the sample (mg HC/g of rock); S2 – hydrocarbons generated by the pyrolysis (mg HC/g of rock); S3 – amount of CO₂ produced during pyrolysis of kerogen (mg CO₂/g of rock); PI – production index; PC – pyrolyzable carbon (%); RC – residual carbon (%); TOC – total organic carbon (%); HI – hydrogen index (mg HC/g TOC); OI – oxygen index (mg CO₂/g TOC); MinC – mineral carbon (%).

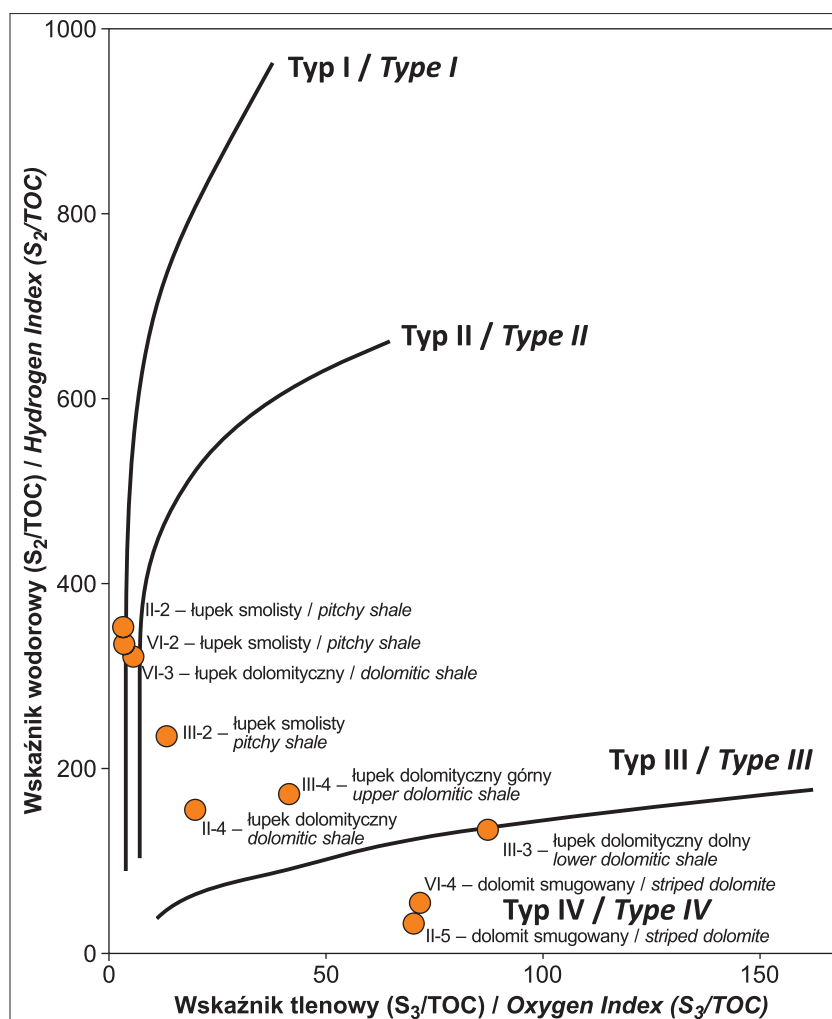
Analiza petrograficzna rozproszonej materii organicznej i dokonana na jej podstawie charakterystyka macerałów OM w obrębie litologicznych odmian łupku miedzionośnego jest zgodna z tym, co szczegółowo opisano w pracach (Mayer, Piestrzyński, 1985; Nowak, 2003; Nowak i in., 2008). Zidentyfikowano wszystkie główne grupy macerałów OM opisywane w podanej literaturze (Nowak, 2003) (ryc. 3). Dodatkową formą substancji organicznej są udokumentowane, powszechnie występujące inkluzje fluidalne, wypełnione ciekłymi węglowodorami (ryc. 4) w minerałach węglanowych krystalizujących równocześnie z zespołami kruszców Cu. Ciekłe węglowodory wypełniające inkluzje są efektem diagenety OM w warunkach okna ropnego (Dembicki, 2017). Węglowodory te były obecne w roztworach hydrotermalnych, z których powstały ekonomiczne koncentracje kruszców Cu-Ag.

Dojrzałość materii organicznej w próbkach łupku miedzionośnego pochodzącego z profilu litologicznego odpowiadającego facji redukcyjnej oceniono na podstawie pomiarów refleksyjności wityrnytu oraz analizy RockEval. Średnia refleksyjność wityrnytu w łupku smolącym wyniosła 0,59%, w łupku dolomitycznym – 0,55% oraz 0,51% (tab. 1). Wyniki T_{max} z analizy Rock-Eval to: 432–436°C dla łupku smolącego oraz 431–445°C dla łupku dolomitycznego (tab. 2). Uzupełniając te dane o wartości S1, S2 oraz wskaźnik wodorowy (HI) oraz tlenowy (OI), można stwierdzić, że materia organiczna jest reprezentowana głównie przez II typu kerogenu o wysokim wskaźniku wodorowym, co zostało przedstawione na zmodyfikowanym wykresie Van Krevelena (ryc. 6). Parametry (S1, S2, TOC, HI)

łupku miedzionośnego (tab. 2) wykazują cechy skały macierzystej gotowej do generowania węglowodorów. Natomiast wartości pomiarów refleksyjności wityrnytu (Ro) oraz T_{max} (tab. 1 i 2) świadczą o niedojrzałości materii organicznej w kontekście generacji węglowodorów, lokując badane próbki poza tak zwanym oknem ropnym (Dembicki, 2017).

Badania różnych form materii organicznej w próbkach łupku miedzionośnego z NE części kopalni Rudna, pochodzącego z dystalnych części (w stosunku do granicy facji Rote Fäule) okruszcowanej serii redukcyjnej, prowadzą do pozornie rozbieżnych interpretacji. Z jednej strony stopień dojrzałości rozproszonej OM w łupku jest niewystarczający do generacji ciekłych węglowodorów, co stoi w sprzeczności z obserwacjami petrograficznymi dokumentującymi obecność rozproszonych bituminów oraz obecności ciekłych węglowodorów w minerałach węglanowych krystalizujących równocześnie z zespołami minerałów kruszcowych. Obecność pierwotnych inkluzji fluidalnych wypełnionych ciekłymi węglowodorami (ryc. 4C, D) wskazuje na obecność ciekłych węglowodorów w roztworze hydrotermalnym odpowiedzialnym za powstanie okruszcowania Cu-Ag. Część ciekłych węglowodorów uwieczniona w przestrzeni porowej łupku miedzionośnego mogła być więc prekursorem do powstania stałych bituminów obserwowanych w badaniach petrograficznych OM (Sawłowicz, Speczyk, 1996; Nowak, 2003; Nowak i in., 2008).

Zdaniem autorów przejawy występowania węglowodorów ciekłych i gazowych napotykanne w łupku miedzionośnym z facji redukcyjnej mogą być pochodzenia wtór-



Ryc. 6. Zmodyfikowany diagram Van Krevelena próbek łupku miedzionośnego (Van Krevelen, 1950)

Fig. 6. Modified Van Krevelen diagram of Kupferschiefer samples (Van Krevelen, 1950)

nego. Zostały prawdopodobnie przyniesione wraz z roztworami hydrotermalnymi odpowiedzialnymi za mineralizację kruszcową, więc nie muszą pochodzić bezpośrednio z generowania węglowodorów w obrębie łupku miedzionośnego. Materia organiczna w badanym rejonie nie osiągnęła jeszcze tzw. okna ropnego, nie mogła być też źródłem ciekłych węglowodorów. Dostępne dane literaturowe (Nowak, 2003) wskazują, że przypuszczalnym źródłem tych węglowodorów mogą być karbońskie skały klastyczne występujące w podłożu monokliny przedsudeckiej. Drugim potencjalnym źródłem węglowodorów ciekłych mogą być bardziej termicznie przeobrażone utwory łupku miedzionośnego położone obecnie wokół granicy z utlenioną facją Rote Faule. Proksymalne w stosunku do tej granicy utwory łupku miedzionośnego, bogate w OM, mogły podlegać diagenecie nie tylko w wyniku termicznych przeobrażeń związanych ze wzrostem temperatury spowodowanym większym nadkładem skał lub zwiększeniem strumienia ciepłego (Karnkowski, 2000), ale również oddziaływaniem utlenionych roztworów o podwyższonej temperaturze, związanych z rozwojem facji Rote Fäule (Sawłowicz, Speczik, 1996; Speczik i in., 2005).

Podobną genezę mogą mieć węglowodory gazowe (Karnkowski, 2000; Dembicki, 2017). W świetle wykonanych badań OM oraz danych literaturowych (Speczik, Püt-

tmann, 1987; Püttmann i in., 1988; Speczik, 1994; Sawłowicz, Speczik, 1996; Nowak, 2003; Speczik i in., 2005; Nowak i in., 2008; Więclaw i in., 2007; Dembicki, 2017) gazowe węglowodory nie mogły być generowane z poziomu łupków miedzionośnych oraz bogatych w organikę skał węglanowych. Źródłem gazowych węglowodorów uwięzionych w utworach wapienia cechsztyńskiego są prawdopodobnie dolnkarbońskie skały klastyczne silnie zmienione termicznie, zaś ich lokalna akumulacja w utworach wapienia cechsztyńskiego jest związana z migracją roztworów hydrotermalnych odpowiedzialnych za powstanie ekonomicznej mineralizacji Cu-Ag.

Autorzy dziękują KGHM Polska Miedź S.A. za współpracę i pomoc w pracach terenowych, zaś Wydziałowi Geologii Uniwersytetu Warszawskiego oraz Państwowemu Instytutowi Geologicznemu – Państwowemu Instytutowi Badawczemu za możliwość wykonania badań instrumentalnych. Autorzy kierują również podziękowaniami dla dr. hab. Grzegorza J. Nowaka za wniesienie bardzo cennych uwag dotyczących petrografii materii organicznej. Projekt częściowo sfinansowano z projektu wewnętrznego PIG-PIB: 62.9012.2323.00.0.

LITERATURA

- BARLETT C.S., BURGESS H., DAMJANOVIĆ B., GOWANS R.M., LATTANZI C.R. 2013 – Raport techniczny dotyczący produkcji miedzi i srebra przez KGHM Polska Miedź S.A. w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym w południowo-zachodniej Polsce. Micon International Co. Limited.
- DEMBICKI H.JR. 2017 – Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production. Elsevier, Amsterdam.
- HARAŃCZYK C. 1972 – Mineralizacja kruszcowa dolno-cechsztyńskich osadów euksynicznych monokliny przedsudeckiej. Arch. Mineralog., 30: 13–171.
- ICCP, 1998 – The new vitrinite classification (ICCP system 1994). Fuel, 77: 349–358.
- ICCP, 2001 – The new inertinite classification (ICCP system 1994). Fuel, 80: 459–471.
- KACZMAREK W., DUDEK M., GOLDA K., WASILEWSKA-BŁASZCZYK M. 2017 – Charakterystyka stref bezzłożowych w centralnej części złoża rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. Zesz. Nauk. IGSMiE PAN, 100: 79–94.
- KACZMAREK W., WASILEWSKA-BŁASZCZYK M., DUDEK M. 2018 – Wpływ zmienności litologicznej skał złożowych na parametry jakościowe złoża rud miedzi LGOM. Biul. Państw. Instytut. Geol., 472: 105–119.
- KARNKOWSKI P. H. 2000 – Modelowanie procesów generacji węglowodorów w utworach cechsztyńskich basenu polskiego. Prz. Geol., 48: 443–447.
- KIJEWSKI P., LESZCZYŃSKI R. 2010 – Węgiel organiczny w rudach miedzi – znaczenie i problemy. Zesz. Nauk. IGSMiE PAN, 79: 131–146.
- KŁAPCIŃSKI J., PERYT T.M. 1996 – Budowa geologiczna monokliny przedsudeckiej. [W:] Piestrzyński A. i in. (red.), Monografia KGHM Polska Miedź S.A., 75–88.
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDŻON K. 2014 – Łupek miedzionośny legnicko-głogowskiego okręgu miedziowego. [W:] Dzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), Łupek miedzionośny, 7–12.
- KUCHA H. 1993 – Noble metals associated with organic matter, Kupferschiefer, Poland. Bitumens in Ore Deposits, 153–170.
- KUCHA H. 2007 – Mineralogy and geochemistry of Lubin-Sieroszewice orebody. State Geol. Inst. Bul., 423: 4–14.

- LABUS M., KIERAT M., MATYASIK I. i in. 2019 – Wykorzystanie skompilowanych badań termicznych w charakterystyce skał macierzystych na przykładzie warstw menilitowych. *Nafta-Gaz*, 2: 67–76.
- MAYER W., PIETRZYŃSKI A. 1985 – Ore minerals from lower zechstein sediments at Rudna Mine, For-Sudetic Monocline, SW Poland. *Pr. Mineralog.*, 75: 11–40.
- NOWAK G.J. 2003 – Petrologia Materii organicznej rozproszonej w późnopaleozoicznych skałach osadowych południowo-zachodniej Polski. *Czasopis. Nauk.-Tech. Górń. Rud Cuprum*, 4 (29): 28–172.
- NOWAK G.J., SPECZIK S., OSZCZEPALSKI S. 2008 – Refleksyjność materii wtrinitopodobnej jako wskaźnik dojrzałości termicznej cechsztyńskiego łupku miedzionośnego. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 429: 125–130.
- OSZCZEPALSKI S. 1999 – Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. *Mineral. Dep.*, 34: 599–613.
- OSZCZEPALSKI S., NOWAK G.J., BECHTEL A., ZÁK K. 2002 – Evidence of oxidation of the Kupferschiefer at Lubin-Sierszowice deposit: Implications for Cu-Ag and Au-Pt-Pd mineralization. *Geol. Quart.*, 46: 1–23.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A. 1987 – Palaeogeography and sedimentary model of the Kupferschiefer in Poland. *Lect. Notes Earth Sci.*, 10: 189–205.
- PAŹDZIORA J. 1996 – Polskie Zagłębia Miedziowe. *Cuprum*, 1.
- PICKEL W., KUS J., FLORES D., KALAITZIDIS S., CHRISTANIS C., CARDOTTE B.J., MISZ-KENNAN M., RODRIGUES S., HENTSCHEL A., HAMOR-VIDO M., CROSDALE P., WAGNER N., ICCP 2017 – Classification of liptinite (ICCP system 1994). *Internat. J. Coal Geol.*, 169: 40–61.
- PIETRZYŃSKI A. 1996 – Okruszcowanie. [W:] Pietrzyński A. i in. (red.), *Monografia KGHM Polska Miedź S.A.*, 200–237.
- PÜTTMANN W., HAGEMANN H.W., MERZ C., SPECZIK S. 1988 – Influence of organic material on mineralization processes in the Permian Kupferschiefer Formation, Poland. *Organic Geochem.*, 13: 357–363.
- RYDZEWSKI A., ŚLIWIŃSKI W. 2007 – Litologia skał złożowych. [W:] Pietrzyński A. i in. (red.), *Monografia KGHM Polska Miedź S.A.*, 111–115.
- SAWŁOWICZ Z. 1985 – Significance of metalloporphyrins for the metal accumulation in the copper-bearing shales from the Zechstein copper deposit, Poland. *Miner. Pol.*, 16: 35–42.
- SAWŁOWICZ Z., SPECZIK S. 1996 – Substancja organiczna i jej rola w procesach złożotwórczych. [W:] Pietrzyński A. i in. (red.), *Monografia KGHM Polska Miedź S.A.*, 252–258.
- SPECZIK S. 1994 – Kupferschiefer mineralization in the light of organic geochemistry and coal petrology studies. *Geol. Quart.*, 38: 639–650.
- SPECZIK S., OSZCZEPALSKI S., NOWAK G.J., GROTEK I. 2005 – Przeobrażenie materii organicznej w cechsztyńskim łupku miedzionośnym – wskaźniki procesów mineralizacyjnych. *Prz. Geol.*, 53: 342–342.
- SPECZIK S., PÜTTMANN W. 1987 – Origin of Kupferschiefer mineralization as suggested by coal petrology and organic geo-chemical studies. *Acta Geol. Pol.*, 37: 167–187.
- SUN Y., PÜTTMANN W., SPECZIK S. 1995 – Differences in the depositional environment of basal Zechstein in southwest Poland: implication for base metal mineralization. *Organic Geochem.*, 23: 819–835.
- ŚLIWIŃSKI W. 2000 – Rozwój mineralizacji miedziowej w utworach permu monokliny przedsudeckiej – uwarunkowania sedimentacyjno-diagenetyczne. *Acta Univer. Wratislav., Pr. Geol.-Mineralog.*, 68: 7–36.
- VAN KREVELEN D.W. 1950 – Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, 29: 269–284.
- WIĘCŁAW D., KOTARBA M. J., PIECZONKA J., PIETRZYŃSKI A., OSZCZEPALSKI S., MARYNOWSKI L. 2007 – Rozmieszczenie strefy redukcyjnej, przejściowej i utlenionej w łupku miedzionośnym na monoklinie przedsudeckiej na podstawie wskaźników materii organicznej. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 423: 125–138.
- ŻELAZNIEWICZ A., ALEKSANDROWSKI P., BUŁA Z., KARKOWSKI P.H., KONON A., ŚLĄCZKA A., ŻABA J., ŻYTKO K. 2011 – Regionalizacja tektoniczna Polski. *Komitet Nauk Geologicznych PAN, Wrocław*.

Praca wpłynęła do redakcji 3.04.2023 r.
Akceptowano do druku 20.04.2023 r.



Kopalnia Rudna, kontakt łupku miedzionośnego z utworami białego spągowca. Fot. K. Nejbort
Contact of Kupferschiefer with Weissliegendes, Rudna Mine. Photo by K. Nejbort