

## Energia aktywacji utworów warstw menilitowych i jej implikacje dla procesu generowania węglowodorów w Karpatach

### Activation energy of rocks of Menilite Beds and its implications for the hydrocarbon generation in the Carpathians

Karol Spunda, Tomasz Słoczyński

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** W artykule zaprezentowano procedurę obliczeń energii aktywacji kerogenu utworów warstw menilitowych oraz implikacje wynikające z jej zróżnicowania dla przebiegu procesu generowania węglowodorów w karpackim systemie naftowym. Powstawanie węglowodorów w skałach następuje w wyniku rozpadu złożonych związków organicznych (głównie związków węgla, wodoru i tlenu) budujących kerogen na cięższe i lżejsze węglowodory frakcji olejowej i gazowej. Proces jest reakcją termokatalityczną, której dynamika determinowana jest między innymi przez energię aktywacji kerogenu. Energia aktywacji jest jednym z podstawowych parametrów wejściowych implementowanych do numerycznych modeli systemów naftowych, dlatego jej oznaczenie jest bardzo istotne dla rzetelnego odtworzenia tego procesu, zachodzącego w naturalnych warunkach geologicznych i w skali czasu geologicznego. Obliczeń energii aktywacji dokonano na podstawie wyników oznaczeń parametrów kinetycznych reakcji krakingu kerogenu, który to kraking przeprowadzono w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych przy użyciu analizatora pirolitycznego Rock-Eval. Eksperyment polegał na nieizotermicznej pirolizie skał zawierających kerogen i rejestrowaniu szybkości reakcji (tempa generowania węglowodorów) w całym zakresie temperaturowym pirolizy. Energię aktywacji ( $E_a$ ) i stałą Arrheniusa ( $A$ ) obliczano z równania Arrheniusa, opisującego zależność stałych szybkości reakcji od temperatury. Do obliczeń wykorzystano model dyskretnej dystrybucji energii aktywacji ( $E_a$ ) ze stałą wartością stałej Arrheniusa ( $A$ ). Rozkład optymalizowano iteracyjnie metodą regresji liniowej i nieliniowej. Dla każdego z reagentów, o początkowej masie  $x_{0i}$ , obliczono dyskretną wartość energii aktywacji ( $E_{a_i}$ ). W tym przypadku  $i$ -ta reakcja równoległa odpowiadała wiązaniom chemicznym, które muszą zostać rozbite energią aktywacji ( $E_{a_i}$ ) w cząsteczkach kerogenu. Optymalizacji rozkładu energii aktywacji dokonano przy użyciu oprogramowania Kinetics2015.

**Słowa kluczowe:** energia aktywacji, stała Arrheniusa, stała szybkości reakcji, Rock-Eval, warstwy menilitowe.

**ABSTRACT:** The article presents the procedure for calculating the kerogen activation energy of rock of the Menilite Beds which are considered the main source rock of the Carpathian petroleum system. The formation of hydrocarbons in rocks occurs as a result of breakdown of complex organic compounds (mainly carbon, hydrogen and oxygen compounds) which build kerogen into heavier and lighter oil and gas hydrocarbons. This process is a thermocatalytic reaction, the dynamics of which is determined, inter alia, by the kerogen activation energy. The activation energy is one of the basic input parameters implemented into numerical models of petroleum systems. For this reason, the determination of the activation energy is very important for a reliable reconstruction of the hydrocarbon generation process in natural geological conditions and on the geological time scale. Activation energy calculations were made on the basis of the results of measurements of kinetic parameters of the kerogen cracking reaction, which (kerogen cracking) was carried out under controlled laboratory conditions using a Rock-Eval pyrolyser. The experiment consisted in non-isothermal pyrolysis of rocks containing kerogen and recording the rate of reaction (rate of hydrocarbon generation) over the entire temperature range of pyrolysis. The activation energy ( $E_a$ ) and pre-exponential factor ( $A$ ) were calculated using the Arrhenius equation describing the dependence of the reaction rate constants on the temperature. Discrete distribution of activation energies ( $E_a$ ) model with a constant value of the pre-exponential factor ( $A$ ) was used for the calculations. The energy distribution was optimized by iterative linear and non-linear regression. The discrete activation energy ( $E_{a_i}$ ) was calculated for each reactant with an initial mass  $x_{0i}$ . In this case, the “ $i$ -th” parallel reaction corresponds to chemical bonds that must be broken with an energy equal to  $E_{a_i}$  in the kerogen molecules. The activation energy distribution was optimized using the Kinetics2015 software.

**Key words:** activation energy, pre-exponential factor, reaction rate constant, Rock-Eval, Menilite Beds.

Autor do korespondencji: K. Spunda, e-mail: karol.spunda@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 11.01.2022 r. Zatwierdzono do druku: 09.05.2022 r.

## Wprowadzenie

Jednym z podstawowych problemów w ocenie potencjału naftowego basenu jest ilościowe oszacowanie procesu generacji węglowodorów, a także jego umiejscowienie w czasie geologicznym i przestrzeni górotworu. Modele numeryczne systemów naftowych odtwarzające ewolucję tektoniczno-strukturalną i termiczną obszarów poszukiwawczych oraz przebieg procesów generowania, migracji i akumulacji węglowodorów wymagają dostarczenia szerokiego zestawu danych geologicznych, termicznych i geochemicznych. Jednym z podstawowych parametrów wejściowych implementowanych do modelu symulacyjnego jest energia aktywacji kerogenu skał macierzystych, która determinuje szybkość krakingu kerogenu do węglowodorów w określonym reżimie termicznym. Jej integracja z modelem termicznym umożliwia rekonstrukcję przebiegu i efektywności generowania węglowodorów w czasie geologicznym oraz określenie jej relacji czasowych i przestrzennych z innymi istotnymi procesami determinującymi migrację i akumulację węglowodorów.

W wyniku podgrzewania następuje dekompozycja makrocząstek kerogenu do węglowodorów ciekłych i gazowych. Generowanie węglowodorów w naturalnych warunkach jest procesem bardzo powolnym i zależy głównie od tempa przyrostu temperatury skały macierzystej (pograżania i gradientu geotermicznego) oraz od rodzaju substancji organicznej wchodzącej w skład kerogenu (energii aktywacji).

Energia aktywacji kerogenu może być obliczona na podstawie pomiarów parametrów kinetycznych krakingu kerogenu przeprowadzonego w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych, w programowanych przyrostach temperatury.

Badania wykonano na ośmiu próbkach z utworów warstw menilitowych, które poddawano nieizotermicznej pirolizie w zakresie od 300°C do 650°C. W trakcie pirolizy rejestrowano stałe szybkości reakcji  $k$  (krakingu kerogenu) w całym zakresie temperaturowym pirolizy. Na podstawie ich wartości z równania Arrheniusa, opisującego zależność stałych szybkości reakcji od temperatury i energii aktywacji, obliczana jest energia aktywacji  $Ea$  i stała Arrheniusa  $A$ . Pomiarów wykonano przy użyciu analizatora Rock-Eval. Optymalizacji parametrów kinetycznych krakingu kerogenów skał macierzystych dokonano za pomocą programu Kinetics15.

Do badań wyselekcjonowano próbki, które zawierały odpowiednio wysokie wartości TOC, a jednocześnie charakteryzowały się niskim stopniem dojrzałości termicznej. Próbki zostały pobrane z naturalnych odsłoneń powierzchniowych warstw menilitowych różnych jednostek tektonicznych Karpat zewnętrznych – trzy z nich pochodziły z jednostki skolskiej, trzy z jednostki śląskiej, natomiast dwie pozostałe z jednostki dukielskiej.

## Kinetyka generowania węglowodorów – podstawy teoretyczne

Powstawanie węglowodorów w skałach następuje w wyniku rozpadu złożonych związków organicznych (głównie związków węgla, wodoru i tlenu) budujących kerogen na cięższe i lżejsze węglowodory frakcji olejowej i gazowej. Cięższe składniki ropopochodne są generalnie generowane najpierw, a następnie w wyższych temperaturach są rozbijane na lżejsze składniki (Tissot i Espitalié, 1975; Waples, 1980; Tissot i Welte, 1984). Na większych głębokościach wytwarzany jest termogeniczny gaz. Kraking kerogenu do węglowodorów jest reakcją chemiczną aktywowaną termicznie. W czasie przebiegu tego procesu, jak w każdej reakcji chemicznej, następuje zmiana ilości substratów (kerogenu) i produktów (węglowodorów). Szybkość tych zmian, którą można mierzyć w różny sposób (np. wielkością stężeń molowych lub wagowych), można wyrazić jako zmianę stężeń substratu lub produktu w czasie:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \quad (1)$$

gdzie:

$[S]$  – stężenie substratu,

$[P]$  – stężenie produktu.

Znak minus oznacza spadek stężenia substratu w czasie reakcji. W miarę upływu czasu szybkość reakcji maleje, co wynika z ubytku masy substratu.

Zależność szybkości reakcji od stężenia substratów opisują równania kinetyczne. W przypadku reakcji pierwszego rzędu (za jaką uznawana jest reakcja krakingu kerogenu) równanie kinetyczne ma postać:

$$v = k \cdot [S] \quad (2)$$

gdzie:

$k$  – stała szybkości reakcji,

$[S]$  – stężenie molowe substratu.

Stała szybkości reakcji  $k$  jest to współczynnik proporcjonalności w równaniu kinetycznym. Jego wartość jest charakterystyczna dla danej reakcji i zależy od temperatury. Wyznacza się ją doświadczalnie.

Ilościową zależność pomiędzy stałą szybkości reakcji  $k$  a temperaturą dla reakcji chemicznych opisuje równanie Arrheniusa:

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (3)$$

gdzie:

$k$  – stała szybkości reakcji, zależna od temperatury [ $s^{-1}$ ],

$A$  – stała (Arrheniusa) dla danej reakcji, zależna od rodzaju substratu (typu kerogenu) [ $s^{-1}$ ],

$e$  – liczba Eulera, podstawa logarytmu naturalnego,

$Ea$  – energia aktywacji [cal/mol],

$R$  – (uniwersalna) stała gazowa (1,987 [cal/mol·K]),  
 $T$  – temperatura bezwzględna [K].

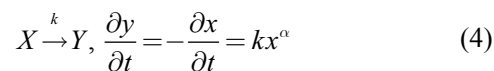
Stała szybkości reakcji  $k$  jest współczynnikiem wyrażanym w jednostkach zależnych od zewnętrznego rzędu reakcji chemicznej. Procesy generowania węglowodorów są reakcjami pierwszorzędowymi, dla których współczynnik  $k$  podawany jest w [s<sup>-1</sup>]. Wartość stałej  $A$  [s<sup>-1</sup>], zwanej też czynnikiem przedwykładniczym, zależy od typu materii organicznej. Stała ta wyraża częstotliwość, z jaką cząsteczki substratu będą przekształcone w cząsteczki produktu po osiągnięciu progu energii aktywacji  $Ea$ , która jest wymagana do zainicjowania reakcji (Glasstone et al., 1941; Benson, 1968).

### Metodyka obliczania energii aktywacji kerogenu

Wyznaczenie parametrów kinetycznych procesu krakingu kerogenu możliwe jest na podstawie pomiarów parametrów analizy pirolitycznej Rock-Eval. Piroliza jest prowadzona w szerokim zakresie temperatur: 300–650°C. W jej trakcie dokonuje się pomiarów stałych szybkości reakcji  $k$  w całym zakresie temperaturowym pirolizy, co daje możliwość wyznaczenia funkcji regresji opisującej zależność szybkości

generowania węglowodorów dwoma parametrami: energią aktywacji  $Ea$  i stałą Arrheniusa  $A$  (Tissot i Welte, 1984).

Po przekroczeniu temperatury progowej szybkość transformacji kerogenu ( $TR$ ) wykazuje silną zależność od temperatury (rysunek 1). Reakcja przebiega według schematu:



gdzie:

$\alpha$  – rząd reakcji (dla krakingu kerogenu = 1),

$k$  – stała szybkości reakcji,

$X$  – substrat,

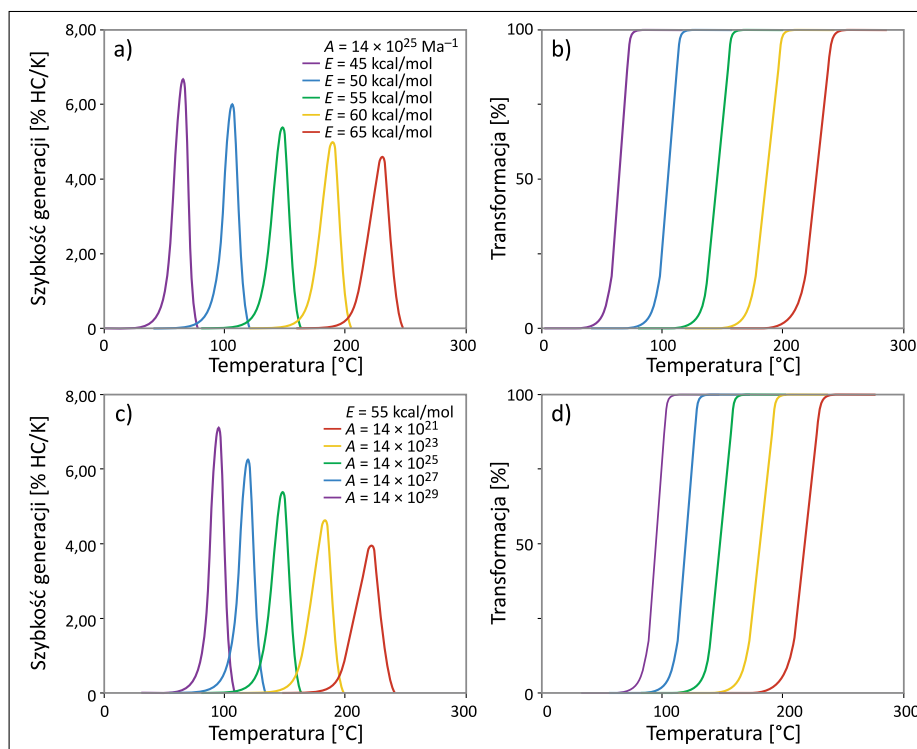
$Y$  – produkt,

$x$  – masa substratu wchodzącego do reakcji,

$y$  – masa produktu reakcji.

Na rysunku 1 zilustrowano zależność szybkości transformacji kerogenu od wartości  $A$  i  $Ea$  dla typowego w skali czasu geologicznego tempa ogrzewania 10 K/Ma. Zakłada się masę substratu  $x_0 = 1$  i  $x(t \rightarrow \infty) = 0$ , wtedy masa produktu  $y = 1 - x$ , czyli  $y = 1$ .

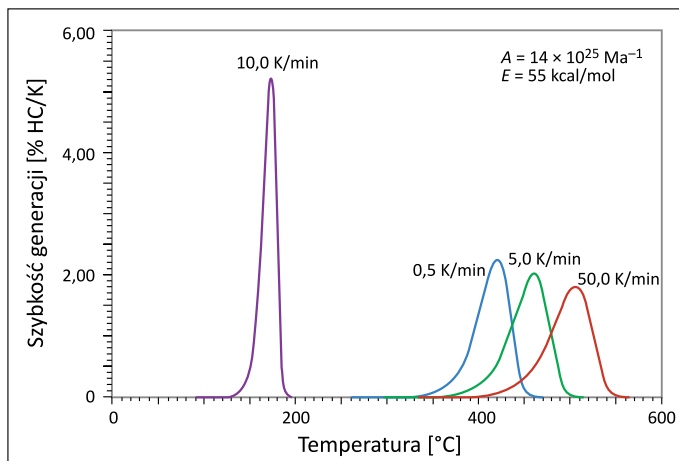
Współczynnik transformacji  $TR$  definiowany jest jako stosunek masy produktu do początkowej masy substratu:  $TR = y/x_0$ , dlatego może przyjmować wartości od 0 do 1 (od 0 do 100%, rysunki 1a, 1c).



**Rysunek 1.** Wpływ energii aktywacji i współczynnika częstotliwości na szybkość transformacji kerogenu ( $TR$ ) i współczynnik transformacji dla reakcji pierwszego rzędu typu Arrheniusa przy przyroście temperatury 10 K/Ma: (a) i (b) – stały współczynnik częstotliwości  $A$  i zmienna energia aktywacji  $Ea$ ; (c) i (d) – stała energia aktywacji  $Ea$  i zmienny współczynnik częstotliwości  $A$ , Ma – mln lat

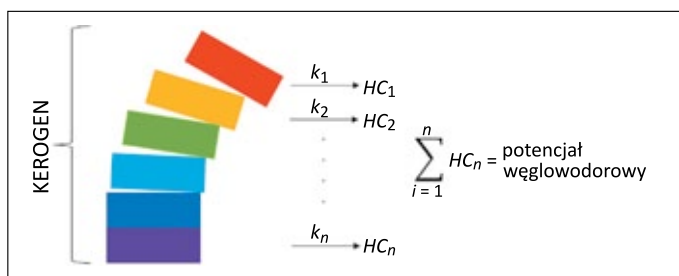
**Figure 1.** Influence of activation energy and frequency factor on transformation rate ( $TR$ ) and transformation ratio for first order Arrhenius type reactions with a heating rate of 10 K/Ma: (a) and (b) – fixed frequency ratio and variable activation energy; (c) and (d) – fixed activation energy and variable frequency factor, Ma – million years

Pomiary laboratoryjne wykonywane są przy znacznie większych szybkościach ogrzewania – od 0,1 K/min do kilkudziesięciu K/min, co daje transformację szczytową w znacznie wyższych temperaturach niż w naturze (rysunek 2).



**Rysunek 2.** Wpływ szybkości ogrzewania na reakcje pierwszego rzędu typu Arrheniusa. Pierwszy pik jest związany z szybkością geologicznego przyrostu temperatury 10 K/Ma, podczas gdy pozostałe trzy piki ilustrują laboratoryjne szybkości ogrzewania z 0,5 K/min, 5 K/min i 50 K/min

**Figure 2.** Influence of heating rate on first order Arrhenius type reactions. The first peak is related to geological heating rates 10 K/Ma, while the other three peaks are laboratory heating rates with 0.5 K/min, 5 K/min and 50 K/min



**Rysunek 3.** Schemat krakingu kerogenu jako równoległych reakcji pierwszego rzędu

**Figure 3.** Diagram of kerogen cracking as first-order parallel reactions

Kerogen nie jest substancją jednorodną, lecz składa się ze złożonych makrocząsteczek związków organicznych o szerokim zakresie sił wiązań chemicznych, których kraking prowadzi do powstawania produktu jednego typu. Dlatego kinetykę krakingu kerogenu można rozpatrywać jako równoległe reakcje szeregu reagentów (od  $i = 1$  do  $n$ ), o masach początkowych  $x_{0i}$  i o różnych stałych szybkości reakcji  $k_i$  (rysunek 3), opisanych równaniem (Burnham i Braun, 1985; Sweeney et al., 1987; Behar et al., 1997; Hantschel i Kauerauf, 2009; Burnham, 2017):

$$X_i \xrightarrow{k_i} Y, \quad \frac{\partial x_i}{\partial t} = -k_i x_i^\alpha, \quad \frac{\partial y}{\partial t} = \sum_{i=1}^n k_i x_i^\alpha \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{0i} = 1 \quad \text{ i } \quad \sum_{i=1}^n x_i = X \quad (6)$$

gdzie:

$\alpha$  – rząd reakcji (dla krakingu kerogenu = 1),

$x_i$  –  $i$ -ty reagent o masie początkowej  $x_{0i}$ ,

$k_i$  – stała szybkości  $i$ -tej reakcji,

$t$  – czas.

Zwykle do opisu kinetyki generowania węglowodorów stosuje się bilans masowy potencjału węglowodorowego  $HC$  wyrażony w mg HC/g TOC, który oznaczany jest na podstawie pirolizy Rock-Eval.

Wtedy:

$$\frac{\partial HC}{\partial t} = \sum_{i=1}^n k_i HC_i \quad (7)$$

### Optymalizacja rozkładów energii aktywacji

W literaturze światowej prezentowanych jest wiele modeli matematycznych opisujących kinetyki reakcji chemicznych. Generalnie do różnych typów reakcji przeznaczone są odpowiednie modele, których dobór zależy np. od rzędu reakcji (składu elementarnego cząsteczek produktów i substratów), warunków zewnętrznych (zakresu temperatur i ciśnień). Są to między innymi: model dla reakcji pierwszego rzędu, modele dla reakcji  $n$ -tego rzędu, model dyskretnej dystrybucji energii aktywacji, model rozkładu energii aktywacji Gaussa, model rozkładu energii aktywacji Weibulla. Znajdują one zastosowanie w analizie termicznej różnych reakcji chemicznych. Problemem kinetyki generowania węglowodorów zajmowało się wielu badaczy, którzy wyniki swoich prac prezentowali w licznych publikacjach (Espitalie et al., 1988; Burnham i Sweeney, 1989; Sweeney i Burnham, 1990; Ungerer et al., 1990; Tegelaar i Noble, 1994; Vandenbroucke et al., 1999; Burnham, 2017).

W opracowaniu do opisu kinetyki generowania węglowodorów autorzy wykorzystali model rozkładu dyskretnej energii aktywacji. Ma on swoje początki w badaniu węgla (Hanbaba, 1967; Juntgen i van Heek, 1975), a następnie został zastosowany przez Ungerera i Peleta (1987) w charakterystyce kinetyki skał macierzystych dla ropy naftowej i gazu. Wybór tego właśnie modelu podyktowany był dwoma względami:

- najlepiej opisuje kinetykę generowania węglowodorów;
- jest zaimplementowany w oprogramowaniu PetroMod, które jest głównym narzędziem wykorzystywanym w INiG – PIB do modelowań systemów naftowych.

Obliczeń energii aktywacji dokonano na podstawie wyników pirolizy Rock-Eval, którą przeprowadzono w zakresie temperatur 300–650°C. Próbkę poddawane były pirolizie trzykrotnie w trzech różnych programach przyrostu temperatury:

5°C, 15°C oraz 25°C na minutę. W trakcie pirolizy rejestrowano bezwzględne szybkości reakcji (krakingu kerogenu) (rysunek 4), które posłużyły do obliczeń stałych szybkości reakcji  $k$ , których wartości odpowiadają tangensowi kąta nachylenia krzywych obrazujących stopień transformacji kerogenu (rysunek 5).

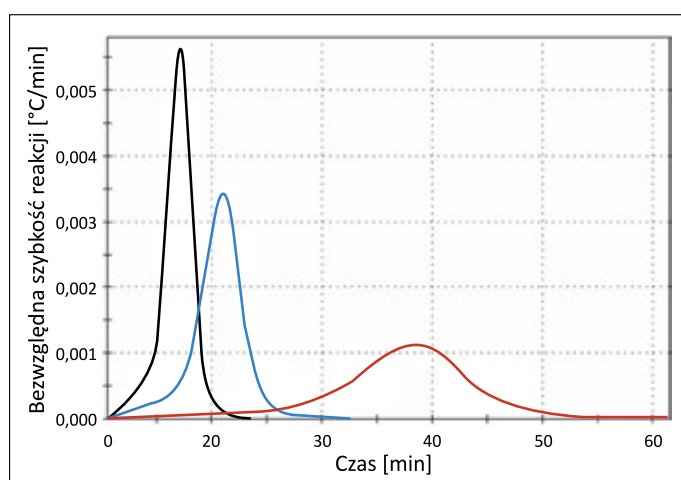
Po przekształceniu wzoru Arrheniusa:

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (8)$$

do postaci:

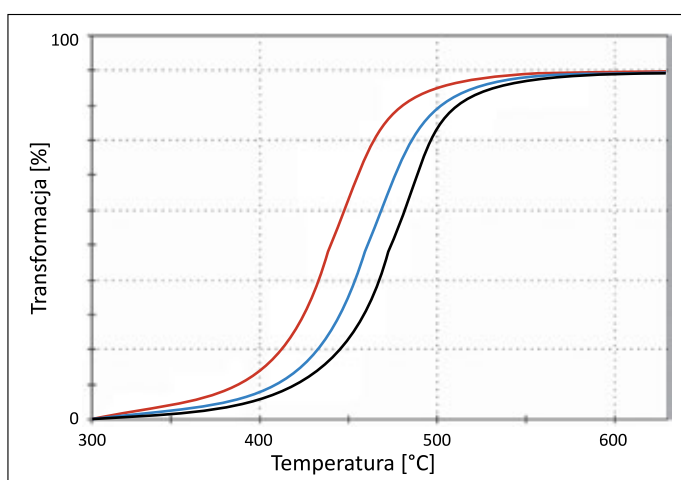
$$Ea = -RT \ln\left(\frac{k}{A}\right) \quad (9)$$

dokonano obliczeń rozkładu energii aktywacji.



**Rysunek 4.** Szybkość krakingu kerogenu w różnych programach temperaturowych: kolor czarny – 25°C/min, niebieski – 15°C/min, czerwony – 5°C/min

**Figure 4.** Kerogen cracking rate under different temperature programs: black line – 25°C/min, blue line – 15°C/min, red line – 5°C/min

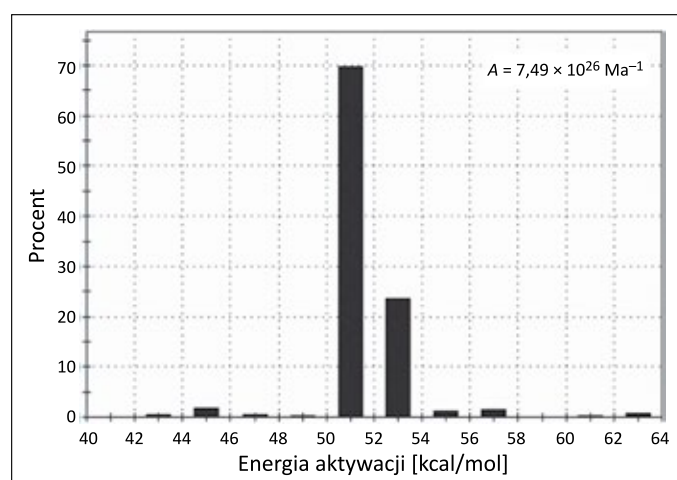


**Rysunek 5.** Zależność stopnia transformacji kerogenu od temperatury dla różnych szybkości podgrzewania: kolor czarny – 25°C/min, niebieski – 15°C/min, czerwony – 5°C/min

**Figure 5.** Dependence of the transformation ratio of kerogen on temperature for different heating rates: black line – 25°C/min, blue line – 15°C/min, red line – 5°C/min

W modelu kinetycznym stosowano jedną uniwersalną wartość współczynnika częstotliwości  $A$ , co skutkowało dyskretnym rozkładem energii aktywacji  $f(Ea_i)$ . Rozkład optymalizowano iteracyjnie metodą regresji liniowej i nieliniowej. Dla każdego z reagentów o początkowej masie  $x_{0i}$  obliczano dyskretną wartość energii aktywacji ( $Ea_i$ ). W tym przypadku  $i$ -ta reakcja równoległa odpowiada wiązaniom chemicznym cząsteczek kerogenu, które muszą zostać rozbite energią aktywacji  $Ea_i$  (rysunek 6).

Optymalizacji rozkładu energii aktywacji dokonano przy użyciu oprogramowania Kinetics2015.



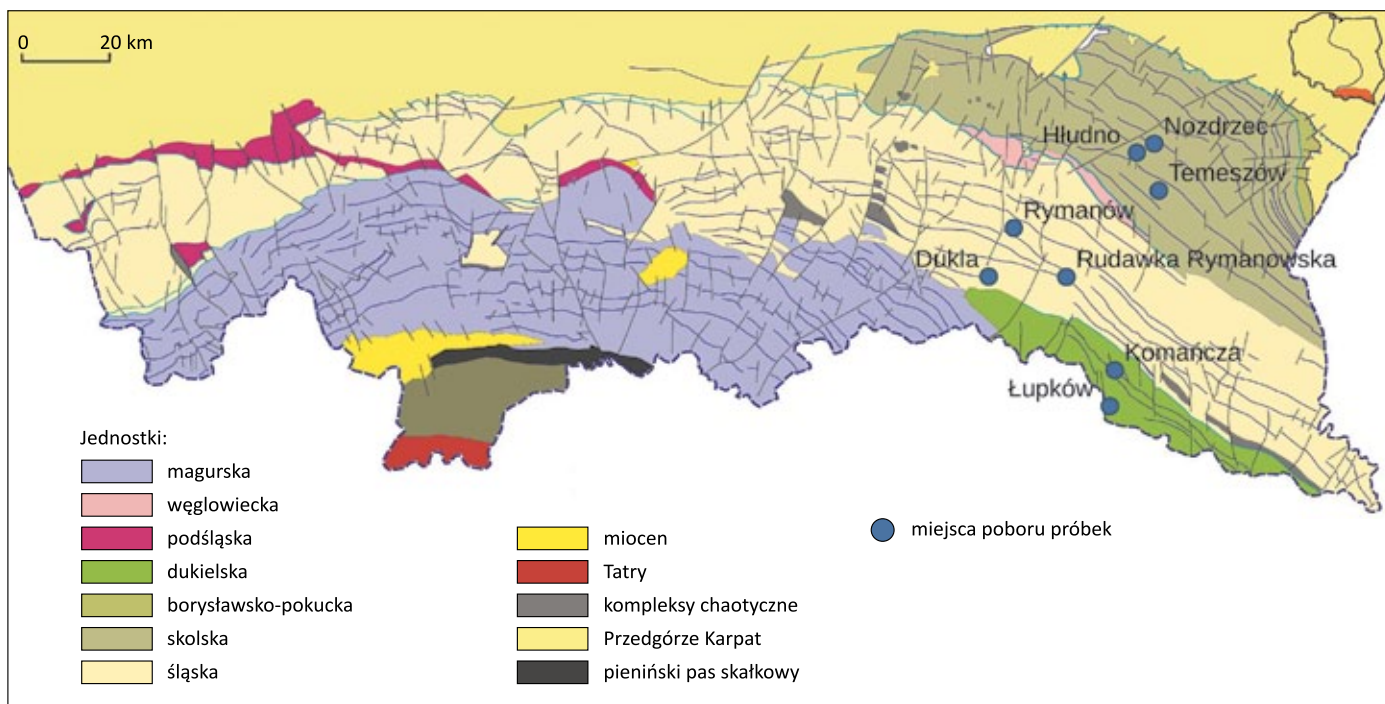
**Rysunek 6.** Model kinetyczny kerogenu typu II z dystrybucją energii aktywacji i wartością stałej Arrheniusa dla próbki z rejonu Dukli

**Figure 6.** Kinetic model of type II kerogen with activation energy distribution and pre-exponential factor value for the sample from the Dukla region

Obliczenia parametrów kinetycznych obciążone są niepewnością wynikającą z dwóch źródeł: jakości danych laboratoryjnych oraz jakości modelu kinetycznego (dopasowania danych obserwowanych do wartości oczekiwanej). Należy mieć na uwadze, że małe niepewności w laboratoryjnie pomierzonych parametrach kinetycznych mogą mieć duży wpływ na przewidywane szybkości reakcji w naturalnych warunkach w skali czasu geologicznego.

### Parametry geochemiczne badanych próbek

Rozkłady energii aktywacji  $f(Ea)$  kerogenu obliczono dla ośmiu próbek powierzchniowych potencjalnych skał macierzystych z warstw menilitowych reprezentujących różne jednostki tektoniczne Karpat zewnętrznych (rysunek 7). Są one, obok całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC) i wskaźnika wodorowego kerogenu ( $HI$ ), jednymi z głównych parametrów decydujących o wydajności i tempie przebiegu



**Rysunek 7.** Mapa polskich Karpat z lokalizacją badanych próbek (za: Jankowski i Probulski, 2011 – zmodyfikowana)

**Figure 7.** Map of the Polish Carpathians showing samples locations (after Jankowski & Probulski, 2011 – modified)

procesu generacji węglowodorów, zachodzącego w określonym reżimie termicznym.

Analizowane próbki charakteryzują się relatywnie niską dojrzałością termiczną. Niektóre z nich osiągają dojrzałość odpowiadającą początkowi procesu termokatalitycznego generowania węglowodorów. Zawierają one kerogen II typu (rysunek 8) o wartościach wskaźnika wodorowego wahających się w przedziale 241–608 mg HC/g TOC, co w powiązaniu z zawartościami TOC w przedziale od 3,31% do 9,19% świadczy o ich wysokim potencjale węglowodorowym, który dla większości próbek przekracza 30 mg HC/g TOC (tabela 1).

### Dyskusja wyników i podsumowanie

Energia aktywacji badanych próbek warstw menilitowych zawiera się w przedziale między 41 kcal/mol a 69 kcal/mol. Jej rozkłady w poszczególnych próbkach są zróżnicowane (tabela 2). Udziały procentowe frakcji kerogenu dla poszczególnych dyskretnych wartości energii aktywacji są różne. Maksyma udziałów przypadają na frakcje o wartościach energii aktywacji 51 kcal/mol i 53 kcal/mol. Dla maksimum odpowiadających energii 51 kcal/mol osiągają wartości od nieco ponad 36% w próbce Nozdrzec do prawie 70% w próbce Dukła, a dla

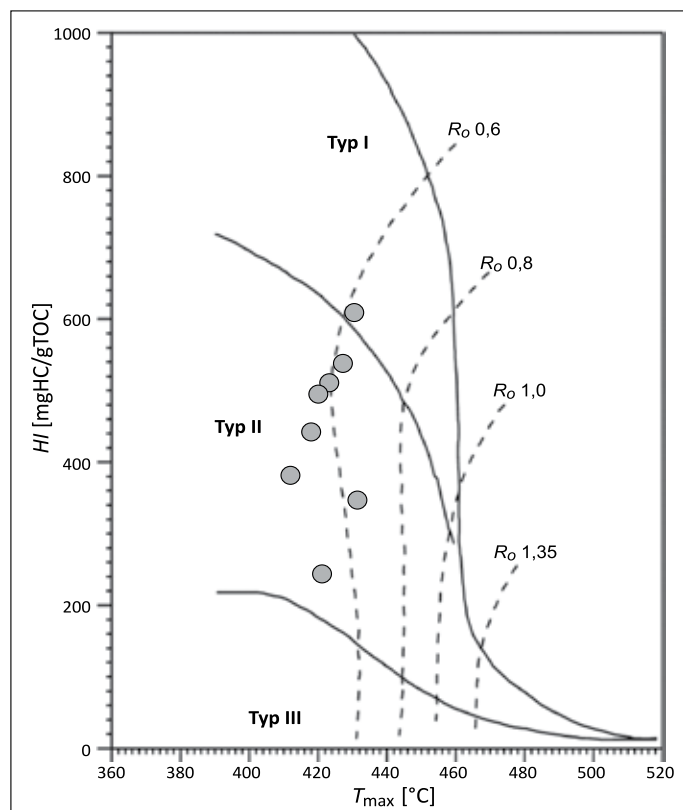
**Tabela 1.** Wyniki Rock-Eval analizowanych próbek

**Table 1.** Rock-Eval results of analyzed samples

Próbka	$S_1$	$S_2$	$T_{max}$	PC	RC	TOC	HI	OI	MINC
Hłudno	1,73	34,66	419	3,24	4,61	7,85	441	52	0,31
Nozdrzec	1,35	45,50	421	4,13	5,06	9,19	495	47	0,34
Temeszów	1,12	31,81	413	2,94	5,44	8,38	380	36	0,27
Rymanów	0,41	16,46	422	1,64	5,20	6,84	241	64	0,25
Rudawka Rymanowska	1,41	34,72	424	3,05	3,77	6,82	509	5	0,21
Dukła	0,99	17,70	428	1,58	1,72	3,31	536	8	0,37
Komańcza	0,40	44,66	431	3,88	3,47	7,34	608	27	0,25
Łupków	0,60	22,17	432	1,98	4,42	6,41	346	19	0,19

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

maksimów odpowiadających energii 53 kcal/mol – od nieco ponad 33% w próbce Temeszów do ponad 63% w próbce Komańcza (tabela 2). Zróżnicowanie rozkładów ma swoje odzwierciedlenie w przebiegu procesu generowania węglowodorów.



**Rysunek 8.** Klasyfikacja substancji organicznej według van Krevelena (1961) rozproszonej w badanych skałach macierzystych na podstawie parametrów pirolizy Rock-Eval ( $HI/T_{max}$ )

**Figure 8.** Classification of the organic substance according to van Krevelen (1961) dispersed in the analyzed source rocks based on Rock-Eval pyrolysis parameters ( $HI/T_{max}$ )

Symulacje stopnia transformacji kerogenu w warunkach odpowiadających reżimowi termicznemu, jakiemu poddawane były utwory warstw menilitowych, wykazały, że rozkład energii aktywacji ma wpływ na efektywność i czas procesów generacji węglowodorów. Testowanie różnych kinetyk w tych samych warunkach termicznych, dla tych samych zawartości TOC i dla tych samych wartości wskaźnika wodorowego  $HI$ , wykazało diametralne różnice w temperaturze inicjacji procesu i ilościach wygenerowanych węglowodorów. Symulacje przeprowadzono dla wszystkich badanych próbek, w dwóch wariantach przyrostu temperatur. W pierwszym przyjęto podgrzanie warstw menilitowych do temperatury 130°C, natomiast w drugim – do 150°C.

W pierwszym wariacie próbki osiągają stopień transformacji od 10% do 50% (rysunek 9), co w przypadku utworów warstw menilitowych powoduje znaczące różnice w ilości wygenerowanych węglowodorów. Wykazano, że z objętości 1 m<sup>3</sup> skały o początkowej zawartości TOC wynoszącej 5% i początkowej wartości wskaźnika wodorowego 500 mg HC/g TOC przy 50% transformacji skała macierzysta wygeneruje ponad 30 kg węglowodorów, co jest równoważne ponad 35 l ropy naftowej lub ponad 40 m<sup>3</sup> gazu. Dla próbek, w których transformacja osiągnęła 10%, ilości te będą odpowiednio pięciokrotnie mniejsze. Dysproporcje w ilości wygenerowanych węglowodorów są szczególnie widoczne w przypadku niższego reżimu termicznego. Wyższy reżim skutkuje wyższym stopniem transformacji (rysunek 10) i proporcjonalnym do niego wzrostem ilości wygenerowanych węglowodorów oraz zacieraniem się tych dysproporcji pomiędzy poszczególnymi próbkami.

W świetle uzyskanych wyników można stwierdzić, że znajomość energii aktywacji kerogenu skał macierzystych jest warunkiem niezbędnym ilościowego szacowania generacji węglowodorów, a także interwału czasowego, w którym ten

**Tabela 2.** Dystrybucja energii aktywacji i częstości reakcji ( $A$ ) dla analizowanych próbek

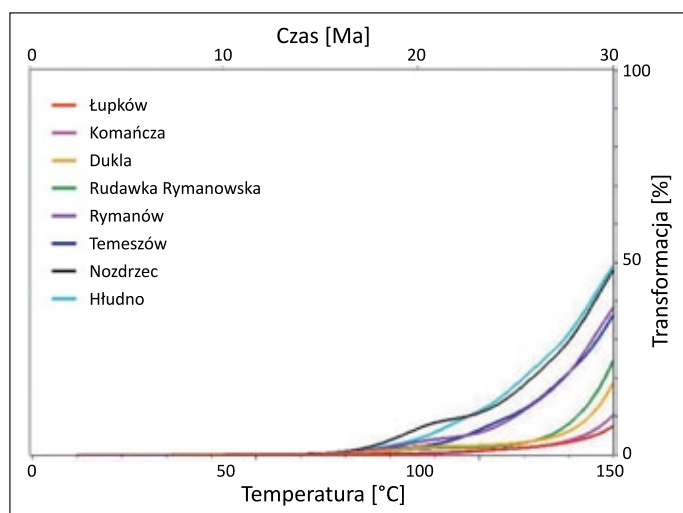
**Table 2.** Activation energy distribution and pre-exponential factor value for the analyzed samples

Próbka	Hłudno	Nozdrzec	Temeszów	Rymanów	Rudawka Rymanowska	Dukla	Komańcza	Łupków
$E_a$ / $A$	73,50E+25	57,63E+25	328,99E+25	65,79E+25	95,00E+25	74,89E+25	266,00E+25	271,60E+25
41	0,05	0,08	–	0,12	0,05	0,11	–	–
43	1,62	1,32	0,14	0,78	0,25	0,42	–	–
45	6,24	6,99	1,32	2,88	1,47	1,66	0,17	0,34
47	11,85	10,10	5,60	6,98	–	0,59	1,12	1,01
49	21,23	25,20	9,61	20,83	4,28	0,18	0,64	1,01
51	<b>40,84</b>	<b>36,08</b>	25,41	<b>39,59</b>	<b>66,15</b>	<b>69,67</b>	6,76	1,73
53	13,25	13,30	<b>33,12</b>	15,95	25,94	23,62	<b>63,19</b>	<b>58,39</b>
55	0,63	2,66	15,28	4,58	–	1,15	20,30	24,90
57	1,76	1,96	3,19	2,95	1,02	1,47	2,88	3,75
59	0,49	0,60	2,37	1,48	–	–	2,60	3,69

cd. Tabela 2/cont. Table 2

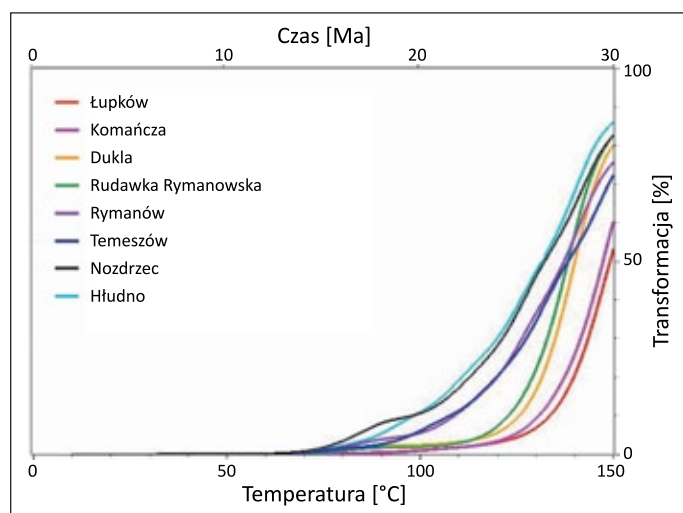
Próbka	Hłudno	Nozdrzec	Temeszów	Rymanów	Rudawka Rymanowska	Dukla	Komańcza	Łupków
$E_a$ / $A$	73,50E+25	57,63E+25	328,99E+25	65,79E+25	95,00E+25	74,89E+25	266,00E+25	271,60E+25
61	0,83	0,74	1,45	1,32	0,17	0,34	0,72	1,34
63	0,35	0,26	0,98	0,76	0,31	0,79	0,92	1,58
65	0,39	0,41	0,64	0,75	–	–	0,63	1,03
67	–	–	0,46	–	0,36	–	0,07	0,52
69	0,47	0,30	0,43	1,03	–	–	–	0,71
$\Sigma$	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

$E_a$  [kcal/mol];  $A$  [1/Ma]



**Rysunek 9.** Stopień transformacji kerogenu osiągnięty w czasie 30 Ma w wyniku podgrzania skał macierzystych do 130°C

**Figure 9.** Transformation ratio of kerogen achieved in 30 Ma as a result of heating the source rocks to 130°C



**Rysunek 10.** Stopień transformacji kerogenu osiągnięty w czasie 30 Ma w wyniku podgrzania skał macierzystych do 150°C

**Figure 10.** Transformation ratio of kerogen achieved in 30 Ma as a result of heating the source rocks to 150°C

proces przebiega (rysunki 9, 10). Określenie czasu trwania generacji i jej relacji czasowych z innymi procesami zachodzącymi w systemie naftowym ma znaczenie w kontekście oceny możliwości powstania i zachowania akumulacji węglowodorów (Sowizdział et al., 2020; Spunda, 2020; Spunda et al., 2021).

Opracowane modele pozwalają na odtworzenie ogólnej ilości wygenerowanych węglowodorów, bez podziału na ich frakcje. Konieczne wydaje się opracowanie modeli uwzględniających kinetyki wieloskładnikowe, które pozwolą na ilościowe oszacowanie poszczególnych produktów generacji węglowodorów, ale jest to zagadnienie bardziej skomplikowane i wymaga dodatkowych narzędzi analitycznych.

Każda skała macierzysta charakteryzuje się typowym dla siebie składem chemicznym substancji kerogenowej, od którego uzależniony jest nie tylko skład generowanych węglowodorów, ale również zakres temperaturowy oraz wydajność procesu generacyjnego. Z tego względu dostępne w literaturze

modele kinetyczne kerogenów, które zostały opracowane dla skał macierzystych z różnych basenów naftowych świata, nie mogą być adaptowane dla wszystkich skał macierzystych. Rzetelne odtworzenie procesów generacji wymaga obliczeń energii aktywacji kerogenu wszystkich skał macierzystych występujących na analizowanym obszarze.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Opracowanie modeli kinetycznych dla wybranych skał macierzystych i ich implementacja do modelu systemu naftowego*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0065/SG/2021, nr archiwalny: DK-4100/0053/2021.

**Literatura**

Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Espitalie J., 1997. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry*, 26(5–6): 321–339. DOI: 10.1016/S0146-6380(97)00014-4.  
 Benson S.W., 1968. *Thermodynamical Kinetics*. Wiley and Sons, London and New York.



- Burnham A.K., 2017. Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels. How to Model Maturation and Pyrolysis. *Springer International Publishing*. DOI: 10.1007/978-3-319-49634-4.
- Burnham A.K., Braun R.L., 1985. General kinetic model of oil shale pyrolysis. *In Situ*, 9: 1–23.
- Burnham A.K., Sweeney J.J., 1989. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 2649–2657. DOI: 10.1016/0016-7037(89)90136-1.
- Espitalie J., Ungerer P., Irwin I., Marquis F., 1988. Primary cracking of kerogens. Experimenting and modelling C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>–C<sub>15</sub> and C<sub>15+</sub>. *Organic Geochemistry*, 13(4–6): 893–899. DOI: 10.1016/0146-6380(88)90243-4.
- Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H., 1941. The theory of rate processes. *McGraw-Hill*.
- Hanbaba P., 1967. Reaktionskinetische untersuchungen zur kohlenwasserstoffbildung aus stienkohlen bei niedrigen aufheizgeschwindigkeiten (0.001 bis 1 grd/min). *PhD thesis, Tech. Hochschule Aachen, Germany*.
- Hantschel T., Kauerauf A.I., 2009. Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling. *Springer*. DOI: 10.1007/978-3-540-72318-9.
- Jankowski L., Probulski J., 2011. Rozwój tektoniczno-basenowy Karpat zewnętrznych na przykładzie budowy geologicznej złóż Grabownica, Strachocina i Łodyna oraz ich otoczenia. *Geologia*, 37: 555–583.
- Juntgen H., van Heek K.H., 1975. Gas release from coal as a function of rate of heating. *Fuel*, 48: 103–117.
- Sowizdzał K., Słoczyński T., Sowizdzał A., Papiernik B., Machowski G., 2020. Miocene Biogas Generation System in the Carpathian Foredeep (SE Poland): A Basin Modeling Study to Assess the Potential of Unconventional Mudstone Reservoirs. *Energies*, 13(7), 18386. DOI: 10.3390/en13071838.
- Spunda K., 2020. Modelowanie 1D procesów generowania węglowodorów z warstw istebniańskich w profilu odwiertu nawiercającego utwory jednostki śląskiej. *Nafta-Gaz*, 76(2): 67–75. DOI: 10.18668/NG.2020.02.01.
- Spunda K., Słoczyński T., Sowizdzał K., 2021. Ocena wpływu nasuwającego się górotworu karpackiego na przebieg procesów naftowych w utworach jego podłoża w rejonie Rzeszowa. *Nafta-Gaz*, 77(6): 351–365. DOI: 10.18668/NG.2021.06.01.
- Sweeney J.J., Burnham A.K., 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bulletin*, 74: 1559–1570.
- Sweeney J.J., Burnham A.K., Braun R.L., 1987. A model of hydrocarbon generation from Type I kerogen: application to Uinta Basin, Utah. *AAPG Bulletin*, 71: 967–985.
- Tegelaar E.W., Noble R.A., 1994. Kinetics of hydrocarbon generation as a function of the molecular structure of kerogen as revealed by pyrolysis-gas chromatography. *Organic Geochemistry*, 22(3–5): 543–574. DOI: 10.1016/0146-6380(94)90125-2.
- Tissot B., Espitalié J., 1975. L'evolution thermique de la matière organique des sédiments : applications d'une simulation mathématique. Potentiel pétrolier des bassins sédimentaires de reconstitution de l'histoire thermique des sédiments. *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 30: 743–778. DOI: 10.2516/ogst:1975026.
- Tissot B.P., Welte D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Second edition. *Springer-Verlag, Berlin*. DOI: 10.1007/978-3-642-87813-8.
- Ungerer P., Burrus J., Doligez B., Chenet P.Y., Bessis F., 1990. Basin evaluation by integrated two-dimensional modeling of heat transfer, fluid flow, hydrocarbon generation and migration. *AAPG Bulletin*, 74: 309–335.
- Ungerer P., Pelet R., 1987. Extrapolation of kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature*, 327: 52–54. DOI: 10.1038/327052a0.
- Van Krevelen D.W., 1961. Coal. Typology–Chemistry–Physics–Constitution. *Elsevier, Amsterdam*.
- Vandenbroucke M., Behar F., Rudkiewicz L.J., 1999. Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from high pressure, high temperature Elgin Field (UK, North Sea). *Organic Geochemistry*, 30: 1105–1125.
- Waples D.W., 1980. Time and temperature in petroleum formation: application of Lopatin's method to petroleum exploration. *AAPG Bulletin*, 64: 916–926.



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



Mgr inż. Tomasz SŁOCZYŃSKI  
Główny specjalista inżynierjno-techniczny  
w Zakładzie Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: tomasz.sloczynski@inig.pl