

Wojciech Bieleń, Irena Matyasik

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Biomarkery, T_{\max} oraz refleksyjność witrinitu jako wskaźniki dojrzałości termicznej materii organicznej w skałach osadowych – korelacje i zakres stosowalności

Niniejsza praca przedstawia zależności między różnymi wskaźnikami określającymi stopień dojrzałości termicznej materii organicznej. W badaniach wykorzystano pomiar refleksyjności witrinitu (R_o), pomiar T_{\max} z analizy Rock-Eval, molekularne wskaźniki dojrzałości otrzymane z analizy GC-MS frakcji nasyconej i aromatycznej ekstrahowanej substancji organicznej. Wzięto pod uwagę próbki zawierające witrinit, a także takie, które w składzie (głównie próbki dolnopaleozoiczne) zawierały macerały witrinitopodobne lub bituminit. Wykonano analizę korelacyjną między wskaźnikami stopnia dojrzałości dla próbek fliszu karpackiego oraz próbek reprezentujących utwory syluru i ordowiku oraz kambriu górnego. Wyniki tych badań przedstawiono w postaci diagramów korelacyjnych oraz tabel korelacyjnych z obliczonymi współczynnikami korelacji.

Słowa kluczowe: dojrzałość termiczna, materia organiczna, refleksyjność witrinitu, biomarkery.

Biomarkers, T_{\max} and vitrinite reflectance as organic matter thermal maturity indices in sedimentary rocks – correlations and scope of applicability

This study was aimed to determine the relationship between the various thermal indices determining the degree of organic matter maturity. In the correlation studies, vitrinite reflectance R_o , T_{\max} parameter from Rock-Eval analysis and indicators calculated obtained from the from the GCMS analysis data of aromatic and saturated fractions were used. For these studies samples containing macerals of vitrinite as well as samples containing vitrinite-like macerals in their composition were taken into account. An analysis of the relationship between indicators of the degree of maturity for samples representing: flysch Carpathian and for Silurian, Ordovician and Cambrian rocks was done. The results of these studies are presented in the form of correlation diagrams and tables with calculated correlation coefficients.

Key words: thermal maturity, organic matter, vitrinite reflectance, biomarkers.

Dojrzałość termiczna

Bardzo istotną kwestią w poszukiwaniach węglowodorów jest określenie stopnia dojrzałości termicznej materii organicznej, ponieważ podczas wzrostu przeobrażenia następuje jednocześnie ubytek zawartości TOC w skałach macierzystych, wynikający z przekonwertowania wyjściowej materii organicznej w ropę naftową i gaz ziemny. Fakt ten powinien być uwzględniany w ocenie potencjału generacyjnego.

Z wielu metod bezpośrednich określania stopnia dojrzałości termicznej (rysunek 1) najczęściej stosowanymi są: analiza Rock-Eval (chemiczna miara dojrzałości termicznej) oraz analiza mikroskopowa z wykonaniem pomiaru średniej zdolności odbicia światła macerałów witrinitu (refleksyjność R_o).

Analiza stopnia dojrzałości termicznej określana przez pomiar zdolności odbicia światła witrinitu jest powszechnie stosowaną metodą w celach rekonstrukcji ewolucji basenów naftowych. Wskaźnik ten w korelacji z innymi wskaźnikami stopnia dojrzałości termicznej pozwala ustalić granice między kolejnymi etapami dojrzałości termicznej substancji źródłowej organicznej materii osadowej [17].

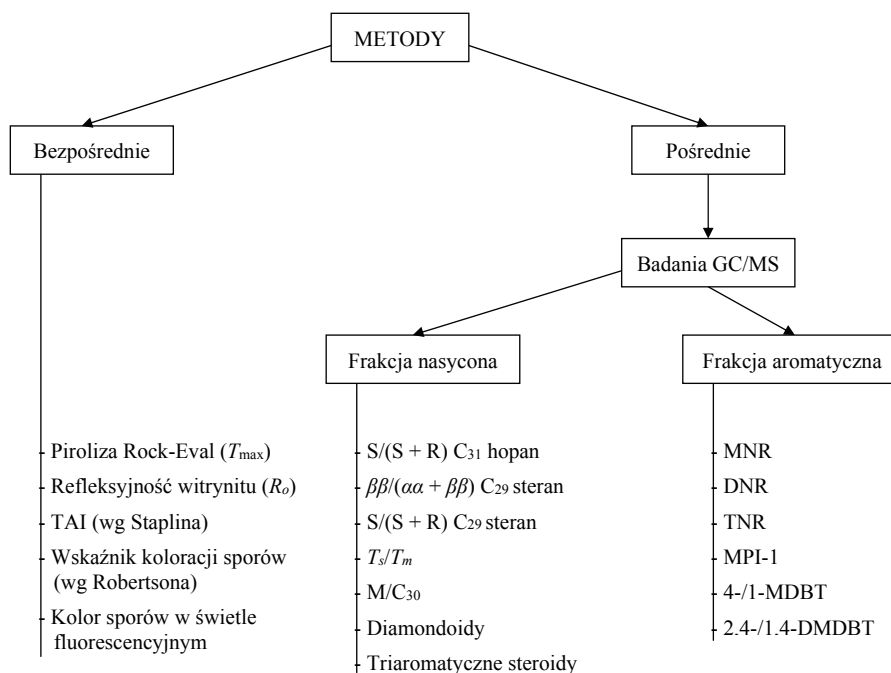
Przy określaniu T_{\max} podczas pirolizy metodą Rock-Eval należy wziąć pod uwagę fakt, że parametr ten zależy jest od chemizmu generatywnego węgla organicznego GOC (*generative organic carbon*), ponieważ różne typy kerogenu ulegają dekompozycji z różną szybkością przy tym samym reżimie ter-

micznym. I tak np. I typ kerogenu w porównaniu z II typem-S (bogaty w siarkę) rozkłada się w wyższym stresie termicznym. Zatem przy wartości T_{max} wynoszącej 440°C I typ kerogenu mógłby przekonwertować jedynie w 10%, podczas gdy typ II-S mógłby ulec konwersji w 70%. Inne problemy dotyczą obecności dużych ilości ropy, bituminów lub też płuczki olejowej zawartej w próbce skały, które mogą powodować zaniżenie wartości T_{max} . Przy bardzo wysokiej dojrzałości termicznej pomiar T_{max} staje się także problematyczny wskutek braku dostatecznej ilości generatywnego węgla organicznego, na którym T_{max} jest mierzone (tj. na szczycie pików S_2 w analizie Rock-Eval). Jeśli pik S_2 jest mały, to T_{max} praktycznie staje się przypadkową liczbą z zakresu 300÷600°C.

Pomiar refleksyjności wityrnytu wymaga obecności sfozylizowanej matrycy zdrewniałych roślin. Morska skała macierzysta prawdopodobnie posiada niewiele lub nie zawiera

ra wcale macierzystej matrycy zdrewniałych roślin wskutek depozycji w głębokiej toni morskiej. Również występowanie cząstek wityrnytu wykazuje geologiczne ograniczenia wiekowe. Utwory sylurskie i starsze zostały zdeponowane przed pojawieniem się roślin lądowych, dlatego macierzysta matryca zdrewniałych roślin w tych osadach nie występuje. Tak więc oszacowanie dojrzałości termicznej staje się trudne przy zastosowaniu tych technik, dlatego należy wykorzystać dodatkowe techniki, obejmujące wskaźnik transformacji kerogenu, skład molekularny gazu, izotopy węgla czy skład biomarkerów [2].

W badaniach pośrednich dojrzałość termiczna określana jest poprzez wartości wskaźników wyrażających stosunki izomerów związków podlegających przemianom termicznym. W prezentowanej pracy wykorzystano kilka grup związków obecnych we frakcji nasyconej, jak i aromatycznej



Rys. 1. Metody bezpośrednie i pośrednie określania stopnia dojrzałości termicznej substancji organicznej

Metodyka badań

Ekstrakcja bituminów (ESO) – ekstrakcję skał prowadzono w aparatach Soxhleta

Rozdział grupowy (SARA) – przeprowadzono rozdział na frakcje: nasyconą, aromatyczną, asfalteny i żywice. Rozdział grupowy ekstraktu bitumicznego wykonano w kolumnach chromatografii cieczowej.

Analiza GC/MS frakcji aromatycznej i nasyconej

Analizę specyficznych biomarkerów frakcji aromatycznej oraz nasyconej przeprowadzono techniką chromatografii gazowej (GC) sprzężonej ze spektrometrią masową (MS), wyko-

rzystując pułapkę jonową POLARIS Q wyposażoną w kolumnę RTX-5 MS (30 m × 0,25 mm, grubość filmu – 0,25 μm) i hel jako gaz nośny.

Stosowano poniższy program temperaturowy:

- temperatura początkowa – 60°C (izoterma – 1 min),
- narost temperatury 4°C/min do 310°C,
- izoterma w temperaturze 310°C przez 15 min.

Każdorazowo dozowano 1 μl próbki rozpuszczonej w n-heksanie.

Spektrogramy masowe frakcji aromatycznej i nasyconej analizowanych próbek otrzymane w trybie pełnego skanowania (TIC) oraz w trybie wybranych jonów fragmentacyjnych (SIM)

poddawano obróbce komputerowej, wybierając do identyfikacji spektrogramy masowe konkretnych grup biomarkerów: hopany ($m/z = 191$), sterany ($m/z = 217$), związki naftaleno-

we ($m/z = 142$, $m/z = 156$, $m/z = 170$), związki fenantrenowe (fenantren i jego metylowe pochodne, $m/z = 178$, $m/z = 192$), związki siarkowe (metylodibenzotiofenu, $m/z = 198$).

Stosowane wskaźniki dojrzałości termicznej w analizie korelacyjnej

W badaniach wykorzystano próbki ekstraktów bitumicznych pochodzących z warstw menilitowych oligocenu oraz z paleozoiku (sylur, ordowik, kambry górny).

Próbki powierzchniowe Karpat Wschodnich

W próbkach ekstraktów bitumicznych pochodzących z menilitów stwierdzono obecność i zidentyfikowano związki z grupy hopanów ($m/z = 191$), steranów ($m/z = 217$) we frakcji nasyconej, a także naftalenu z jego pochodnymi ($m/z = 128$, $m/z = 142$, $m/z = 156$, $m/z = 170$) i fenantrenu z jego pochodnymi ($m/z = 178$, $m/z = 192$) we frakcji aromatycznej. Nie stwierdzono obecności związków siarkowych (metylodibenzotiofenu, $m/z = 198$) we frakcji aromatycznej.

W tablicach 1 i 2 przedstawiono wartości T_{\max} z badań Rock-Eval, obliczoną wartość R_o na podstawie wzoru wykorzystującego parametr T_{\max} ($R_{\text{cal}(T_{\max})}$) [7, 13] oraz wartości wskaźników obliczonych na podstawie badań GC-MS frakcji nasyconej z grupy hopanów i steranów.

Wartości T_{\max} dla analizowanych próbek są w zakresie 423–459°C, z dominującymi wartościami w zakresie 445–450°C, co odpowiada poziomowi dojrzałości termicznej równoważnemu głównej fazie okna ropnego [11, 12].

Wartości wskaźnika T_s/T_m znajdują się w zakresie od 1,69 do 5,60. Na wartości tego wskaźnika mogą mieć wpływ: typ skały macierzystej oraz warunki środowiska sedymentacji [5], dlatego powinien być on rozpatrywany łącznie z innymi wskaźnikami, aby ocena stopnia dojrzałości termicznej była wiarygodna.

Wartości wskaźników homohopanowych wynoszą: $C_{31} S/(S + R)$ – od 0,51 do 0,59; $C_{32} S/(S + R)$ – od 0,53 do 0,66. Skład homohopanów od C_{31} do C_{34} pokazuje nieznaczną dominację izomeru (epimeru) 22S nad izomerem (epimerem) 22R. Ta obserwacja wskazuje na etap okna ropnego dla badanych próbek [1, 8].

Wartości wskaźnika $M/C_{30\text{hopan}}$ wahają się w zakresie od 0,09 do 0,15. Zasadniczo wskaźnik ten maleje wraz ze wzro-

Tablica 1. Wskaźniki oparte na analizie Rock-Eval i GC-MS frakcji nasyconej dla próbek warstw menilitowych i grybowski

Kod INiG – PIB	Litostratygrafia	TOC [%]	T_{\max} [°C]	$R_{\text{cal}(T_{\max})}$	T_s/T_m	$C_{31} S/(S + R)$	$C_{32} S/(S + R)$	M/C_{30}
16633c	Warstwy grybowskie, czarne margle z martwą ropą	1,41	446	0,87	n.o.	n.o.	0,57	0,15
16354	Warstwy grybowskie, czarne margle	4,98	450	0,94	4,24	n.o.	0,55	0,11
16356	Warstwy grybowskie, czarne margle	3,73	451	0,94	5,60	0,58	0,66	0,10
16357	Łupki menilitowe	4,11	453	0,99	2,59	0,54	0,55	0,14
16358	Warstwy grybowskie, mułowce	7,76	454	1,01	4,01	n.o.	0,53	0,09
16360	Warstwy grybowskie, mułowce	4,91	447	0,89	4,31	0,56	0,53	n.o.
16361	Łupki menilitowe	1,93	446	0,87	3,28	n.o.	0,54	0,15
16362	Łupki menilitowe	6,82	447	0,89	2,72	0,57	0,53	0,14
16369	Rogowce	3,12	446	0,86	1,69	0,54	0,57	0,10
16370	Warstwy menilitowe, mułowce	2,38	446	0,86	1,71	0,59	0,56	0,11
16373	Warstwy menilitowe, margle	4,28	451	0,96	1,95	0,58	0,55	0,11
16374	Warstwy menilitowe, margle	2,00	452	0,97	2,59	0,53	0,52	0,14
16375	Warstwy menilitowe, mułowce	1,12	448	0,90	2,25	n.o.	0,56	0,11
16377	Warstwy menilitowe, margle	5,48	459	1,10	n.o.	n.o.	n.o.	0,15
16636	Warstwy grybowskie, seria rogowcowa	4,19	445	0,85	2,31	0,54	0,54	n.o.
16639	Margle	1,60	450	0,94	4,96	0,51	0,66	n.o.

n.o. – brak związków z danej grupy lub śladowe ilości

Legenda: TOC [%] – ogólna zawartość węgla organicznego; T_{\max} – bezpośredni pomiar z pirolizy Rock-Eval; $R_{\text{cal}(T_{\max})}$ – obliczona teoretyczna wartość R_o według wzoru $R_{\text{cal}(T_{\max})} = 0,018 \times T_{\max} - 7,16$ [7, 13]; T_s/T_m – stosunek zawartości 22,29,30-trisnorhopanu-II (T_s) i 22,29,30-trisnorhopanu (T_m); $C_{31} S/(S + R)$ i $C_{32} S/(S + R)$ – wskaźniki homohopanowe; M/C_{30} – stosunek moretanu i homohopanu C_{30}

Tablica 2. Wskaźniki z grupy steranów oparte na analizie GC-MS frakcji nasyconej dla próbek warstw menilitowych i grybowskich ze wschodniej części Karpat polskich

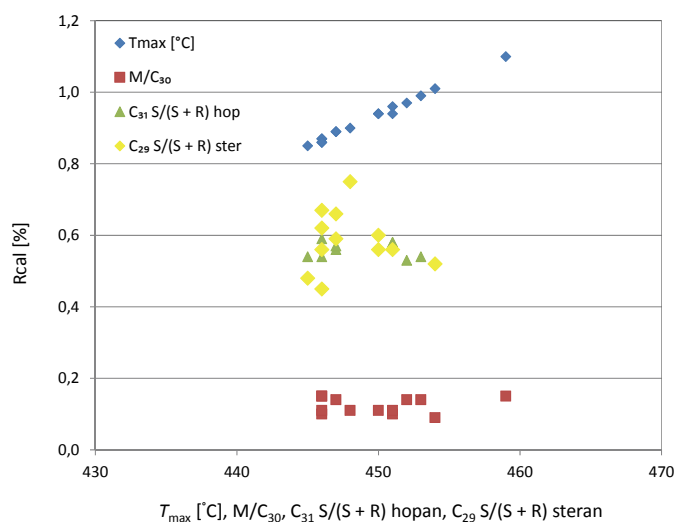
Kod INIG-PIB	Litostratygrafia	$R_{cal(T_{max})}$	$S/(S + R)$ $C_{29} \alpha \text{ster}$	$\beta\beta/(aa + \beta\beta)$ $C_{29} \text{ster}$
16633c	Warstwy grybowskie, czarne margle z martwą ropą	0,87	0,42	0,62
16354	Warstwy grybowskie, czarne margle	0,94	0,38	0,56
16356	Warstwy grybowskie, czarne margle	0,94	0,50	0,56
16357	Łupki menilitowe	0,99	n.o.	n.o.
16358	Warstwy grybowskie, mułowce	1,01	0,48	0,52
16360	Warstwy grybowskie, mułowce	0,89	0,54	0,66
16361	Łupki menilitowe	0,87	0,52	0,67
16362	Łupki menilitowe	0,89	0,57	0,59
16369	Rogowce	0,86	0,60	0,56
16370	Warstwy menilitowe, mułowce	0,86	0,52	0,45
16373	Warstwy menilitowe, margle	0,96	n.o.	n.o.
16374	Warstwy menilitowe, margle	0,97	n.o.	n.o.
16375	Warstwy menilitowe, mułowce	0,90	0,49	0,75
16377	Warstwy menilitowe, margle	1,10	n.o.	n.o.
16636	Warstwy grybowskie, seria rogowcowa	0,85	0,62	0,48
16639	Margle	0,94	0,60	0,60

stem stopnia dojrzałości termicznej od wartości 0,8 do 0,15 w niedojrzałych bituminach i do 0,05 w ropach naftowych.

Wartości wskaźników opartych na steranach znajdują się w zakresie: $C_{29} S/(S + R)$ steran – od 0,48 (2 wyjątki o niższej wartości) do 0,62, a $C_{29} \beta\beta/(aa + \beta\beta)$ steran – od 0,45 do 0,75 (tablica 2 i rysunek 4). Co do wyciągania jednoznacznych wniosków ze wskaźników steranowych należy być ostrożnym, ponieważ na wartości tych wskaźników wpływ mają organofacje [1].

Na poniższym diagramie (rysunek 2) zebrano wszystkie pomierzone i obliczone wskaźniki dojrzałości termicznej dla badanych próbek powierzchniowych w celu określenia współzależności pomiędzy poszczególnymi parametrami odzwierciedlającymi przemiany termiczne. Najmniejszą zmienność stwierdzono dla wskaźników liczonych na podstawie składu hopenów (M/C_{30} , $C_{31} S/(S + R)$ homohopan), natomiast największą dla wskaźnika $C_{29} S/(S + R)$ steran (rysunek 2). Porównując zakresy zmienności wskaźnika steranowego i pomierzonego T_{max} można stwierdzić, że w tym przedziale dojrzałości, odpowiadającej fazie okna ropnego (R_o w zakresie $0,80 \div 1,1\%$), związki hopenów osiągają już stan równowagi i nie mogą odzwierciedlać zmian dojrzałości termicznej, podczas gdy sterany nadal jeszcze podlegają przekształceniom strukturalnym. Powyższa obserwacja daje także podstawy do stwierdzenia, że badana substancja bitumiczna jest syngeneiczna z warstwami menilitowymi.

Na kolejnych diagramach zilustrowano wyniki analizy korelacyjnej uwzględniającej różnorodne zestawienia

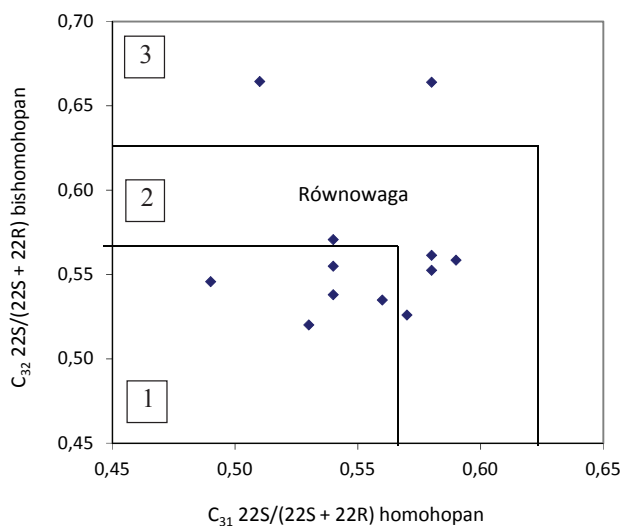


Rys. 2. Współzależność pomierzonych i obliczonych wskaźników dojrzałości termicznej dla próbek z odsłonięć powierzchniowych w Karpatach

wskaźników dojrzałości termicznej, obliczone ze składu biomarkerów.

Na diagramie przedstawionym na rysunku 3 znajdują się trzy obszary. Obszar 1 odpowiada wartościom wskaźników C_{31} homohopanowego i C_{32} homohopanowego poniżej 0,57, a więc poniżej stanu równowagi epimerów 22S i 22R. Obszar 2 odpowiada zakresowi wartości powyższych wskaźników między 0,57 a 0,62, co jest równoważne stanowi maksymalnej przemiany izomerycznej przy centrach chiralnych C_{22} . Obszar 3 zawiera wartości wskaźników homohopanowych powyżej

0,62, a więc odpowiada stopniowi dojrzałości termicznej powyżej stanu równowagi, co może wynikać z wpływu dodatkowych czynników: typu materiału źródłowego czy środowiska [9, 11]. Zatem należy stwierdzić, że większość badanych próbek znajduje się w obszarze odpowiadającym fazie okna ropnego, równoważnej dojrzałości termicznej osadów R_o w zakresie $0,8 \div 1,1\%$.



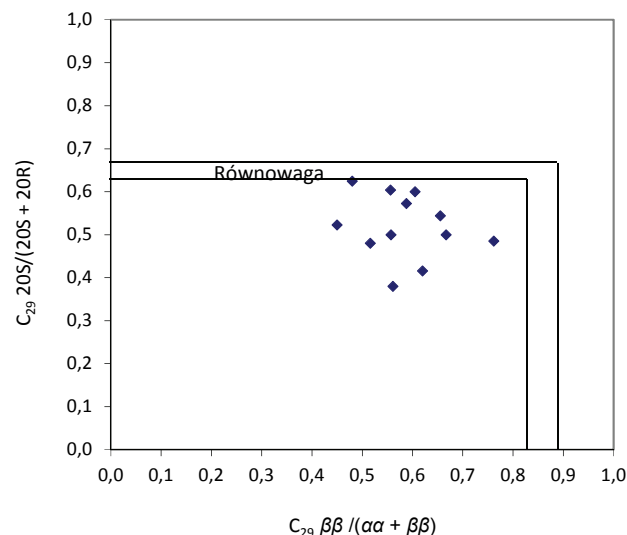
Rys. 3. Diagram pokazujący zależność pomiędzy wskaźnikiem $C_{31} 22S/(22S + 22R)$ homohopan a $C_{32} 22S/(22S + 22R)$ bishomohopan dla próbek warstw menilitowych i grybowskich [9, 11]

Diagram pokazany na rysunku 4, na którym przedstawiono zależność wskaźników obliczonych ze składu izomerów steranu C_{29} , również potwierdza powyższe spostrzeżenie, aczkolwiek zakres zmienności może sugerować wcześniejszą fazę generacji. Zdecydowana większość próbek występuje w obszarze poniżej stanu równowagi [8, 11].

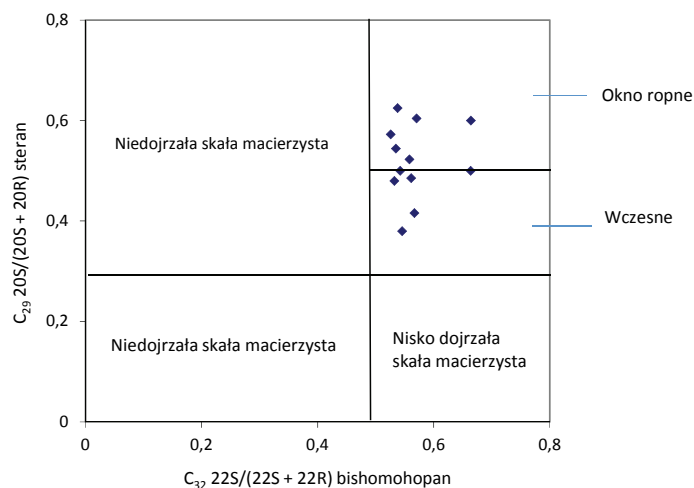
Na podstawie danych literaturowych [1] i [6] oraz otrzymanych wartości wskaźników hopenowych i steranowych skonstruowano diagram (rysunek 5) z kilkoma obszarami oznaczającymi różny stopień dojrzałości termicznej skały macierzystej. Próbki warstw menilitowych i grybowskich z Karpat znajdują się według tej klasyfikacji we wczesnej fazie okna ropnego i w głównej fazie okna ropnego.

Wiele wskaźników stopnia dojrzałości termicznej opartych na biomarkerach frakcji nasyconej ma swoje ograniczenia – osiągają wartości równe stanowi równowagi we „wczesnym” oknie ropnym lub takie czynniki jak materiał źródłowy czy środowisko sedymentacji mają wpływ na ich wartości [9].

Wskaźników opartych na związkach aromatycznych, takich jak: alkilonaftaleny, alkilofenantreny czy związki siarkowe – metylodibenzotiofeny, z powodzeniem używa się do określania stopnia dojrzałości termicznej materii organicznej [4, 9, 17]. Wskaźniki te są czułe na zmiany stopnia dojrzałości



Rys. 4. Diagram pokazujący zależność pomiędzy wskaźnikiem $C_{29} \beta/(\alpha + \beta)$ steran a $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ steran dla próbek warstw menilitowych i grybowskich [8, 11]



Rys. 5. Diagram pokazujący zależność pomiędzy wskaźnikiem $C_{32} 22S/(22S + 22R)$ homohopan a $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ steran dla próbek warstw menilitowych i grybowskich [1, 6]

ści termicznej w pełnym zakresie okna ropnego. Typ materii źródłowej, środowisko sedymentacji czy biodegradacja mają mały (mniejszy niż w przypadku wskaźników węglowodorów nasyconych) wpływ na zmianę wartości tych wskaźników [10, 14, 15, 17].

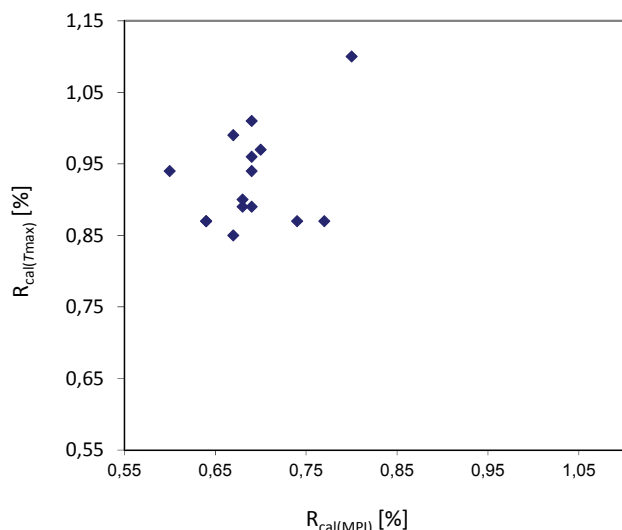
W tabeli 3 przedstawiono wartości wskaźników biomarkerowych z frakcji aromatycznej obliczonych na podstawie fenantrenu i jego metylowych pochodnych dla tych samych próbek warstw menilitowych i grybowskich. W większości badanych próbek nie występowały metylowe pochodne naftalenu. Wartości wskaźnika MPI oscylują w zakresie od 0,4 do 0,5 (wyjątkiem są próbki: 16361 (MPI = 0,62), 16377 (MPI = 0,67) i 16639 (MPI = 0,34). Przeliczona refleksyjność wityrnytu $R_{cal(MPI)}$ [15] zawiera się w zakresie wartości od 0,60 do 0,77. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono zależności pomiędzy obliczonymi

Tablica 3. Wskaźniki oparte na analizie GC-MS frakcji aromatycznej dla próbek z utworów fliszowych Karpat

Kod INiG – PIB	Próbka	MPI-1	$R_{cal(MPI)}$ [%]	$C_{31} \frac{22S}{(22S + 22R)}$
16633c	Warstwy grybowskie, czarne margle z martwą ropą	0,56	0,74	n.o.
16354	Warstwy grybowskie, czarne margle	0,50	0,70	n.o.
16356	Warstwy grybowskie, czarne margle	0,49	0,69	0,58
16357	Łupki menilitowe	0,45	0,67	0,54
16358	Warstwy grybowskie, mułowce	0,49	0,69	n.o.
16360	Warstwy grybowskie, mułowce	0,46	0,68	0,56
16361	Łupki menilitowe	0,62	0,77	n.o.
16362	Łupki menilitowe	0,49	0,69	0,57
16369	Rogowce	0,40	0,64	0,54
16370	Warstwy menilitowe, mułowce	0,40	0,64	0,59
16373	Warstwy menilitowe, margle	0,49	0,69	0,58
16374	Warstwy menilitowe, margle	0,50	0,70	0,53
16375	Warstwy menilitowe, mułowce	0,47	0,68	n.o.
16377	Warstwy menilitowe, margle	0,67	0,80	n.o.
16636	Warstwy grybowskie, seria rogowcowa	0,45	0,67	0,54
16639	Margle	0,34	0,60	0,51

n.o. – brak związków z danej grupy lub śladowe ilości

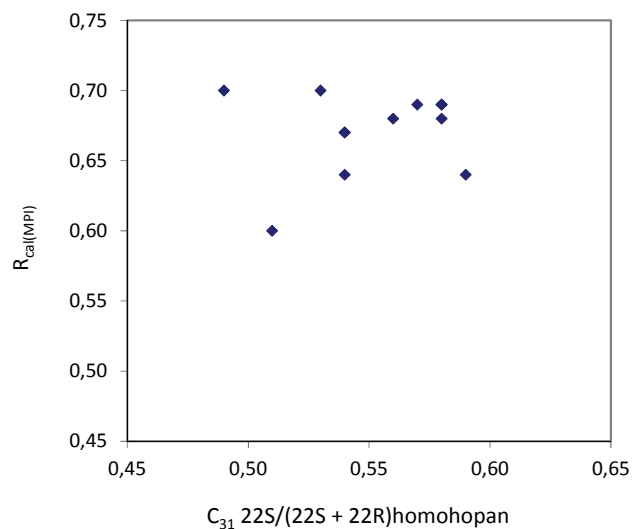
wskaźnikami refleksyjności wityrnytu $R_{cal(T_{max})}$ i $R_{cal(MPI)}$ oraz zależność wskaźnika $C_{31} \frac{22S}{(22S + 22R)}$ homohopan i $R_{cal(MPI)}$.



Rys. 6. Diagram pokazujący zależność pomiędzy obliczonymi wskaźnikami refleksyjności wityrnytu $R_{cal(T_{max})}$ i $R_{cal(MPI)}$ dla próbek warstw menilitowych i grybowskich

Wartości wskaźnika $R_{cal(T_{max})}$ są wyższe niż wartości wskaźnika $R_{cal(MPI)}$, co może sugerować mniejszą przydatność związków fenantrenowych w zakresie dojrzałości przekraczającej główną fazę okna ropnego.

Wartości wskaźnika $R_{cal(MPI)}$ są wyższe niż wartości wskaźnika $C_{31} \frac{22S}{(22S + 22R)}$ homohopan, co potwierdza wcze-



Rys. 7. Diagram pokazujący zależność pomiędzy wskaźnikiem $C_{31} \frac{22S}{(22S + 22R)}$ a refleksyjnością wityrnytu obliczoną na podstawie wskaźnika MPI dla próbek warstw menilitowych i grybowskich

śniejsze stwierdzenie o ograniczonej stosowalności tego wskaźnika w przypadku dojrzałości powyżej 0,7% R_o .

W tablicach 4 i 5 przedstawiono wyniki korelacji (współczynniki Pearsona) pomiędzy refleksyjnością wityrnytu $R_{cal(T_{max})}$ a wskaźnikami: T_s/T_m , $C_{32} S/(S + R)$ homohopan, $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ steran, $R_{cal(MPI)}$. Najbardziej spójna zależność występuje pomiędzy $R_{cal(T_{max})}$ i T_s/T_m (należy jednak pamiętać o znacznym wpływie na wartości tego wskaźnika takich czynników jak materia

Tablica 4. Korelacja (współczynniki Pearsona) wskaźników stopnia dojrzałości termicznej

Wskaźnik stopnia dojrzałości termicznej	$R_{cal(T_{max})}$ [%]	T_s/T_m	$C_{32} S/(S + R)$	$C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ ster
$R_{cal(T_{max})}$ [%]	1,000	–	–	–
T_s/T_m	0,843	1,000	–	–
$C_{32} S/(S + R)$	0,838	0,713	1,000	–
$C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ ster	0,402	0,206	0,007	1,000

0,0÷0,2 – zależność słaba* (wypełnienie granatowe)
 0,2÷0,4 – zależność niska* (wypełnienie niebieskie)
 0,4÷0,7 – zależność umiarkowana* (wypełnienie żółte)
 0,7÷0,9 – zależność wysoka* (wypełnienie pomarańczowe)
 0,9÷1,0 – zależność bardzo wysoka* (wypełnienie czerwone)
 *skala według Guilforda

Tablica 5. Korelacja (współczynniki Pearsona) wskaźników stopnia dojrzałości termicznej

Wskaźnik stopnia dojrzałości termicznej	$R_{cal(T_{max})}$
$R_{cal(T_{max})}$	1,000
MPI	0,383
$R_{cal(MPI)}$ [%]	0,362

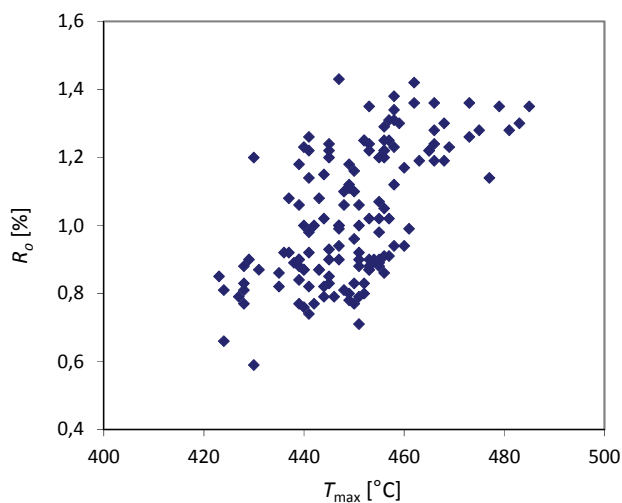
źródłowa czy środowisko sedimentacji) oraz $C_{32} S/(S + R)$ homohopan. Według skali Guilforda te dwie zależności są na poziomie wysokim. Zależność $R_{cal(T_{max})}$ i wskaźnika $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ steran jest na poziomie umiarkowanym. Natomiast zależność $R_{cal(T_{max})}$ i wskaźnika MPI (czy $R_{cal(MPI)}$) jest na poziomie słabym.

Próbki paleozoiczne

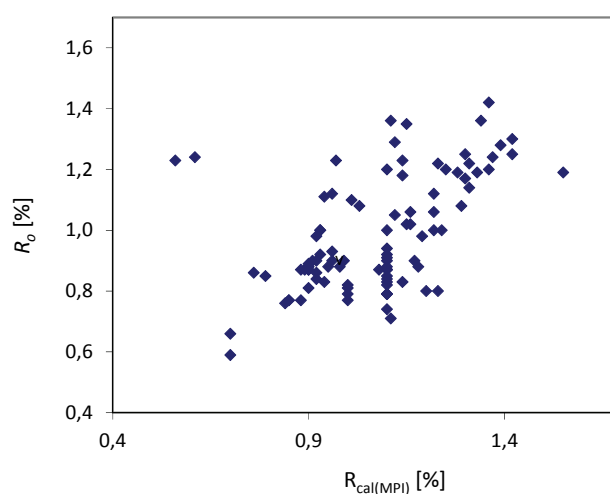
Dla porównania przedstawiono zależności i korelacje między pomierzoną refleksyjnością wityrinitu R_o (dokładnie macełami wityrinitopodobnymi) a wskaźnikami stopnia dojrzałości termicznej otrzymanymi z analizy Rock-Eval i GC-MS dla

próbek pochodzących z utworów syluru, ordowiku i kambru górnego, które były przedmiotem analiz w innej pracy badawczej (Blue Gas MWSSSG nr BG1/MWSSSG/13).

R_o składników wityrinitopodobnych dla tych próbek mieści się w zakresie od 0,71% do 1,43%, a więc w oknie ropnym i początkowej fazie okna gazowego [3]. Ze wskaźników obliczanych na podstawie składu związków zidentyfikowanych metodą GC-MS uwzględniono jedynie te obliczane z frakcji aromatycznej, ponieważ frakcja nasycona była pozbawiona biomarkerów z uwagi na bardziej zaawansowane procesy termiczne. Na rysunku 8 pokazano zależność R_o [%] i T_{max} , a w tablicy 6 stopień korelacji między tymi wskaźnikami znajdujący się na poziomie umiarkowanym (0,648 w skali Guilforda). Na rysunku 9 przedstawiono zależność R_o i wskaźnika $R_{cal(MPI)}$. Zależność ta według tabeli 6 znajduje się na poziomie umiarkowanym. Próbowano też korelować wskaźnik MDR (oparty na aromatycznych związkach siarkowych), ale zależność jest na poziomie niezadowolającym (tablica 6).



Rys. 8. Diagram pokazujący zależność pomiędzy wskaźnikami T_{max} i R_o dla próbek utworów: syluru, ordowiku i kambru górnego



Rys. 9. Diagram pokazujący zależność pomiędzy wskaźnikami $R_{cal(MPI)}$ i R_o dla próbek utworów: syluru, ordowiku i kambru górnego

Tablica 6. Korelacja (współczynniki Pearsona) wskaźników stopnia dojrzałości termicznej

Wskaźnik stopnia dojrzałości	R_o [%]	T_{max} [°C]	$R_{cal(MPI)}$ [%]	$R_{cal(MDR)}$ [%]
R_o [%]	1,000	–	–	–
T_{max} [°C]	0,648	1,000	–	–
$R_{cal(MPI)}$ [%]	0,500	0,537	1,000	–
$R_{cal(MDR)}$ [%]	0,096	0,355	0,165	1,000

0,0÷0,2 – zależność słaba* (wypełnienie granatowe)
 0,2÷0,4 – zależność niska* (wypełnienie niebieskie)
 0,4÷0,7 – zależność umiarkowana* (wypełnienie żółte)
 0,7÷0,9 – zależność wysoka* (wypełnienie pomarańczowe)
 0,9÷1,0 – zależność bardzo wysoka* (wypełnienie czerwone)
 * skala według Guillaforda

Podsumowanie

Wykonano analizę korelacyjną zespołu wskaźników dojrzałości termicznej otrzymanych różnymi metodami analitycznymi (Rock-Eval – T_{max} [°C], GC-MS – wskaźniki obliczone ze składu różnych grup biomarkerów frakcji nasyconej i aromatycznej, pomiar bezpośredni refleksyjności wityrynit – R_o [%]).

Dla próbek z odsłoneń powierzchniowych reprezentujących utwory fliszu karpackiego pomierzono i obliczono: T_{max} ; wskaźniki biomarkerowe z frakcji nasyconej: T_3/T_m , $C_{31} S/(S + R)$ homohopan, $C_{32} S/(S + R)$ bishomohopan, M/C_{30} , $C_{29} S/(S + R)$ steran, $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ steran oraz z frakcji aromatycznej: MPI, MDR z wyliczeniem odpowiednio wskaźników $R_{cal(MPI)}$ oraz $R_{cal(MDR)}$.

Wykonano korelacje obliczonych wskaźników stopnia dojrzałości termicznej między sobą, jak również z pomiarem T_{max} i obliczonymi wartościami refleksyjności wityrynit (z $R_{cal(T_{max})}$) w przypadku warstw fliszowych, co przedstawiono na diagramach i w tabelach korelacyjnych.

Analizie poddano próbki zawierające wityrynit, chociaż nie jest on dominującym macerałem. Dominującymi składnikami w analizie petrologicznej są bituminit i liptynit, których obecność może mieć wpływ na obniżenie wartości R_o (informacja ustna – Konrad Ziemianin, INiG – PIB). I tak np. pomierzone R_o równe 0,42% i 0,44% odpowiadają już głównej fazie okna ropnego, co jest spójne z osiągniętym stanem równowagi epimerycznej w grupie hopenów C_{31} – C_{35} , dobrą korelacją wskaźnika C_{31} homohopan z $R_{cal(T_{max})}$ i bardzo dobrą wskaźnika C_{32} homohopan z $R_{cal(T_{max})}$. W próbkach karpackich najlepszą korelację zaobserwowano pomiędzy $R_{cal(T_{max})}$ a wskaźnikiem $C_{32} S/(S + R)$ homohopan, która według skali Guillaforda jest na poziomie wysokim. Oznacza to, że wskaźniki homohopanowe w przypadku takich utworów jak warstwy menilitowe i grybowskie fliszu karpackiego mogą być z powodzeniem stosowa-

wane jako równorzędne z bezpośrednimi pomiarami R_o i T_{max} do określania poziomu dojrzałości termicznej. Wskaźnik z grupy steranów – $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ steran należy uznać za równie przydatny w przypadku warstw menilitowych i grybowskich, ponieważ osiąga on umiarkowany poziom zależności z $R_{cal(T_{max})}$, a dodatkowo może być stosowany w szerszym zakresie poziomu ewolucji termicznej. Potwierdziły to wykonane badania, w których wobec osiągniętego stanu równowagi wśród izomerów hopenowych sterany nie osiągnęły maksymalnego poziomu przekształceń stereochemicznych.

Odrębną grupę próbek stanowiły łupki ze starszego paleozoiku (utwory syluru, ordowiku i kambru górnego), które nie zawierają wityrynit, lecz macerały wityrynitopodobne.

Dla próbek paleozoicznych wykonano pomiary: R_o i T_{max} oraz obliczono wskaźniki aromatyczne: MPI, MDR, $R_{cal(MPI)}$ i $R_{cal(MDR)}$.

Wskaźniki aromatyczne (MPI, $R_{cal(MPI)}$) wykazują dobrą korelację z wartościami wskaźnika T_{max} i pomiarem R_o zarówno w próbkach menilitowych, jak i paleozoicznych. Wyższy poziom tej zależności występuje w próbkach paleozoicznych.

Ogólnie szerszy zakres stosowania wskaźników został wykazany dla próbek o niższym stopniu dojrzałości termicznej (próbki z odsłoneń powierzchniowych). Dla próbek paleozoicznych zakres wykorzystania wskaźników dojrzałości termicznej jest ograniczony z uwagi na brak biomarkerów frakcji nasyconej przy dojrzałości termicznej powyżej 0,7% R_o .

Najbardziej wiarygodną informację o poziomie dojrzałości termicznej można uzyskać, biorąc pod uwagę cały zespół wskaźników zarówno pomierzonych, jak i obliczonych, uwzględniając przy tym wpływ innych czynników, takich jak: środowisko sedymentacji, typ skały macierzystej czy biodegradacja.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2018, nr 8, s. 575–583, DOI: 10.18668/NG.2018.08.02

Artykuł nadesłano do Redakcji 6.03.2018 r. Zatwierdzono do druku 28.06.2018 r.

W pracy wykorzystano m.in. próbki archiwalne z projektu Blue Gas MWSSSG nr BG1/MWSSSG/13).

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Wskaźniki dojrzałości termicznej uzyskane z analizy biomarkerów w relacji z parametrami pochodzącymi z bezpośrednich pomiarów – zakres stosowalności i warunki ograniczające* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 30/SG/2017, nr archiwalny: DK-4100-17/17.

Literatura

- [1] Adedosu T.A., Ajayi T.R., Yongqiang Xionga, Yun Lia, Chenchen Fanga, Yuan Chena, Akinlua A.: *Geochemical evaluation of Kolmani River-1 well, Gongola Basin, Upper Benue Trough, Nigeria*. NAPE Bulletin 2014, vol. 26, nr 1/51, s. 51–79.
- [2] Bieleń W., Matyasik I.: *Shale oil – nowy aspekt poszukiwania niekonwencjonalnych złóż węglowodorów w formacjach łupkowych*. Nafta-Gaz 2013, nr 12, s. 879–886.
- [3] Craddock P.R., Prange M., Pomerantz A.E.: *Kerogen thermal maturity and content of organic-rich mudrocks determined using stochastic linear regression models applied to diffuse reflectance IR Fourier transform spectroscopy (drifts)*. Organic Geochemistry 2017, vol. 110, s. 122–133.
- [4] George C.S., Ahmet M.: *Use of aromatic compound distributions to evaluate organic maturity of the Proterozoic middle Velkerri Formation, McArthur Basin, Australia*. [W:] Keps M., Moss S.J. (eds.): *The Sedimentary Basins of Western Australia 3*. Petroleum Exploration Society of Australia, Perth 2002, s. 253–270.
- [5] Hackley P.C., Ryder R.T., Trippi M.H., Alimi H.: *Thermal maturity of northern Appalachian Basin Devonian Shales: insights from sterane and terpane biomarkers*. Fuel 2013, vol. 106, s. 455–462.
- [6] Hakimi M., Abdullah W.-H.: *Organic geochemical characteristics and oil generating potential of the Upper Jurassic safer shale sediments in the Marib-Shabawah Basin, western Yemen*. Organic Geochemistry 2013, vol. 54, s. 115–124.
- [7] Jarvie D.M.: *Factors affecting Rock-Eval derived kinetic parameters*. Chemical Geology 1991, vol. 93, nr 1–2, s. 79–99.
- [8] Lerch B., Karlsen D.A., Matapour Z., Seland R., Backer-Owe K.: *Organic geochemistry of Barents Sea Petroleum: thermal maturity and alteration and mixing processes in oils and condensates*. Journal of Petroleum Geology 2016, vol. 39, nr 2, s. 125–148.
- [9] Luo Q.Y., George C.S., Xu Y., Zhong N.N.: *Organic geochemical characteristics of the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation from northern China: Implications for thermal maturity and biological sources*. Organic Geochemistry 2016, vol. 99, s. 23–37.
- [10] Matyasik I.: *System naftowy jednostki śląskiej i dukielskiej w rejonie Jasło–Krosno–Sanok*. Nafta-Gaz 2009, nr 3, s. 201–206.
- [11] Mingming Z., Zhao L.: *Thermal maturity of the Permian Lucaogou Formation organic-rich shale at the northern foot of Bogda Mountains, Junggar Basin (NW China): Effective assessments from organic geochemistry*. Fuel 2018, vol. 211, s. 278–290.
- [12] Peters K.E., Cassa M.R.: *Applied source-rock geochemistry*. [W:] Magoon L.B., Dow W.G. (eds.): *The petroleum system – from source to trap*. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 1994, vol. 60, s. 93–120.
- [13] Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M.: *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press, 2005.
- [14] Radke M., Welte D.H., Willsch H.: *Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type*. Organic Geochemistry 1986, vol. 10, nr 1–3, s. 51–63.
- [15] Radke M., Welte D.H.: *The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons*. [W:] Bjoroy M. (ed.): *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Wiley, Chichester 1983, s. 504–512.
- [16] Semyrka G.: *Refleksyjność wityrynitów i typy kerogenu w profilach wiercen wschodniej części Karpat polskich*. Geologia 2009, t. 35, z. 2/1, s. 49–59.
- [17] Stojanović K., Jovancićević Br., Vitorović Dr., Pevneva G.S., Golovko J.A., Golovko A.K.: *New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (Southeastern Pannonian Basin, Serbia)*. Geochemistry International 2007, vol. 45, s. 781–797.
- [18] Tuo J., Ma W., Zhang M., Wang X.: *Organic geochemistry of the Dongsheng sedimentary uranium ore deposits, China*. Applied Geochemistry 2007, vol. 22, nr 9, s. 1949–1969.



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



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 25A
31-503 Kraków
E-mail: irena.matyasik@inig.pl