

Siarka organiczna i pirytowa: metody wydzielenia i oceny ilościowej. Wpływ zawartości siarki organicznej na energię aktywacji kerogenu

Organic and pyritic sulphur: methods of separation and quantitative determination.
Effect of organic sulphur concentration on kerogen activation energy

Kinga Wencel

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Siarka organiczna odgrywa ogromną rolę w procesach diagenety substancji organicznej, wpływając na tempo jej termicznych przemian. Oszacowanie ilości siarki organicznej w kerogenie pozwala na lepsze zrozumienie mechanizmów generacji węglowodorów. Standardowe metody izolacji kerogenu przy użyciu kwasów HCl/HF usuwają większość minerałów i często pozostawiają znaczne ilości piryty, który stanowi przeszkodę w określeniu składu pierwiastkowego kerogenu i rozkładu grup funkcyjnych. Głównym zagadnieniem pracy było oszacowanie ilości siarki organicznej i pirytovej w kerogenie w sposób niepowodujący istotnych przemian w próbce wyjściowej. W celu usunięcia siarki pirytovej w wybranych próbkach zastosowano metody tradycyjne zakładające wykorzystanie kwasu azotowego oraz metodę redukcji kwaśnym roztworem chlorku chromu(II) (ang. *chromium reducible sulphur*, CRS), przeprowadzaną w inertej atmosferze w specjalnie skonstruowanej komorze rękawicowej. Siarkę pirytową ekstrahowaną HNO_3 i utlenianą do siarczanów oznaczano wagowo w formie strąconej jako BaSO_4 lub za pomocą miareczkowania redoksometrycznego roztworem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ jako siarkę związaną z żelazem. Zastosowanie kwaśnego roztworu CrCl_2 powoduje wydzielenie H_2S , który jest wprowadzany do roztworu $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, gdzie siarka wytrąca się w postaci ZnS , a następnie jej ilość jest oznaczana jodometrycznie za pomocą $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Porównano wykorzystane metody pod kątem ich praktycznego zastosowania, powtarzalności wyników oraz wpływu na analizowaną próbkę. Analiza elementarna badanego materiału przed usunięciem i po usunięciu siarki pirytovej oraz obliczenie stosunków atomowych H/C, O/C, N/C, S/C wykazały przemiany zachodzące w substancji organicznej po zastosowaniu metod utleniających. W przeciwieństwie do metod tradycyjnych użycie roztworu CrCl_2 nie powoduje takich przemian, co pozwala na dalsze analizy wymagające uprzedniego usunięcia pirytytu z kerogenu. Podjęto próbę korelacji ilości siarki organicznej z energią aktywacji kerogenu wyznaczoną na aparacie Rock-Eval. Zauważono wpływ trawienia próbki kwasami na określanie energii aktywacji kerogenu, której wartość wzrasta wraz z użyciem próbek poddanych kolejnym etapom preparatyki, obejmującym izolację kerogenu i usunięcie siarki pirytovej.

Słowa kluczowe: siarka organiczna w kerogenie, analiza elementarna, usuwanie siarki pirytovej, metoda ekstrakcji chlorkiem chromu(II).

ABSTRACT: Organic sulphur plays a significant role in diagenesis of organic matter, influencing the rate of thermal alteration. Determining organic sulphur content in kerogen gives a better comprehension of hydrocarbon generation mechanisms. Standard kerogen isolation treatment using HCl/HF acids removes most mineral components and often leaves significant amounts of pyrite, which is an obstacle to determining the elemental composition and functional group distributions in kerogen. The main aim of this research was to determine the organic and pyritic sulphur content in kerogen in a way that does not cause significant alteration of initial sample. In order to remove pyritic sulphur, designated samples were treated using traditional methods involving the use of nitric acid(V) and more recent method of acidic chromium chloride(II) reduction conducted under inert atmosphere in especially designed glovebox. Pyritic sulphur extracted in HNO_3 and oxidised into sulphates was determined in a form of BaSO_4 or as an iron-sulphur bond by redox titration using solution of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ as titrant. The use of acidic CrCl_2 solution converts pyritic sulphur to H_2S , which is led to $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ solution and precipitated as ZnS , and consequently the amount of sulphur is determined by iodometric titration with use of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Practical application, repeatability of results, and an effect on the sample of each method were examined. Elemental analysis and comparison of H/C, O/C, N/C, S/C atomic ratios before and after pyrite removal treatment has shown alternation of organic matter in samples subjected to oxidizing methods. In contrast to traditional method, CrCl_2 solution does not cause such changes and allows for further analyses, which require prior pyrite removal. An attempt was made to correlate organic sulphur content with kerogen activation energy measured on the Rock Eval apparatus. There is a visible influence of acids digestion on the determination of kerogen activation energy, which increases when using samples subjected to subsequent stages of kerogen isolation and pyritic sulphur removal treatments.

Key words: organic sulphur in kerogen, elemental analysis, pyrite sulphur removal, chromium(II) chloride extraction method.

Autor do korespondencji: K. Wencel, e-mail: kinga.wencel@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 13.12.2021 r. Zatwierdzono do druku: 09.02.2022 r.

Wstęp

Siarka występuje jako pospolity składnik współczesnych i dawnych osadów morskich i wodno-łądowych. Może ona pojawiać się w postaci pirytu, kwaśnych lotnych siarczków, siarki pierwiastkowej, siarczanów i siarki organicznej. Zawartość siarki i skład osadu mogą być związane z rodzajem środowiska sedymentacji, w którym zostały zdeponowane i utworzone różne formy siarki (Canfield et al., 1986). Siarka organiczna odgrywa ogromną rolę w procesach geochemicznych, w szczególności w diagenecie substancji organicznej, wpływając na tempo jej termicznych przemian (Amrani, 2014). Przemiany te zachodzą w następującym porządku: kerogen → bituminy → ropa naftowa (Tissot i Welte, 1984). Termicznie nietrwałe wiązania siarka–siarka w protokerogenie i niedojrzałym kerogenie są zastępowane przy tworzeniu bituminów i niedojrzałych rop przez wiązania węgiel–siarka i siarkę wbudowaną w pierścień aromatyczny, a następnie przez połączone aromatyczne struktury, jak na przykład dibenzotiofeny oraz pirobituminy w przejrzałych węglowodorach (Sinninghe Damsté i de Leeuw, 1990; Aizenshtat et al., 1995). Podczas każdego z tych etapów następuje zubożenie w siarkę, zazwyczaj uwalnianą w postaci H_2S (Tannenbaum i Aizenshtat, 1985; Orr, 1986; Koopmans et al., 1998; Amrani et al., 2005). Stosunkowo słabe wiązania C–S i S–S powodują wzrost tempa generacji węglowodorów z kerogenów bogatych w siarkę (Tannenbaum i Aizenshtat, 1985; Orr, 1986; Baskin i Peters, 1992), co oznacza, że bogaty w siarkę organiczną kerogen generuje ropę w procesach diagenety w niższych temperaturach niż kerogen o niskiej zawartości siarki (Koopmans et al., 1996). Ponadto termiczny rozpad tych wiązań tworzy rodniki siarkowe, które obniżają stabilność substancji organicznej i powodują wczesną generację ropy naftowej (Lewan, 1998). Rodniki te mogą również przyczyniać się do utleniania substancji organicznej w obecności wody (Aizenshtat et al., 1995). Standardowo w kerogenie określa się ilość siarki całkowitej, na którą, oprócz siarki organicznej, składa się także niewbudowana w cząsteczkę substancji organicznej, a zatem niemająca wpływu na obniżenie energii aktywacji, siarka pirytowa.

Istotne jest zatem określenie form, w jakich siarka występuje w danej skale. Wstępna obróbka próbki (jak usunięcie siarki pierwiastkowej i monosiarczków rozpuszczalnych w kwasach) może doprecyzować informacje na temat rodzaju obecnej siarki, ale wciąż pozostaje trudność z rozróżnieniem siarki pirytowej od organicznej oraz opornych na degradację siarczanów, takich jak baryt. Problematyczne są również analizy wykorzystujące silne utleniacze, jak woda królewska, powodujące utlenianie związków siarki do siarczanów (Canfield et al., 1986). Lord (1982) zaproponował metodę, w której zawartość pirytu określa się na podstawie żelaza pirytowego

uwolnionego do roztworu. Jest to jednak wieloetapowe i czasochłonne rozwiązanie. Obecnie najczęściej używaną metodą jest ekstrakcja próbki kwaśnym roztworem chlorku chromu(II) (ang. *chromium reducible sulphur method*, CRS), przedstawiona po raz pierwszy przez Zhabinę i Volkova (1978). Metoda ta zapewnia uwolnienie do roztworu tylko siarki pirytowej (w postaci H_2S , wytrącającego się później jako ZnS , CdS lub Ag_2S w zależności od użytego roztworu), której ilość można zmierzyć jodometrycznym miareczkowaniem lub którą można pozostawić jako osad do dalszych badań izotopowych – siarka organiczna zawarta w osadzie pozostaje bez zmian. Metoda była powielana i modyfikowana w wielu późniejszych pracach, dając zadowalające efekty (Canfield et al., 1986; Tuttle et al., 1986; Acholla i Orr, 1993; Robl i Taulbee, 1995; Sullivan et al., 1999, 2000; Backlund i Boman, 2005; Wilkin i Bischoff, 2006; Burton et al., 2008; Firdaus, 2015). Jak pokazują badania (Sullivan et al., 1999), oznaczanie siarki pirytowej metodą CRS ma przewagę nad analizami wykorzystującymi odczynnik o działaniu utleniającym – jako metoda niepodatna na wpływ obecności minerałów ilastych, siarczanowych i substancji organicznej.

Zagadnienia związane z obecnością związków siarkowych w skałach macierzystych występujących na terenie Polski było częstym przedmiotem badań (Matyasik, 2009; Spunda i Matyasik, 2019). Obejmowały one rejon Karpat i zapadliśka przedkarpackiego, ze szczególnym zainteresowaniem warstwami menilitowymi (Więclaw, 2002; Kotarba i Koltun, 2006). Najczęściej jednak siarka w kerogenie jest traktowana całościowo, a po izolacji kerogenu pozostaje w nim nie tylko siarka organiczna, ale też pirytowa, gdyż standardowe metody wydzielania kerogenu nie usuwają mikrokrystalicznego pirytu towarzyszącego substancji organicznej (Kelemen et al., 2012). Dla interpretacji kinetyki kerogenu ważne jest osobne określenie procentowej zawartości obu typów związków siarki. Nie jest to jednak popularna tematyka dla obszaru Karpat fliszowych i nie powstało na ten temat wiele prac. Zawartość siarki organicznej w łupkach menilitowych została oszacowana na 0,5–10,1%, a dzięki analizie tej zawartości udało się zidentyfikować następujące typy kerogenu: IID i lokalnie IIB i IIA w jednostce skolskiej, typ IID w jednostkach śląskiej, dukiel-skiej i grybowskiej (Więclaw, 2002; Kotarba i Koltun, 2006). Łupki menilitowe w polskich Karpatach są skałą macierzystą dla rop niskosiarkowych, szczególnie na obszarze jednostki śląskiej, i niektórych wysokosiarkowych rop przedgórze w zachodniej części jednostki skolskiej. W wyniku eksperymentów pirolizy wodnej dowiedziono, że kerogen typu IS generuje ropę na niższym poziomie energii aktywacji niż kerogen typu II ze względu na niższą energię rozpadu wiązań siarczkowych (Lewan et al., 2006). Siarka organiczna w kerogenie w dotychczasowych badaniach kerogenu z polskich Karpat zewnętrznych

była określana jako różnica siarki całkowitej, mierzonej za pomocą analizatora elementarnego LECO SR-12, i ilości żelaza określanej metodą ICP-AE w roztworze powstałym po trawieniu kerogenu kwasami azotowym HNO_3 i nadchlorowym HClO_4 (Curtis et al., 2004) lub spalaniu kerogenu w 815°C i rozpuszczaniu otrzymanego popiołu na gorąco za pomocą HCl o stężeniu 20% wag. (Więclaw, 2002), a także poprzez wagowe oznaczenie zawartości siarki siarczanowej i pirytowej według norm PN-77/G-04514.09 oraz PN-77/G-04514.11 (wykorzystujących HNO_3 do usunięcia siarki pirytowej z próbki) i oznaczenie ilości siarki organicznej na aparacie LECO SR-12 w próbce pozbawionej nieorganicznych form siarki (Kosakowski et al., 2009).

W niniejszej pracy podjęto próbę ilościowego oznaczenia zawartości siarki nieorganicznej i organicznej w kerogenie ze skał karpacczych przy jednoczesnym doborze metody niepowodującej niepożądanych przemian pierwiastkowych w wyjściowej próbce poddanej analizie. Porównano tradycyjne metody chemii analitycznej bazujące na użyciu utleniających reagentów (kwasu azotowego) z metodą zimnej redukcji siarki chlorkiem chromu(II). Skład pierwiastkowy w próbce wyjściowej, jak i tej z usuniętą siarką pirytową, był monitorowany za pomocą analizatora elementarnego. W połączeniu z analizą pirolityczną Rock-Eval wyniki te umożliwiają zbadanie zależności pomiędzy zawartością form siarki a parametrami kinetycznymi kerogenu.

Materiały

Do analiz użyto próbek karbońskich węgli (M-4, M-3) i pochodzących z Karpat fliszowych próbek skalnych z jednostki skolskiej: łupków menilitowych (G-1), łupków spaskich (D-1) oraz łupków pochodzących z warstw istebniańskich dolnych jednostki śląskiej (O-136). Próbki zostały rozdrobnione za pomocą młynka kulowego do frakcji 0,2 mm, a w przypadku ekstrakcji rozpuszczalnikowej i dalszej preparatyki kerogenu – rozdrobnione za pomocą kruszarki do frakcji $<0,5$ mm.

Metodyka

Piroliza Rock-Eval

Parametry geochemiczne próbek skalnych oraz energia aktywacji kerogenu zostały przeanalizowane za pomocą aparatu Rock-Eval – RE6 model Turbo z detektorem FID do analizy węglowodorów i dwoma detektorami IR (do analizy CO i CO_2). W przypadku analizy próbki skalnej dozowano 50 mg sproszkowanej i uśrednionej skały, natomiast w przypadku analizy kerogenu naważka wynosiła 10 mg. Parametrami definiującymi model kinetyczny kerogenu są początkowa wartość potencjału

węglowodorowego HI_0 [mgHC/gTOC] oraz jego rozkład energii aktywacji, czyli zależność szybkości generowania węglowodorów od temperatury. Wyznaczenie parametrów kinetycznych procesu krakingu kerogenu możliwe jest na podstawie wyników pirolizy Rock-Eval. Piroliza prowadzona jest w różnych cyklach temperaturowych w zakresie od 300°C do 850°C . W jej trakcie dokonuje się pomiarów stałych szybkości reakcji w całym zakresie temperaturowym pirolizy, co daje możliwość wyznaczenia funkcji regresji opisujących zależność szybkości generowania węglowodorów dwoma parametrami: energią aktywacji E_a i stałą A (stałą Arrheniusa) kerogenu (Tissot i Welte, 1984). Obliczeń tych można dokonać za pomocą równania:

$$E_a = -RT \ln \left(\frac{k}{A} \right) \quad (1)$$

Obliczenia stałej A oraz rozkładu energii aktywacji kerogenu przeprowadzane są np. w programie Kinetics15.

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa była prowadzona w aparacie Soxhleta mieszaniną $\text{DCM} : \text{MeOH}$ 93 : 7 (v/v) przez 24 godziny.

Izolacja kerogenu

W celu wyseparowania kerogenu zastosowano standardową procedurę ekstrakcji kwasami HCl i HF . W pierwszym etapie usunięto węglany, ogrzewając próbkę z 10-proc. HCl w temperaturze 60°C , następnie usunięto krzemiany przez dwukrotne ogrzewanie próbki w 60°C z mieszaniną 18-proc. HCl i 40-proc. HF w stosunku 1 : 2 (v/v) przez 8 godzin, a po usunięciu mieszaniny kwasów ponownie napełniono naczynie 18-proc. HCl i ogrzewano przez 8 godzin w 60°C . Następnie przemywano gorącą wodą destylowaną do uzyskania obojętnego odczynu przesącza. Otrzymany kerogen pozbawiono substancji mineralnej poprzez zastosowanie cieczy ciężkiej (mieszanina $\text{CdJ}_2 + \text{KJ}$ o ciężarze właściwym $2,2 \text{ g/cm}^3$), odwirowując mieszaninę kerogenu i cieczy ciężkiej przez 10 minut przy 6000 obr/min. Próbka rozdziela się na substancję organiczną w części górnej i substancję mineralną w dolnej. Kerogen zebrany z powierzchni cieczy ciężkiej przemywano najpierw 40 ml 18-proc. roztworu HCl , a następnie czterokrotnie gorącą wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego przesącza (zaniku jonów chlorkowych, sprawdzanego reakcją z AgNO_3). Tak otrzymany kerogen suszono w atmosferze azotu w suszarce w temperaturze 60°C przez około 3 godziny.

Analiza elementarna w aparacie FlashSmart 2000 firmy Thermo Scientific

Próbkę do analizy odważano na mikrowadze w ilości 1–2 mg w kapsułce cynowej, którą następnie umieszczano

w komorze spalań analizatora. W analizatorze elementarnym następuje katalityczne całkowite spalanie próbki w atmosferze tlenu w temperaturze 950°C (przez krótki czas temperatura wynosi 1800°C wskutek spalania kapsułki cynowej). Produkty spalania przechodzą następnie przez warstwę miedzi, usuwając nadmiar tlenu i redukując tlenki azotu do azotu pierwiastkowego. Produkty spalania (N_2 , CO_2 , H_2O , SO_2) rozdzielane są chromatograficznie na kolumnie o długości 2 m i średnicy 6×5 mm wypełnionej sitem molekularnym typu 5Å utrzymanej w stałej temperaturze 65°C. Koncentracja każdego ze składników jest określana za pomocą detektora cieplno-przewodnościowego (TCD), który rejestruje zmiany przewodnictwa cieplnego przepływającego gazu nośnego (helu) i na tej podstawie jest obliczana koncentracja każdego ze składników. Sygnał z detektora trafia do komputera sterującego i zbierającego dane, wyposażonego w program integracyjny Eager Smart. Obliczenia ilościowe składu elementarnego (C, H, N, S) przeprowadzono na podstawie kalibracji bezwzględnej, porównując powierzchnie pików badanej próbki z powierzchnią pików substancji wzorcowej (BBOT) tzw. metodą współczynnika K, z wykorzystaniem programu do zbierania danych Eager Smart.

Separacja i ilościowa ocena siarki organicznej i nieorganicznej

W celu usunięcia siarki pirytovej z próbek z węgla zastosowano dwie metody oparte na ekstrakcji próbek kwasem azotowym(V) (Roga i Wnękowska, 1966) oraz metodę ekstrakcji roztworem $CrCl_2$ w HCl . Wszystkie wykorzystane metody są szczegółowo opisane w części doświadczalnej.

Część doświadczalna

Z uwagi na niewielką ilość wyseparowanego uprzednio kerogenu – do sprawdzenia tradycyjnych metod usuwania siarki pirytovej za pomocą kwasu azotowego (Roga i Wnękowska, 1966) użyto najpierw próbek węgla. Usuwanie siarki pirytovej i określanie jej ilości przeprowadzono metodami tradycyjnymi oraz ekstrakcją kwaśnym roztworem chlorku chromu(II). We wszystkich metodach pozostały osad przemywano wodą destylowaną do zaniku jonów wodorowych (neutralne pH) oraz wysuszano w temperaturze 60°C w atmosferze azotu, a następnie sprawdzano zawartość siarki organicznej w analizatorze elementarnym FlashSmart 2000 firmy Thermo Scientific.

Metoda ekstrakcji i strącania siarczanu baru

Próbkę 1 g węgla lub 200 mg kerogenu wsypiano do zlewki o pojemności 150 ml. Następnie zalano ją 80 ml rozcieńczonego kwasu azotowego (60 ml wody + 20 ml stężonego HNO_3)

i pozostawiono na 24 godziny, dodając kilka kropeł nasyconej wody bromowej i mieszając od czasu do czasu. Piryt uległ rozpuszczeniu, a wydzielony siarkowodor utlenił się do kwasu siarkowego. Po skończonym wytrawianiu roztwór odsączono, a pozostałość na lejku kilkakrotnie przemyto rozcieńczonym kwasem azotowym (stężenie jak do ekstrakcji). Do przesącza dodano 2 ml stężonego kwasu solnego i odparowano na łaźni wodnej do jak najmniejszej objętości. Pozostałość rozpuszczono w 30 ml rozcieńczonego kwasu solnego (25 ml wody + 5 ml stężonego HCl). W tak otrzymanym roztworze strącano siarczan baru. Roztwór podgrzano do wrzenia i dodano powoli w nadmiarze (5–15 ml) gorący roztwór 10-proc. chlorku baru, co spowodowało tworzenie się osadu siarczanu baru. W celu pełnego wykrystalizowania pozostawiono roztwór przez około 8 godzin na gorącej łaźni wodnej. Po odstaniu osadu sączono roztwór przez sączek twardy ilościowy, a następnie osad na sączku przemywano gorącą wodą aż do zaniku reakcji na chlor (zanik opalescencji z azotanem srebra). Przemity sączek wraz z osadem przełożono do porcelanowego tygla i wygrzewano przez 3 godziny w piecu w temperaturze 800°C.

Zawartość siarki nieorganicznej obliczono według wzoru (uznając, że w próbce obecna jest znikoma ilość siarki siarczanowej lub jej nie ma):

$$S_{pir} + S_{siarcz} = \frac{a \cdot 0,1373}{b} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

S_{pir} i S_{siarcz} – zawartość siarki pirytovej i siarczanowej [%],

a – ilość siarczanu barowego [g],

b – ciężar odważki węgla/kerogenu [g].

Metoda siarki związanej z żelazem

Próbkę 1 g węgla lub 200 mg kerogenu wygotowywano pod chłodnicą zwrotną przez 30 min z 50 ml 2M HNO_3 . Roztwór przesączono i pozostałość na lejku przemywano kilkakrotnie 2M HNO_3 . Przesącz podgrzano do wrzenia i powoli dodano roztworu amoniaku (1 : 1) kroplami – aż do niewielkiego nadmiaru i zmiany odczynu na $pH > 9$, tak żeby zaczęły się strącać związki żelaza. Roztwór utrzymywano w temperaturze wrzenia przez kilka minut. Natychmiast po opadnięciu osadu dekantowano ciecz z wierzchu przez sączek ilościowy twardy. Następnie kilkakrotnie przemywano osad gorącą wodą destylowaną, po czym osad przeniesiono na sączek. Po dokładnym przemyciu sączek przebito i spłukano osad za pomocą strumienia gorącej wody do kolby stożkowej. Na sączek nalano gorącego kwasu solnego (1 : 1) w celu usunięcia resztek osadu, po czym przemyto go gorącą wodą. Roztwór podgrzano do wrzenia i dodano kroplami roztwór chlorku cyny(II) (5 g $SnCl_2$, 50 ml stężonego HCl , 50 ml H_2O). Dodawano roztwór do zupełnego zaniku żółtego koloru soli Fe^{3+} , która redukuje się do Fe^{2+} . Po zakończonej redukcji dodano 5 kropli nadmiaru

roztworu SnCl_2 . Następnie roztwór ochładzano do temperatury pokojowej i dodano 10 ml 6-proc. roztworu HgCl_2 (sublimatu), aby usunąć nadmiar SnCl_2 , utleniając go do chlorku cyny(IV), przy czym sam HgCl_2 zredukował się do HgCl (kalemelu), wytrącającego się w postaci jedwabistego osadu.

Następnie do roztworu dodano 15 ml mieszanki kwasu siarkowego i fosforowego (150 ml $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{stęż}}$ + 150 ml $\text{H}_3\text{PO}_{4\text{stęż}}$ rozcieńczone do 1000 ml), co miało ułatwić rozpoznanie końca miareczkowania poprzez wytworzenie bezbarwnego zespolonego związku z żelazem, podczas gdy sól żelazowa wyraźnie zabarwia roztwór. Roztwór rozcieńczono do objętości około 150–200 ml, dodano 5 kropli 0,2-proc. difenylaminosulfonianu sodu jako wskaźnika i miareczkowano n/55,84 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,8771 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ rozpuszczone w 1000 ml wody). Dichromian potasu dodawano kroplami aż do wystąpienia intensywnie fioletowoniebieskiego koloru.

Zawartość żelaza obliczono według wzoru:

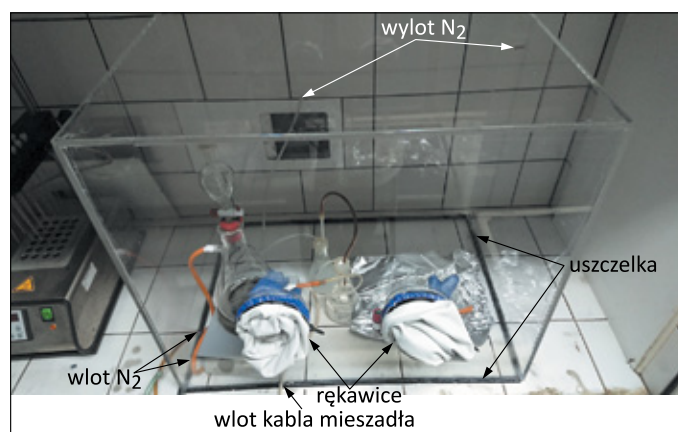
$$1 \text{ ml n/55,84 } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,1\% \text{ Fe (na 1 g próbki)} \quad (3)$$

Zawartość siarki pirytovej otrzymuje się, przyjmując, że jej ilość równa się ilości żelaza pirytovej pomnożonej przez 1,15. W niniejszej pracy założono, że całe żelazo zawarte w próbkach jest związane z pirytem. Ilość siarki organicznej obliczono, odejmując od siarki całkowitej zawartość siarki związanej z żelazem.

Metoda CRS (ang. chromium-reducible sulphur)

Metoda ta została opracowana na podstawie prac takich autorów jak: Canfield et al. (1986), Tuttle et al. (1986), Acholla i Orr (1993), Sullivan et al. (2000, 2004), Kallmeyer et al. (2004), Backlund et al. (2005), Muller et al. (2007), Burton et al. (2008) oraz Firdaus (2015), wykorzystujących kwaśny roztwór chlorku chromu(II) w HCl do redukcji siarki pirytovej i w obecności HCl uwolnienia jej w formie siarkowodoru. Jest to związek łatwo utleniający się, dlatego zarówno jego przygotowanie, jak i użycie wymaga działania w atmosferze beztlenowej, najczęściej azotu. W tym celu skonstruowano komorę rękawicową (rysunek 1).

Komorę każdorazowo była nakładana na przygotowany uprzednio zestaw doświadczalny (rysunek 2). Na mieszadle magnetycznym ustawiano kolbę reakcyjną z dwoma króćcami. W kolbie umieszczano uprzednio przesuszoną w 60°C (w atmosferze azotu przez 1 h) i utartą w moździerzu agatowym do jak najmniejszej frakcji próbkę kerogenu w ilości 75–250 mg zalaną 10 ml 95-proc. etanolu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oraz mieszadło magnetyczne. Etanol zapewnia lepszy kontakt próbki z roztworem reakcyjnym. Na kolbie zamontowany był rozdzielacz o pojemności 250 ml. Azot był doprowadzany do kolby przez wężyk zamontowany na górnym króćcu. Kolba reakcyjna była także połączona przez wężyk zamontowany na dolnym króćcu



Rysunek 1. Komora rękawicowa do przeprowadzenia ekstrakcji CRS

Figure 1. Glovebox used for CRS extraction



Rysunek 2. Zestaw do usuwania pirytu umieszczony w komorze rękawicowej

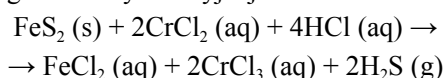
Figure 2. Pyrite removal set placed inside the glovebox

z kolbą stożkową z roztworem o pH 4 w postaci 0,1 M roztworu cytrynianu sodu (7,3525 g hydratu rozpuszczone w 250 ml roztworu), mającym za zadanie zapobiegać dostawaniu się cząsteczek aerozoli do roztworu pułapkowego. Obecność takiego

roztworu jest pożądana w przypadku zimnej ekstrakcji CRS, a w przypadku zastosowania ekstrakcji na ciepło i obecności chłodnicy zwrotnej nie jest konieczna (Kallmeyer et al., 2004). Na kolbie stożkowej zamontowano korek z dwoma otworami, przez które przechodziły dwa wężyki – doprowadzający i odprowadzający gazy (N₂ i wydzielony H₂S). Gazy z kolby wydostawały się poprzez wężyk, na którego końcu zamontowano pipetę Pasteura przechodzącą przez otwór w korku nałożonym na końcową (pułapkową) kolbę stożkową. W kolbie tej użyto roztworu octanu cynku (8 g Zn(CH₃COOH)₂H₂O rozpuszczone w wodzie destylowanej i dopełnione do 40 ml roztworu) rozpuszczonego w 160 ml 2M NaOH według przepisu Burtona et al. (2008). W roztworze tym zachodzi reakcja z siarkowodorem i strąca się biały osad ZnS. Przepływający cały czas azot był odprowadzany z kolby pułapkowej wężykiem przechodzącym przez drugi otwór w korku, a następnie wychodzącym na zewnątrz komory. Roztwory buforowe oraz pułapkowe były przygotowywane w dniu przeprowadzania analizy.

Przed nałożeniem komory przygotowano również po kilkadziesiąt mililitrów 0,5M HCl i 13M HCl i umieszczono je w małych szklanych kolbach z korkiem w komorze. W miejscu komory umieszczono także pojemniki z odpowiednią ilością sproszkowanego CrCl₂ (bezwodny proszek 99,99% *trace metal basis*, Sigma-Aldrich), cylinder miarowy o pojemności 25 ml, zlewkę z bagietką szklaną oraz pęsetę. Tuż przed nałożeniem komory włączono mieszadło magnetyczne, które działało przez cały czas trwania eksperymentu. Za pomocą teflonowej taśmy uszczelniono też wszelkie połączenia wężyków doprowadzających i odprowadzających gazy. Na tak przygotowany zestaw nakładano komorę, dopasowując idealnie miejsca przejścia wężyków z gazami i kabla mieszadła do otworów w komorze. Komorę oraz zestaw reakcyjny przepłukiwano azotem pod ciśnieniem 20 psi przez minimum 30 minut.

Po upływie 30 minut przy ciągłym przepływie azotu, używając rękawic zainstalowanych w komorze, przygotowano roztwór 1M CrCl₂. Sproszkowany CrCl₂ rozpuszczono w wodzie destylowanej, a następnie do roztworu dodano 0,5M HCl w następujących proporcjach: 1 g CrCl₂/8 ml H₂O/5 ml 0,5M HCl. Tak przygotowany roztwór wlewo do rozdzielacza i wkraplano do kolby reakcyjnej z próbką. Gdy cały roztwór znalazł się w kolbie, do rozdzielacza wlewo 6,5 ml 13M HCl i również wkraplano go do kolby reakcyjnej. W kolbie zachodzi reakcja:



Eksperyment każdorazowo był przeprowadzany przez 2 godziny przy ciągłym przepływie azotu pod ciśnieniem około 20 psi (1,37 bar).

Zastosowana ilość CrCl₂ wystarczyła do całkowitego rozłożenia pirytu dla 150 mg próbek kerogenu o około 5-proc.

zawartości siarki całkowitej. Nie była ona wystarczająca w przypadku 120 mg próbki o 12-proc. zawartości siarki całkowitej (większość stanowiła siarka pirytowa), dlatego proponuje się podwojenie ilości reagentów (2 mg CrCl₂) i stosowanie ilości próbek według zaleceń Sullivana et al. (2004).

Po zakończonym eksperymencie z komory w pierwszej kolejności usunięto kolbę reakcyjną, a roztwór wraz z kerogenem przeniesiono do szklanej celki i odwirowywano, przepłukując podgrzaną wodą destylowaną, wypłukując aniony chlorkowe aż do zaniku opalescencji w reakcji z AgNO₃. Następnie kerogen suszono przez 3 godziny w atmosferze azotu w 60°C. Wysuszoną próbkę kerogenu przechowuje się w szczelnie zamkniętej fiolce. Próbkę kerogenu po usuwaniu pirytu metodą CRS analizowano na analizatorze elementarnym, sprawdzając zawartość pierwiastków CHNS/O i porównując ich wzajemny udział w stosunku do próbki wyjściowej, kładąc szczególny nacisk na zawartość siarki. Aby mieć pewność, że cała siarka pirytowa została usunięta, należałoby po każdym eksperymencie redukcji CRS sprawdzać zawartość pirytu lub żelaza w próbce kerogenu.

Kolbę zawierającą wytrącony ZnS również usunięto z komory, aby jodometrycznie sprawdzić zawartość siarki. Do miareczkowania przygotowano następujące roztwory: 0,025M Na₂S₂O₃, 0,025M jodu standaryzowany tiosiarczanem sodu, 6M HCl oraz 1-proc. roztwór skrobi. Do roztworu w kolbie dodawano 1–2 ml roztworu skrobi, 40 ml 6M HCl, 10–25 ml 0,025M jodu (tak żeby niebieska barwa świadcząca o nadmiarze jodu była wyraźna). Następnie dodawano 0,025M Na₂S₂O₃ do zaniku niebieskiej barwy. Końcowy wynik otrzymano po odjęciu ilości 0,025M Na₂S₂O₃ użytego do miareczkowania ślepej próby.

Zawartość siarki pirytowej obliczano według wzoru (Burton et al., 2008):

$$\% \text{CRS} = \frac{[(V_1 \cdot M_1) - (V \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot M \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot 1600}{m} \quad (4)$$

gdzie:

V₁ – objętość roztworu jodu [ml],

M₁ – stężenie molowe roztworu jodu,

V Na₂S₂O₃ – objętość roztworu tiosiarczanu sodu,

M Na₂S₂O₃ – stężenie molowe roztworu tiosiarczanu sodu,

m = masa próbki [mg].

Wyniki i ich interpretacja

Próbki węgla posłużyły do sprawdzenia metod wykorzystujących kwas azotowy do usunięcia pirytu. W próbce węgla M-4 zawartość siarki całkowitej wynosiła 1,3%, a w próbce M-3 – 5,6% (tabela 1).

Tabela 1. Zawartość siarki pirytywowej i organicznej w próbkach węgla ekstrahowanych HNO₃**Table 1.** Pyritic and organic sulphur concentration in carbon samples extracted in HNO₃

Próbka	S	S _{FeS₂}	S _{FeS₂} śr	S _{FeS₂} śr	S _{org} *	S _{FeS₂} + S _{org}	(S _{FeS₂} + S _{org})/S	S - S _{FeS₂}	S _{org} **
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]*	[%]	[%]	[%]
M-4 I E	1,29	0,28	0,35	0,37	0,65	0,93	71,79	1,01	0,92
M-4 II E		0,43			0,58	1,01	78,02	0,86	
M-4 A Fe		0,36	0,39		0,61	0,98	75,72	0,93	
M-4 B Fe		0,43			0,63	1,05	81,59	0,86	
M-3 I E	5,62	1,80	1,82	1,85	0,32	2,12	37,73	3,82	3,77
M-3 II E		1,82			0,33	2,16	38,40	3,80	
M-3 III E		1,84			0,33	2,17	38,59	3,78	
M-3 A Fe		1,90	1,89		0,36	2,26	40,19	3,72	
M-3 B Fe		1,89			0,38	2,27	40,42	3,73	

E – usuwanie siarki pirytywowej metodą ekstrakcji i strącania BaSO₄;
 Fe – po usunięciu siarki pirytywowej i oszacowaniu jej ilości jako siarki związanej z żelazem;
 S – siarka całkowita w próbce wyjściowej; S_{FeS₂} – siarka pirytyowa; S_{FeS₂} śr – średnia wartość siarki pirytywowej dla danej próbki;
 * – siarka organiczna zmierzona w pozostałości po ekstrakcji HNO₃ na analizatorze elementarnym;
 S_{org}** – wynik końcowy

Dla obydwu metod otrzymano powtarzalne i porównywalne wyniki (tabela 1). Dla próbki M-4 średnia zawartość siarki pirytywowej wyniosła 0,37% (0,35% – w przypadku metody ekstrakcji, 0,39% – w przypadku metody siarki związanej z żelazem). Niska zawartości siarki pirytywowej w próbce generuje większą niepewność pomiarów i znaczącą rozbieżność między wynikami. Wyniki w przypadku większej zawartości siarki pirytywowej są bardziej spójne.

Zgodnie z przypuszczeniami zauważono, że ekstrakcja kwasem azotowym powoduje istotne przemiany próbki, co jest widoczne w zmianie procentowego udziału pierwiastków innych niż siarka w analizie po ekstrakcji. Przede wszystkim wzrasta procentowy udział tlenu (dwukrotnie dla próbki M-4

i trzykrotnie dla próbki M-3) oraz azotu (około 2,5-krotnie dla obydwu próbek), maleje natomiast udział węgla. Jest to widoczne także w stosunkach atomowych O/C i N/C. Zastanawiające jest to, że po zsumowaniu pomierzonej siarki pirytywowej w roztworze i organicznej w węglu po ekstrakcji – wartość znacznie odbiega od ilości siarki całkowitej zmierzonej w próbce początkowej (tabela 1 i 2). Może to mieć właśnie związek z utlenieniem i wzbogacaniem węgla w azot w trakcie ekstrakcji i wobec tego ilość siarki organicznej wyznaczono jako różnicę siarki całkowitej i pirytywowej.

Uśredniona zawartość siarki organicznej wynosi więc odpowiednio 0,92% dla próbki węgla M-4 i 3,77% dla próbki węgla M-3.

Tabela 2. Zestawienie wyników analizy elementarnej próbek węgla przed usuwaniem i po usuwaniu siarki pirytywowej**Table 2.** Summary of elemental analysis results for carbon samples before and after pyritic sulphur removal treatment

Próbka	Skład pierwiastkowy* [%]				S [%]	Stosunki atomowe			
	C	H	N	O		H/C	O/C	N/C	S/C
M-4	82,37	5,38	1,62	9,35	1,29	0,784	0,085	0,017	0,006
M-4 I E	72,68	4,52	4,07	18,08	0,65	0,746	0,187	0,048	0,003
M-4 II E	71,24	4,35	4,88	18,96	0,58	0,733	0,200	0,059	0,003
M-4 A Fe	72,43	4,45	4,39	18,12	0,61	0,738	0,188	0,052	0,003
M-4 B Fe	72,94	4,52	4,05	17,86	0,63	0,744	0,184	0,048	0,003
M-3	82,64	5,12	1,69	4,93	5,62	0,743	0,045	0,018	0,026
M-3 I E	74,92	4,71	4,30	15,75	0,32	0,754	0,158	0,049	0,002
M-3 II E	75,27	4,75	4,29	15,35	0,33	0,757	0,153	0,049	0,002
M-3 III E	75,14	4,75	4,29	15,49	0,33	0,759	0,155	0,049	0,002
M-3 A Fe	75,37	4,65	4,32	15,30	0,36	0,740	0,152	0,049	0,002
M-3 B Fe	74,25	4,58	4,08	16,72	0,38	0,740	0,169	0,047	0,002

* – bez substancji mineralnej, stan suchy; E – po usunięciu siarki pirytywowej metodą ekstrakcji;
 Fe – po usunięciu siarki pirytywowej, jako siarki związanej z żelazem; S – siarka całkowita w próbce wyjściowej

Separacja siarki w próbkach kerogenu

Wybrane próbki kerogenu charakteryzują się wysoką i zróżnicowaną zawartością substancji organicznej z TOC, wynoszącą od 2,27% w próbce D-1 do 8,21% TOC w próbce G-1 (tabela 3). Materia organiczna w tych skałach jest niedojrzała, w próbce D-1 z pogranicza generacji ropy. Ma ona dobry potencjał węglowodorowy, a wartości S_2 świadczą o znacznej ilości kerogenu w tych skałach, zwłaszcza w próbce G-1.

Wartości indeksu wodorowego HI i tlenowego OI wskazują, że kerogen w nich zawarty reprezentuje II typ (G-1 i D-1) i III typ (O-136).

Próbki kerogenu były analizowane pod kątem zawartości siarki organicznej i pirytywowej za pomocą trzech metod analitycznych. Do sprawdzonych na próbkach węgla metod ekstrakcji i siarki związanej żelazem, w których siarka pirytywowa jest usuwana za pomocą HNO_3 , dodano trzecią metodę redukcji siarki – za pomocą chlorku chromu(II). Ilość użytej próbki do analizy była znacznie mniejsza i wahała się od 75 mg (G-1 CRS2) do 300 mg (O-136 E), co najprawdopodobniej mogło być czynnikiem wpływającym na gorszą powtarzalność wyników. Najwięcej powtórzeń wszystkimi metodami wykonano w przypadku próbki G-1, w której zawartość siarki całkowitej wynosiła 14,24% (tabela 4).

Tabela 3. Wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval próbek z polskich Karpat zewnętrznych

Table 3. Summary of Rock Eval pyrolysis for samples from Polish Outer Carpathians

Próbka	T_{max}	S_1	S_2	S_3	PI	PC	RC	TOC	HI	OI	MINC
	[°C]	[mg/g skały]	[mg/g skały]	[mg/g skały]		[%]	[%]	[%]	[mg/g TOC]	[mg/g CO ₂]	[%]
O-136	424	0,21	2,24	2,59	0,09	0,39	6,23	6,62	34	39	0,31
G-1	408	1,21	33,39	1,38	0,03	3,02	5,19	8,21	407	17	0,31
D-1	434	0,34	4,99	0,64	0,06	0,48	1,79	2,27	220	28	1,26

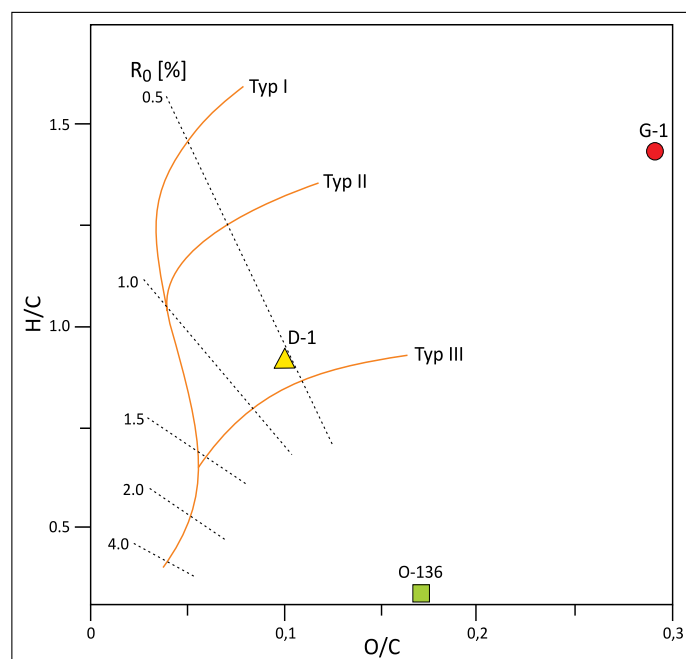
T_{max} – temperatura, w której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów [°C];
 S_1 – zawartość wolnych węglowodorów [mgHC/g skały]; S_2 – ilość węglowodorów uwalnianych podczas krakingu kerogenu [mgHC/g skały];
 S_3 – ilość CO₂ powstałego z destrukcji substancji organicznej [mgCO₂/g skały];
 PI = $S_1 / (S_1 + S_2)$ – wskaźnik generowania; PC – zawartość węgla pirolitycznego [% wag.]; RC – zawartość węgla rezydualnego [% wag.];
 TOC – całkowita zawartość węgla organicznego [% wag.]; HI – wskaźnik wodorowy [mgHC/gTOC]; OI – wskaźnik tlenowy [mgCO₂/gTOC];
 MINC – całkowita zawartość węgla mineralnego [% wag.]

Podobną interpretację można otrzymać, nanosząc wartości stosunków atomowych H/C i O/C na diagram Van Krevelena (rysunek 3).

Podczas pierwszej analizy metodą z chlorkiem chromu(II) (G-1 CRS) założono mniejszą ilość siarki pirytywowej w próbce niż w rzeczywistości i użyto za małej ilości 1M kwaśnego roztworu CrCl₂. Część siarki pirytywowej pozostała w osadzie odzyskanym po ekstrakcji, dając wyższą procentową zawartość siarki niż w kolejnych analizach, co potwierdziła analiza spektroskopii w podczerwieni FTIR w zakresie podczerwieni średniej (ang. *middle infrared spectroscopy*, MIR). Podczas drugiego eksperymentu użyto zbyt stężonego roztworu HCl, co spowodowało stopienie plastikowej obudowy mieszadła, dlatego też brak jest wyniku dla siarki organicznej w osadzie po ekstrakcji.

Inaczej niż dla próbek węgla – w metodach z czynnikiem utleniającym (kwasem HNO₃) procentowe zawartości pierwiastków w próbkach po analizie zmieniają się bardziej proporcjonalnie, bez wyraźnych zmian w stosunkach atomowych (tabela 5); we wszystkich próbkach po ekstrakcji HNO₃ zauważono zmianę barwy kerogenu z czarnej na brunatną. Ostatecznie, uśredniając wyniki z wszystkich metod, ilość siarki pirytywowej oszacowano na 9,51% w całej masie próbki, co stanowi 66,8% siarki całkowitej.

Większe rozbieżności zauważono w wynikach analiz kerogenu D-1, zawierającego 5,70% siarki, gdzie w przypadku metody CRS średnia ilość siarki pirytywowej wyniosła 3,94%, a w przypadku metody siarki związanej z żelazem – 3,16%



Rysunek 3. Diagram Van Krevelena (H/C vs. O/C) dla próbek kerogenu

Figure 3. Van Krevelen diagram (H/C vs. O/C) of kerogen samples

(tabela 4). Biorąc pod uwagę procentową zawartość siarki organicznej w kerogenie po analizie wynoszącą 0,8% dla metody CRS i 1,0% dla metody siarki związanej z żelazem, uznaje się, że zmierzone większe wartości siarki pirytovej są prawidłowe. W próbce D-1 widoczna jest zmiana stosunku atomowego w przypadku metody z użyciem kwasu azotowego – wzrasta udział tlenu i azotu.

W próbce kerogenu O-136, o całkowitej zawartości siarki wynoszącej 4,44%, wykonano analizy metodami z działaniem

na próbkę kwasem azotowym. Otrzymane wartości siarki pirytovej nie wykazują dobrej zbieżności, a ich średnia wartość to 3,64%. Z kolei zawartość siarki organicznej w kerogenie po analizie dla obydwu metod dała zbliżone wartości: 1,1% i 1,2%.

Za końcowy wynik uznaje się ilość siarki pirytovej wynoszącą 3,24% oraz organicznej: 1,13%. Działanie HNO₃ spowodowało znaczny wzrost stosunku O/C i H/C w próbce kerogenu O-136 (tabela 5).

Tabela 4. Zawartość siarki pirytovej i organicznej w próbkach kerogenu

Table 4. Pyritic and organic sulphur concentration in kerogen samples

Próbka	S	S _{FeS₂}	S _{FeS₂} śr	S _{org}	S _{org} **	S _{org} /S	S _{FeS₂} + S _{org} *	(S _{FeS₂} + S _{org})/S
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
G-1 CRS*	14,24	4,93	9,51	6,71	4,74	33,3	11,64	81,8
G-1 CRS2		9,76		b.d.			b.d.	
G-1 E1		9,17		4,68			13,85	97,3
G-1 E2		9,53		4,51			14,03	98,6
G-1 Fe3		9,60		4,93			14,53	102,1
G-1 Fe4		b.d.		4,86			b.d.	b.d.
D-1 CRS	5,70	3,95	3,68	b.d.	0,86	17,8	b.d.	b.d.
D-1 CRS2		3,92		0,77			4,69	82,1
D-1 Fe		3,16		0,95			4,11	72,1
O-136 Fe	4,44	4,05	3,64	1,12	1,13	25,9	5,17	116,4
O-136 E		3,24		1,14			4,38	98,6

E – usuwanie siarki pirytovej metodą ekstrakcji i strącania BaSO₄;

Fe – po usunięciu siarki pirytovej i oszacowaniu jej ilości jako siarki związanej z żelazem; CRS – po usunięciu siarki pirytovej CrCl₂;

S – siarka całkowita w próbce wyjściowej; S_{FeS₂} – siarka pirytova; S_{FeS₂} śr – średnia wartość siarki pirytovej dla danej próbki;

* – siarka organiczna zmierzona w pozostałości po ekstrakcji HNO₃ na analizatorze elementarnym; S_{org}** – wynik końcowy

Tabela 5. Zestawienie wyników analizy elementarnej próbek kerogenu przed usuwaniem i po usuwaniu siarki pirytovej

Table 5. Summary of elemental analysis results for kerogen samples before and after pyritic sulphur removal treatment

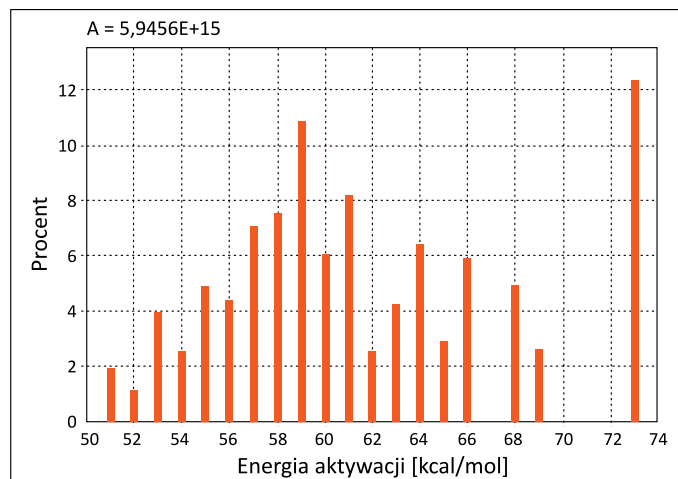
Próbka	Skład pierwiastkowy* [%]				S [%]	Stosunki atomowe			
	C	H	N	O		H/C	O/C	N/C	S/C
G-1	55,87	1,52	6,75	21,63	14,24	0,326	0,290	0,104	0,096
G-1 CRS	70,80	1,90	6,81	13,78	6,71	0,322	0,146	0,082	0,036
G-1 CRS2	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
G-1 E1	63,57	4,38	6,07	21,31	4,68	0,826	0,251	0,082	0,028
G-1 E2	64,22	4,33	5,84	21,11	4,51	0,808	0,247	0,078	0,026
G-1 Fe3	65,07	4,37	5,89	19,75	4,93	0,805	0,228	0,078	0,028
G-1 Fe4	64,69	4,31	5,91	20,23	4,86	0,800	0,235	0,078	0,028
D-1	76,26	2,01	5,75	10,28	5,70	0,316	0,101	0,065	0,028
D-1 CRS	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
D-1 CRS2	83,36	2,22	5,87	7,78	0,77	0,320	0,070	0,060	0,003
D-1 Fe	78,16	4,87	3,92	12,10	0,95	0,748	0,116	0,043	0,005
O-136 O	72,85	1,78	4,23	16,70	4,44	0,294	0,172	0,050	0,023
O-136 Fe	68,92	3,70	4,06	22,20	1,12	0,644	0,242	0,051	0,006
O-136 E	69,06	3,62	3,97	22,21	1,14	0,629	0,241	0,049	0,006

* – bez substancji mineralnej, stan suchy; E – usuwanie siarki pirytovej metodą ekstrakcji i strącania BaSO₄;

Fe – po usunięciu siarki pirytovej i oszacowaniu jej ilości jako siarki związanej z żelazem; CRS – po usunięciu siarki pirytovej CrCl₂

Zawartość siarki a energia aktywacji

Wiązania S-S i C-S są słabsze niż C-C, dlatego też duża zawartość siarki organicznej w próbce powinna wpływać na energię aktywacji kerogenu, obniżając ją (Tannenbaum i Aizenshtat, 1985; Orr, 1986; Baskin i Peters, 1992). Zmierzono energię aktywacji kerogenu w próbkach skalnych, pozostałościach po ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz po izolacji kerogenu i wydzieleniu siarki pirytovej z użyciem HNO₃ oraz metodą CRS. Wśród badanych próbek najwięcej siarki organicznej znajduje się w kerogenie próbki G-1 – 4,74%, mniej w próbce O-136 – 1,13%, a najmniej w próbce D-1 – 0,86%. Na tak niewielkim zbiorze próbek nie można niestety wyznaczyć korelacji pomiędzy ilością siarki organicznej a energią aktywacji kerogenu (rysunek 4–6).



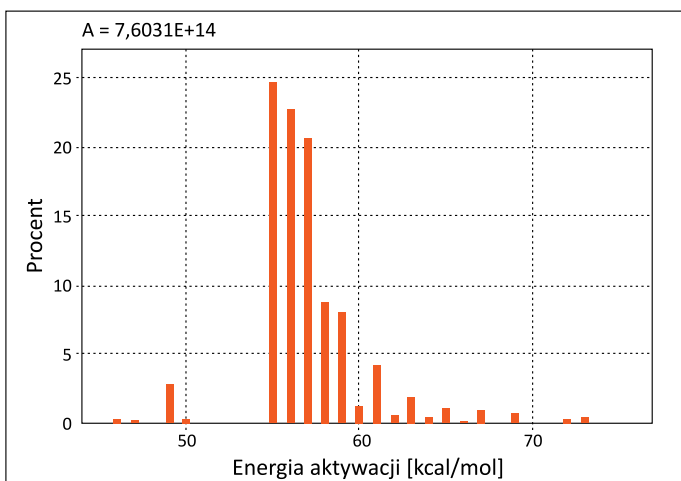
Rysunek 6. Zależność wygenerowanej frakcji kerogenu od energii aktywacji dla próbki kerogenu O-136 z warstw istebniańskich

Figure 6. Correlation of generated kerogen fraction and energy of activation for Istebna Beds kerogen sample O-136

Można natomiast łatwo zauważyć zmiany energii aktywacji po preparatyce, jakiej został poddany kerogen, co jest widoczne na modelu generacji węglowodorów w czasie geologicznym dla próbki G-1 (rysunek 7). Ekstrakcja rozpuszczalnikowa powoduje niewielkie obniżenie energii aktywacji, izolacja kerogenu natomiast ją podwyższa. Usuwanie siarki pirytovej powoduje dalsze przesunięcie rozkładu w stronę wyższych energii, natomiast – co interesujące – rozkład ten bez względu na stosowaną metodę jest niemal identyczny, z przesunięciem o 10 kcal/mol w stronę wyższych energii w przypadku kerogenu po analizie CRS. Podobne zależności zmian energii aktywacji w zależności od preparatyki wystąpiły w analizie pozostałych dwóch próbek kerogenu. W celu uniknięcia błędnej interpretacji sugeruje się więc prowadzenie tego typu badań na kerogenie zawartym w próbce skalnej i niepoddanym kolejnym etapom preparatyki.

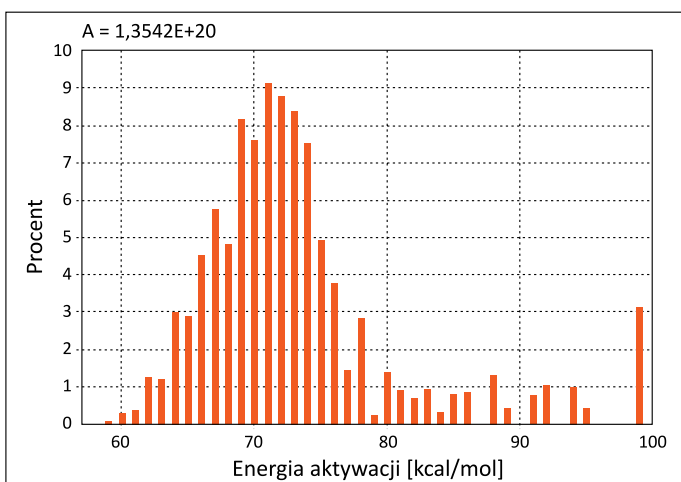
Wnioski

1. Wykonane analizy pozwalają stwierdzić, że użyte w pracy metody badawcze mogą być z powodzeniem stosowane do określania ilości siarki organicznej i pirytovej w kerogenie.
2. Ilość siarki organicznej określono na 0,86% dla próbki z warstw spaskich (jednostka skolska), 1,13% dla warstw istebniańskich dolnych (jednostka śląska) i 4,74% dla warstw menilitowych (jednostka skolska).
3. Siarka organiczna w badanych próbkach stanowi mniej niż 1/3 siarki całkowitej: od 18% dla próbki z warstw spaskich, poprzez 25% dla próbki z warstw istebniańskich dolnych, po 33% dla próbki z warstw menilitowych. Biorąc pod uwagę fakt, że tylko siarka organiczna ma wpływ na obniżenie



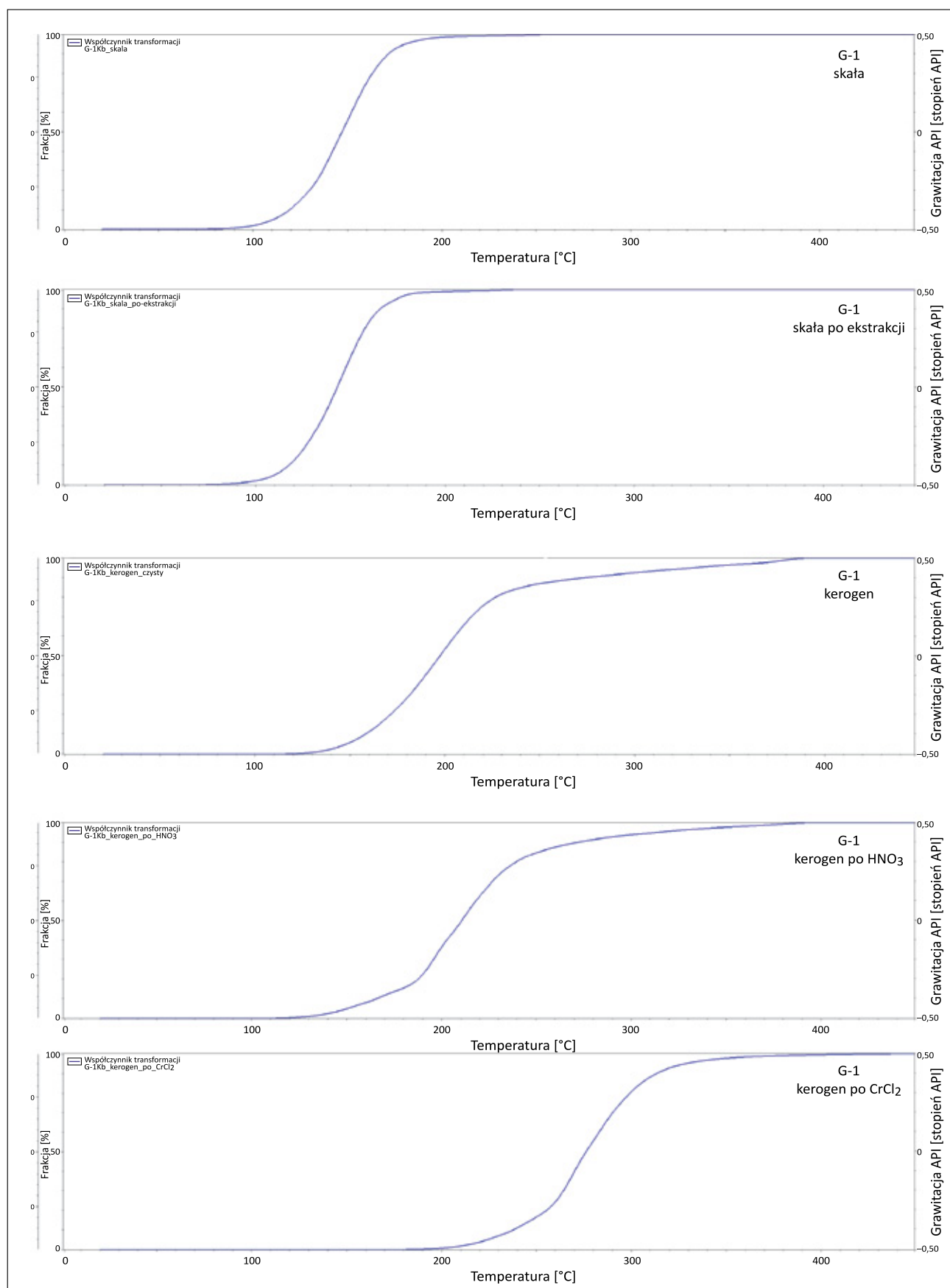
Rysunek 4. Zależność wygenerowanej frakcji kerogenu od energii aktywacji dla próbki kerogenu D-1 z łupków spaskich

Figure 4. Correlation of generated kerogen fraction and energy of activation for Spas shales kerogen sample D-1



Rysunek 5. Zależność wygenerowanej frakcji kerogenu od energii aktywacji dla próbki kerogenu G-1 z warstw menilitowych

Figure 5. Correlation of generated kerogen fraction and energy of activation for Menilite Beds kerogen sample G-1



Rysunek 7. Model rozkładu kerogenu w czasie geologicznym pod wpływem temperatury w zależności od preparatyki próbki na przykładzie próbki skalnej z warstw menilitowych G-1

Figure 7. Model of kerogen decomposition in geological time depending on temperature conditions of Menilite Beds sample G-1 given for different stage of kerogen preparation

energii aktywacji kerogenu, jest to istotna informacja, gdyż uwzględnianie siarki całkowitej bez określania ilości siarki organicznej może prowadzić do błędnych wniosków odnośnie do przypuszczalnych parametrów kerogenu.

4. Oznaczenia siarki pirytovej przy użyciu ekstrakcji HNO₃, zarówno na podstawie strącania siarczanu baru, jak i zawartości żelaza, dają porównywalne wyniki przy użyciu 1 g próbki o zawartości siarki całkowitej powyżej 1,5%. Powtarzalność jest również zachowana dla 200 mg próbek o zawartości siarki całkowitej powyżej 10%.
5. Metody wykorzystujące kwas azotowy powodują utlenienie i wzbogacenie w azot analizowanej próbki, co jest widoczne w zmianie wartości stosunków atomowych, a czasem również w barwie próbki po analizie. Nie zauważono takich przemian w próbce poddanej metodzie CRS.
6. Nie wykazano różnicy pomiędzy ekstrakcją HNO₃ na zimno przez 24 godziny a ekstrakcją na gorąco przez 30 minut.
7. Na podstawie kilku powtórzeń zauważono, że metoda CRS powoduje lepsze usunięcie siarki pirytovej – oszacowane zostały wyższe wartości siarki pirytovej oraz mniej siarki pozostałej w próbce po redukcji roztworem CrCl₂. Dla potwierdzenia tego spostrzeżenia należałoby wykonać więcej analiz tej samej próbki różnymi metodami.
8. Należałoby zastanowić się nad ewentualną modyfikacją roztworu pułpkowego w metodzie CRS, aby ułatwić późniejsze oznaczenie jodometryczne.
9. Przedstawione w pracy metody określania ilości siarki pirytovej i organicznej są czasochłonne i kosztowne, dlatego powinny być stosowane w uzasadnionych przypadkach, wtedy gdy wnoszą cenną informację.
10. Dla poprawnej korelacji ilości siarki organicznej z energią aktywacji kerogenu należałoby oznaczyć siarkę organiczną przynajmniej dla 10 różnych próbek.
11. Energia aktywacji kerogenu może być błędnie oszacowana poprzez użycie do pirolizy Rock-Eval próbki skalnej poddanej wcześniejszej preparatyce. Zaobserwowano, że ekstrakcja rozpuszczalnikowa obniża energię aktywacji, a izolacja kerogenu i separacja siarki pirytovej znacznie ją podwyższa. Zaleca się więc stosowanie do analiz na aparacie Rock-Eval surowych próbek skalnych.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wydzielenie i ocena ilościowa siarki organicznej i nieorganicznej zawartej w kerogenie wraz z ewaluacją jej wpływu na parametry kinetyczne* – praca INiG – PIB na zlecenie MEiN; nr zlecenia: 0071/SG/2021, nr archiwalny: DK-4100-0059/2021.

Literatura

Acholla F.V., Orr W.L., 1993. Pyrite Removal from Kerogen without Altering Organic Matter: The Chromous Chloride Method. *Energy & Fuels*, 7: 406–410. DOI: 10.1021/ef00039a012.

- Aizenshtat Z., Krein E.B., Vairavamurthy M.A., Goldstein T.P., 1995. Role of sulphur in the transformations of sedimentary organic matter: a mechanistic overview. *ACS Symposium Series*, 612: 16–37. DOI: 10.1021/bk-1995-0612.ch002.
- Amrani A., 2014. Organosulphur Compounds: Molecular and Isotopic Evolution from Biota to Oil and Gas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42: 733–768. DOI: 10.1146/annurev-earth-050212-124126.
- Amrani A., Lewan M.D., Aizenshtat Z., 2005. Stable sulphur isotope partitioning during simulated petroleum formation as determined by hydrous pyrolysis of Ghareb Limestone, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 5317–5331. DOI: 10.1016/j.gca.2005.06.026.
- Backlund K., Boman A., Frojdo S., Astrom M., 2005. An analytical procedure for determination of sulphur species and isotopes in boreal acid sulphate soils and sediments. *Agricultural and Food Science*, 14(1): 70–82. DOI: 10.2137/1459606054224147.
- Baskin D.K., Peters K.E., 1992. Early generation characteristics of a sulphur-rich Monterey kerogen. *AAPG Bull.*, 76: 1–13.
- Burton E.D., Sullivan L.A., Bush R.T., Johnston S.G., Keene A.F., 2008. A simple and inexpensive chromium-reducible sulphur method for acid-sulfate soils. *Applied Geochemistry*, 23: 2759–2766. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2008.07.007.
- Canfield D.E., Raiswell R., Westrich J.T., Reaves C.M., Berner R.A., 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulphur in sediments and shales. *Chemical Geology*, 54(1–2): 149–155. DOI: 10.1016/0009-2541(86)90078-1.
- Curtis J.B., Kotarba M.J., Lewan M.D., Więclaw D., 2004. Oil/source rock correlations in the Polish Flysch Carpathians and Mesozoic basement and organic facies of the Oligocene Menilite Shales: insights from hydrous pyrolysis experiments. *Organic Geochemistry*, 35(11–12): 1573–1596. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2004.06.018.
- Firdaus G.A., 2015. Laboratory measurements of electrical resistivity of kerogen in organic – rich mudrocks. Master Thesis. *Texas A&M University*: 1–80.
- Kallmeyer J., Ferdelman T.G., Weber A., Fossing H., Jørgensen B.B., 2004. A cold chromium distillation procedure for radiolabeled sulfide applied to sulfate reduction measurements. *Limnology and Oceanography. Methods*, 2: 171–180. DOI: 10.4319/lom.2004.2.171.
- Kelemen S.R., Sansone M., Walters C.C., Kwiatek P.J., Bolin T., 2012. Thermal transformations of organic and inorganic sulphur in Type II kerogen quantified by S-XANES. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 83: 61–78. DOI: 10.1016/j.gca.2011.12.015.
- Koopmans M.P., Carson F.C., Sinninghe Damsté J.S., Lewan D., 1998. Biomarker generation from type II-S kerogens in claystone and limestone during hydrous and anhydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 29: 1395–402. DOI: 10.1016/S0146-6380(98)00187-9.
- Koopmans M.P., de Leeuw J.W., Lewan M.D., Sinninghe Damsté J.S., 1996. Impact of diagenesis and catagenesis on sulphur and oxygen sequestration of biomarkers as revealed by artificial maturation of an immature sedimentary rock. *Organic Geochemistry*, 25: 391–426. DOI: 10.1016/S0146-6380(96)00144-1.
- Kosakowski P., Więclaw D., Kotarba M.J., 2009. Charakterystyka macierzystości wybranych utworów fliszowych w przygranicznej strefie polskich Karpat Zewnętrznych. *Geologia*, 35(4/1): 155–190.
- Kotarba M.J., Koltun Y.V., 2006. The origin and habitat of hydrocarbons of the Polish and Ukrainian parts of the Carpathian Province. [W:] Golonka J., Picha F.J. (eds.). *The Carpathians and their foreland: Geology and hydrocarbon resources. AAPG Memoir*, 84: 395–442. DOI: 10.1306/985605M843074.

- Lewan M.D., 1998. Sulphur-radical control on petroleum formation rates. *Nature*, 391:164–66. DOI: 10.1038/34391.
- Lewan M.D., Kotarba M.J., Curtis J.B., Więclaw D., Kosakowski P., 2006. Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and -IIS kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 3351–3368. DOI: 10.1016/j.gca.2006.04.024.
- Lord III C.J., 1982. A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials. *Journal of Sedimentary Petrology*, 52: 664–666.
- Matyasik I., 2009. System naftowy jednostki śląskiej i dukielskiej w rejonie Jasło–Krosno–Sanok. *Nafta-Gaz*, 65(3): 201–206.
- Muller E., Ader M., Chaduteau C., Cartigny P., Baton F., Philippot P., 2017. The use of chromium reduction in the analysis of organic carbon and inorganic sulfur isotope compositions in Archean rocks. *Chemical Geology*, 457: 68–74. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.03.014
- Orr W.L., 1986. Kerogen/asphaltene/sulphur relationships in sulphur-rich Monterey oils. *Organic Geochemistry*, 10: 499–516. DOI: 10.1016/0146-6380(86)90049-5.
- Robl T.L., Taulbee D.N., 1995. Demineralization and Kerogen Maceral Separation and Chemistry. [W:] Snape C. (ed.). *Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*, 455: 35–50. DOI: 10.1007/978-94-011-0317-6_3.
- Roga B., Wnękowska L., 1966. Analiza węgla i koksu. *Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa*: 1–402.
- Sinninghe Damsté J.S., de Leeuw J.W., 1990. Analysis, structure and geochemical significance of organically bound sulphur in the geosphere: state of the art and future research. *Organic Geochemistry*, 16: 1077–101. DOI: 10.1016/0146-6380(90)90145-P.
- Spunda K., Matyasik I., 2019. Geochemiczna charakterystyka próbek z warstw istebniańskich jako skał potencjalnie macierzystych. *Nafta-Gaz*, 75(3): 139–149. DOI: 10.18668/NG.2019.03.02.
- Sullivan L.A., Bush R.T., McConchie D., 2000. A modified chromium-reducible sulphur method for reduced inorganic sulphur: optimum reaction time for acid sulfate soil. *Australian Journal of Soil Research*, 38(3): 729–734. DOI: 10.1071/SR99088.
- Sullivan L.A., Bush R.T., McConchie D., Lancaster G., Haskins P.G., Clark M.W., 1999. Comparison of peroxide-oxidisable sulphur and chromium-reducible sulphur methods for determination of reduced inorganic sulphur in soil. *Australian Journal of Soil Research*, 37: 255–265. DOI: 10.1071/S98074.
- Sullivan L.A. Bush R.T., McConchie D., Lancaster G., Haskins P.G., Clark M., Lin C., Saenger P., 2004. Chromium reducible sulphur (SCR) – Method Code 22B. [W:] Ahern C.R., McElnea A.E., Sullivan L.A. (eds.). *Acid Sulfate Soils Laboratory Methods Guidelines. Department of Natural Resources, Mines and Energy, Indooroopilly, Queensland, Australia*.
- Tannenbaum E., Aizenshtat Z., 1985. Formation of immature asphalt from organic-rich carbonate rocks. I. Geochemical correlation. *Organic Geochemistry*, 8: 181–192. DOI: 10.1016/0146-6380(85)90037-3.
- Tissot B.P., Welte D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. 2nd Edition. *Springer-Verlag, Berlin*: 1–699.
- Tuttle M.L., Goldhaber M.B., Williamson D.L., 1986. An analytical scheme for determining forms of sulphur in oil shales and associated rocks. *Talanta*, 33: 953–961. DOI: 10.1016/0039-9140(86)80234-x.
- Więclaw D., 2002. Geneza oligoceńskiej ropy naftowej polskich Karpat fliszowych – siarka organiczna w kerogenie warstw menilitowych a kinetyka procesu generowania węglowodorów. *Praca doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica, Kraków*.
- Wilkin R.T., Bischoff K.J., 2006. Coulometric determination of total sulfur and reduced inorganic sulfur fractions in environmental samples. *Talanta*, 70: 766–773. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.01.034.
- Zhabina N.N., Volkov I.I., 1978. A method of determination of various sulphur compounds in sea sediments and rocks. [W:] Krumbein W.E. (ed.). *Environmental Biogeochemistry: Methods, Metals and Assessment*, vol. 3. *Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich.*: 735–745.



Mgr Kinga WENCEL
 Specjalista inżynierjno-techniczny w Zakładzie
 Geologii i Geochemii
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: kinga.wencel@inig.pl