

## Ilościowa ocena i wydzielenie różnych form siarki w próbkach geologicznych wraz z zastosowaniem do badań pochodzenia związków siarki w systemach naftowych

### Quantitative assessment and isolation of various sulphur forms in geological samples and its application in investigation of sulphur compounds origin in petroleum systems

Kinga Wencel, Wojciech Bielań

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Siarka występuje w naturze w bogactwie form – jako siarka elementarna, siarczki, siarczany, organiczne związki siarki (OZS, ang. *organic sulfur compounds*, OSC). W pracy zbadano zależności pomiędzy występowaniem siarki w ropach i skałach macierzystych. Wydzielono siarkę pirytową, pierwiastkową, organiczną w kerogenie oraz OZS w bituminach. Do rozdzielania siarki pirytovej pozostałej po izolacji kerogenu zastosowano metodę redukcji kwaśnym roztworem chlorku chromu (II) (ang. *chromium reducible sulfur method*, CRS), przeprowadzaną w inertej atmosferze azotu w komorze rękawicowej. Zastosowanie  $\text{CrCl}_2$  w obecności HCl powoduje wydzielenie siarki pirytovej w postaci  $\text{H}_2\text{S}$ . Siarkowodór jest następnie wprowadzany do roztworu  $\text{AgNO}_3$ , gdzie zachodzi reakcja z wytrąceniem się czarnego osadu  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Ilość wytrąconej siarki była oznaczana wagowo, a kerogen i siarczki srebra (I) były poddawane badaniom izotopów siarki. Analiza elementarna badanego materiału przed usunięciem i po usunięciu siarki pirytovej oraz obliczenie stosunków atomowych H/C, O/C, N/C, S/C potwierdziły przydatność metody wykazanej w poprzednich badaniach i nie uwidoczniły istotnych zmian w badanym kerogenie. W pracy oddzielono siarkę pirytową od organicznej w kerogenie z wybranych próbek warstw menilitowych z zewnętrznych Karpat fliszowych oraz poddano obie formy tego pierwiastka badaniom izotopowym, a także skorelowano z danymi dotyczącymi innych form występowania siarki w skałach, bituminach i ropach. Co istotne, znaczną część siarki całkowitej w kerogenie stanowi siarka pirytovej, co implikuje konieczność rozdzielania jej od siarki organicznej w celu sformułowania poprawnych wniosków dotyczących energii aktywacji kerogenu i tempa generacji węglowodorów. Badania izotopowe potwierdzają wcześniejsze interpretacje pochodzenia piryty z procesu bakteryjnej redukcji siarczanów i euksynicznego środowiska depozycji oligoceńskich osadów w basenie Paratetydy.

**Słowa kluczowe:** kerogen, siarka zredukowana chromem (CRS), warstwy menilitowe, bakteryjna redukcja siarczanów, analiza elementarna, izotopy siarki.

**ABSTRACT:** Sulphur occurs in nature in a variety of forms: as elemental sulphur, sulphides, sulphates, and organic sulphur compounds (OSC). The work investigated the relationship between the presence of sulphur in crude oil and source rocks. Pyritic and organic sulphur was isolated in kerogen, while OSC and elemental sulphur was isolated in bitumens. The chromium reducible sulphur method (CRS) carried out in an inert nitrogen atmosphere in a glove box was used to separate pyritic sulphur remaining after kerogen isolation. The use of a  $\text{CrCl}_2$  solution in HCl results in the release of pyritic sulphur in the form of  $\text{H}_2\text{S}$ . Hydrogen sulphide is later introduced into the  $\text{AgNO}_3$  solution, where reaction occurs resulting in precipitation of black  $\text{Ag}_2\text{S}$ . The amount of precipitated sulphur was determined by weight, while kerogen remains and silver (I) sulphide underwent sulphur isotope testing. The elemental analysis of the tested material before and after the removal of pyritic sulphur and the calculation of the atomic H/C, O/C, N/C, S/C ratios confirmed the usefulness of the method demonstrated in previous studies and did not show any significant changes in the tested kerogen. In the work, pyritic sulphur was separated from organic sulphur in kerogen from selected samples of Menilite Beds from the Outer Carpathians and subjected to isotope tests, and correlated with data on other forms of sulphur occurrence in rocks, bitumens and crudes. A significant part of the total sulphur in kerogen is pyritic sulphur, which without determining the content of organic sulphur may lead to incorrect assumptions regarding the activation energy of kerogen and the rate of hydrocarbon generation. Isotopic studies confirm earlier interpretations of the origin of pyrite by bacterial reduction of sulphates and the euxinic environment of the deposition of Oligocene sediments in the Paratethys Basin.

**Key words:** kerogen, chromium-reduced sulfur (CRS), Menilite Beds, bacterial sulfate reduction, elemental analysis, sulfur isotopes.

Autor do korespondencji: W. Bielań, e-mail: [wojciech.bielen@inig.pl](mailto:wojciech.bielen@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 14.02.2023 r. Zatwierdzono do druku: 16.06.2023 r.

## Wstęp

Siarka stanowi pospolity element współczesnych i dawnych osadów morskich oraz wodnolądowych. Występuje w postaci pirytu, kwaśnych lotnych siarczków, siarki pierwiastkowej, siarczanów i siarki organicznej. Określenie obecności różnych form siarki w danej skale dostarcza istotnych informacji na temat jej środowiska sedymentacji i diagenety oraz mechanizmów inkorporacji siarki i przemian jej związków (Canfield et al., 1986). Ze względu na różnorodność związków, w jakich można znaleźć siarkę, wymaga to wieloetapowej i złożonej preparatyki. Tuttle et al. (1986) opracowali sekwencyjny rozdział form siarki, wyróżniając wśród nich: siarczany rozpuszczalne w wodzie, kwaśne lotne siarczki (AVS), siarczany rozpuszczalne w kwasie, siarkę pirytową oraz kerogenową. Metoda ta, poszerzona o badania siarki w bituminach, była stosowana w późniejszych pracach (np. Muller et al., 2017; Rosenberg et al., 2017). Szczególną trudność przez lata stanowiło oddzielenie w kerogenie siarki pirytovej od organicznej. Początkowo w tym celu używano silnych utleniaczy, jak woda królewska, które powodowały utlenianie siarki pirytovej do siarczanów, przy czym równocześnie utlenieniu i innym niekorzystnym przemianom ulegała próbka wyjściowa (Canfield et al., 1986). W niniejszej pracy zastosowano metodę ekstrakcji próbki kwaśnym roztworem chlorku chromu (II) (ang. *chromium reducible sulfur method*, CRS), w której do roztworu uwalniana jest siarka pirytovej w postaci  $H_2S$  wytrącającego się później jako  $ZnS$ ,  $CdS$  lub  $Ag_2S$  w zależności od użytego roztworu strącającego (Zhabina i Volkov, 1978; Canfield et al., 1986; Tuttle et al., 1986; Acholla i Orr, 1993; Robl i Taulbee, 1995; Sullivan et al., 1999, 2000; Kallmeyer et al., 2004; Backlund et al., 2005; Wilkin i Bischoff, 2006; Burton et al., 2008; Firdaus, 2015; Wencel, 2022). Metoda ta, opracowana i wdrożona we wcześniejszych badaniach prowadzonych w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym (Wencel, 2022), została zmodyfikowana, aby móc przeprowadzić badania izotopowe zarówno dla siarki organicznej w kerogenie, jak i wydzielonej siarki pirytovej. W niniejszej pracy podjęto próbę ilościowego oznaczenia oraz wydzielenia różnych form siarki nieorganicznej i organicznej w skałach potencjalnie macierzystych oraz ropach karpackich. Badania te poszerzono o analizy izotopów siarki w kerogenie i piryecie oraz dystrybucji związków siarki zawartych we frakcjach apolarniej i aromatycznej wydzielonych z bituminów obecnych w próbkach skalnych.

## Część teoretyczna

Siarka organiczna odgrywa znaczącą rolę w termicznych przemianach substancji organicznej (Amrani, 2014),

zachodzących w następującej kolejności: kerogen → bituminy → ropa naftowa (Tissot i Welte, 1984). Wiązania siarka–siarka w protokerogenie i niedojrzałym kerogenie są nietrwałe i zastępowane przy tworzeniu bituminów i niedojrzałych rop przez wiązania węgiel–siarka i siarkę wbudowaną w pierścien aromatyczny. W kolejnym etapie aromatyczne struktury ulegają połączeniu, tworząc na przykład dibenzotiofeny oraz pirobotuminy w przejrzalnych węglowodorach (Sinninghe Damsté i de Leeuw, 1990; Aizenshtat et al., 1995). W każdym z tych etapów następuje zubożenie w siarkę, przeważnie uwalnianą w postaci  $H_2S$  (Tannenbaum i Aizenshtat, 1985; Orr, 1986; Koopmans et al., 1998; Amrani et al., 2005). Wiązania S–S (energia 250 kJ/mol) i C–S (energia 250 kJ/mol) są słabsze niż C–C (energia 350 kJ/mol) i powodują wzrost tempa generacji węglowodorów z kerogenów bogatych w siarkę (Lovering i Laidler, 1960; Tannenbaum i Aizenshtat, 1985; Orr, 1986; Baskin i Peters, 1992), co oznacza, że bogaty w siarkę 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 inicjują rozpad wiązań C–C, powodując wczesną generację ropy naftowej (Lewan, 1998). Znaczenie siarki w procesach generacji węglowodorów podkreśla fakt, że wyróżniono odrębny typ wzbogaconego w siarkę kerogenu IIS, zdolnego do produkcji nisko przeobrażonej ropy naftowej w obniżonej temperaturze (Orr, 1986). Kerogeny te mają wartości stosunku atomowego S/C > 0,04 (Orr, 1986) oraz zawartość siarki organicznej powyżej 1% (Waldo et al., 1991). Fakt zdolności do generacji ropy przez kerogen typu IIS na niższym poziomie energii aktywacji niż kerogen typu II ze względu na niższą energię rozpadu wiązań siarczkowych potwierdziły również eksperymenty pirolizy wodnej (Lewan et al., 2006). Zawartość siarki jest nie tylko istotnym czynnikiem dla interpretacji środowiska i korelacji rop naftowych ze skałami macierzystymi, lecz także może mieć znaczenie dla ekonomicznych szacowań w naftowych pracach poszukiwawczych. O znaczeniu tego parametru może świadczyć fakt skonstruowania nowej wersji aparatu Rock Eval 7 rozbudowanego o funkcję pomiaru siarki pirytovej zawartej w skale lub kerogenie (Aboussou, 2018). Jest to jednak metoda niszcząca i niepozwalająca na dalszą analizę pirytu czy kerogenu.

Stosunki izotopowe siarki w jej związkach dostarczają cennej informacji na temat obiegu tego pierwiastka na Ziemi, warunków środowiskowych, jak również formowania się złóż mineralnych i węglowodorów. Siarka występuje we wszystkich środowiskach oraz na zróżnicowanym stopniu utlenienia (–2, +4, +6), a zmiany jej stopnia utlenienia uwidaczniają się w oddzieleniu lub frakcjonacji jej składowych izotopów. Przykładowo, stosunki  $^{34}S/^{32}S$  są zazwyczaj największe w utlenionej formie siarki, ponieważ wiązania S–O (obecne

w siarczanach) są trwalsze niż S–H (siarczki). Zatem cięższy izotop  $^{34}\text{S}$  jest preferencyjnie związany w siarczanach. Istnieją cztery trwałe izotopy siarki:  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  i  $^{36}\text{S}$ , rozpowszechnione na Ziemi w przybliżonych wartościach odpowiednio: 95,02%; 0,75%; 4,21% i 0,02%.

Skład izotopowy siarki w danym związku jest wyrażony jako  $\delta^{34}\text{S}$ , który z kolei definiuje się jako:

$$\delta^{34}\text{S} = \left\{ \left[ \frac{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}} \right]_{\text{próbkka}} / \left[ \frac{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}} \right]_{\text{wzorzec}} \right\} \cdot 1000\text{‰} \quad (1)$$

Zatem próbka z wartością  $\delta^{34}\text{S} = -15\text{‰}$  jest zubożona w izotop  $^{34}\text{S}$  o 0,015 w stosunku do wzorca (Hannan, 1998).

Wartości  $\delta^{34}\text{S}$  w skałach osadowych wykazują znaczne zróżnicowanie. Najniższe ujemne wartości są związane z pirytem o pochodzeniu biogenicznym w warunkach sedymentacji w otwartym morzu. Dla kontrastu minerały ewaporacyjne z grupy siarczanów krystalizujące w ograniczonym środowisku morskim przybierają wysokie dodatnie wartości  $\delta^{34}\text{S}$ . Dla siarczków w osadach morskich, zarówno w warunkach utleniających, jak i euksynicznych, wartości  $\delta^{34}\text{S}$  zazwyczaj mieszczą się w przedziale od  $-45\text{‰}$  do  $-5\text{‰}$ .

Zróżnicowanie w stosunkach izotopów siarki wynika z kinetycznych efektów procesów niskotemperaturowych, takich jak bakteryjna redukcja siarczanów (BRS) w anoksycznych środowiskach morskich lub jeziornych, prowadząca do tworzenia mocno zubożonego w  $^{34}\text{S}$  siarkowodoru, lub z chemicznych przemian zachodzących w różnych formach siarki w związku ze zmianami temperatur, pH, Eh i zawartości siarki całkowitej. Bakterie takie jak *Desulfovibrio desulfuricans* używają morskich siarczanów jako akceptorów elektronów, aby móc żywić się związkami organicznymi, co przedstawia reakcja na rysunku 1.

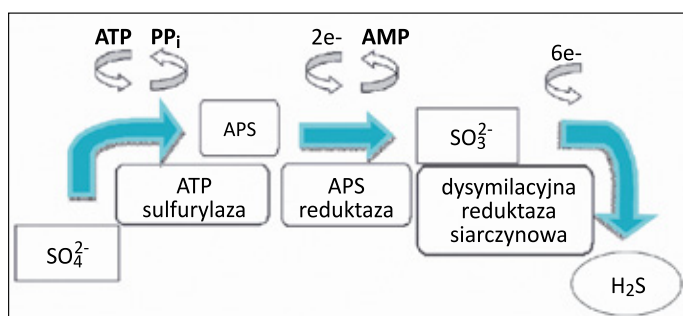
Powstały siarkowódor jest zubożony o 15–65‰ w stosunku do siarczanów, ponieważ wiązania  $^{32}\text{S}$ –O rozpadają się łatwiej niż  $^{34}\text{S}$ –O. Frakcjonowanie zależy od temperatury, źródła elektronów, stężenia siarczanów, populacji bakterii, czyli

wszystkiego, co kontroluje tempo metabolicznych przemian. Uwolniony  $\text{H}_2\text{S}$  lub  $\text{HS}^-$  w warunkach normalnych reaguje z żelazem w zakresie 1 m na granicy faz woda–osad, tworząc biogeniczny piryt (Hannan, 1998).

Proces bakteryjnej redukcji siarczanów (BSR) zachodzi w relatywnie niskich temperaturach, rzędu 60–80°C, co odpowiada wartościom refleksyjności wityrytu  $R_0 = 0,2$ –0,3%. Większość mikroorganizmów obumiera powyżej 80°C, lecz znane są nieliczne przypadki hipertermofilnych bakterii, które mogą produkować siarkowódor w temperaturach powyżej 80°C (Machel, 2001; Matyasik et al., 2018). Oprócz temperatury czynnikiem ograniczającym produkcję siarkowodoru jest jego stężenie, które nie może przekraczać wartości toksycznych dla mikroorganizmów. Dlatego też ważna jest zawartość metali (np. żelaza) mogących wiązać siarkę w osadzie i obniżyć stężenie  $\text{H}_2\text{S}$ , umożliwiając jego dalszą produkcję. W wyższych temperaturach, powyżej 100°C, może zachodzić termiczna redukcja siarczanów (TSR), a siarkowódor wytworzony w jej trakcie będzie miał podwyższone wartości  $\delta^{34}\text{S}$ , wynoszące  $\pm 20\text{‰}$  (Ohmoto, 1986). Uznaje się, że w złożach gazu, gdzie zawartość siarkowodoru sięga powyżej 5%, jest on pochodzenia termicznego (Matyasik et al., 2018). Również układ krystaliczny, w jakim występuje piryt, pozwala na określenie warunków jego powstawania. Uważa się, że piryt framboidalny powstaje w wyniku BSR, a sześciennie lub pseudomorficzne formy są przypisywane zajściu procesów wysokotemperaturowych. Obecność pirytu i siarki pierwiastkowej w skałach bogatych w kerogen jest związana z bakteryjną redukcją siarczanów (Matyasik et al., 2018).

Wartości  $\delta^{34}\text{S}$  biogenicznego pirytu są uwarunkowane okresowymi zmianami zawartości siarczanów w basenie morskim, kinetyką procesu BSR oraz dostępnością siarczków i siarczanów dla substancji zgromadzonych w osadzie. Teoretycznie przy nieograniczonym dostępie bakterii redukujących siarczany do ich źródła uwolniony siarkowódor powinien mieć stałą wartość  $\delta^{34}\text{S}$ . W systemie z ograniczoną dostawą siarczanów nowo powstający piryt powinien być stopniowo wzbogacany w  $^{34}\text{S}$ , jako że izotop  $^{32}\text{S}$  jest preferencyjnie zużywany w procesie BSR. W praktyce w środowisku depozycji w górnej części osadu, do głębokości 10 cm,  $\delta^{34}\text{S}$  w pirytych wykazuje znaczne zróżnicowanie w małej skali. Wraz ze wzrostem głębokości osadu i zawartości pirytu  $\delta^{34}\text{S}$  ma tendencję przyjmować ujednoczone wartości od  $-15\text{‰}$  do  $-25\text{‰}$ , sugerując trwającą biogeniczną produkcję pirytu ze zubożającego się źródła siarczanów (Ohmoto et al., 1990). Dowodami na zanikanie dostawy siarczanów w basenie mogą być jednoczesne podwyższone lub nawet dodatnie wartości  $\delta^{34}\text{S}$  wraz ze spadkiem zawartości siarki całkowitej (ang. *total sulfur*, TS).

Siarka związana w substancji organicznej, węgla czy ropy występuje w znacznej ilości 0,1–10% wag. (Hannan, 1998),



**Rysunek 1.** Dysymilacyjna redukcja siarczanów w bakteriiach redukujących siarczany (BRS), zmodyfikowany schemat według Carbonero et al. (2012)

**Figure 1.** Dissimilatory sulphate reduction in sulphate-reducing bacteria (SRB) according to Carbonero et al. (2012), modified

stanowiąc drugie na Ziemi po piryty źródło siarki w zredukowanej formie (Siedenberg et al., 2018), a jej pochodzenie wiąże się przede wszystkim z bakteryjną redukcją siarczanów morskich (Hannan, 1998). Jak podają Siedenberg et al. (2018), skład izotopowy siarki organicznej zależy od:

- izotopowego śladu pierwotnego źródła siarki;
- izotopowej frakcjonacji towarzyszącej redukcji siarczanów do siarczków oraz możliwemu ponownemu utlenieniu do pośrednich form siarki;
- reakcji różnych form siarki z substancją organiczną;
- termicznego rozkładu substancji organicznej.

Dwoma znacznie różniącymi się źródłami siarki w związkach organicznych mogą być: zasymilowane morskie siarczany lub wbudowywane w strukturę związki siarczków mikrobiального pochodzenia. Ta pierwsza opcja prowadzi do znikomej frakcjonacji, od  $-1\%$  do  $-3\%$ , lecz bakteryjna redukcja siarczanów (BSR), w czasie której lżejsze izotopy siarki  $^{32}\text{S}$  są redukowane do siarczków, może spowodować znaczną frakcjonację pomiędzy siarczanami a siarczkami, nawet do  $65,6\%$  (*Desulfovibrio* sp.; Sim et al., 2011). Powstały anion siarki  $\text{S}^{2-}$  może tworzyć połączenia z żelazem, być włączany w strukturę związków organicznych lub zostać ponownie utleniony. Badania pokazują, że siarka organiczna jest wzbogacona w  $^{34}\text{S}$  w stosunku do towarzyszącej jej siarki pirytovej. Reakcja z żelazem z punktu widzenia kinetyki jest uprzywilejowana, lecz jak pokazują liczne prace, jednocześnie może zachodzić tworzenie się piryty i włączanie siarki w strukturę związków organicznych.

Dotychczas badania związków siarkowych w skałach macierzystych Karpat i zapadliska przedkarpackiego koncentrowały się na analizie siarki całkowitej, rzadko organicznej oraz dystrybucji związków siarki w bituminach (Köster et al., 1998; Więclaw, 2002; Kotarba i Koltun, 2006). Badania skupiały się na warstwach menilitowych. Bogate w substancję organiczną łupki menilitowe są przykładem oligoceńskich czarnych łupków w regionie Paratetydy (Wójcik-Tabol et al., 2022). W polskich Karpatach stanowią one skałę macierzystą dla rop niskosiarkowych, szczególnie na obszarze jednostki śląskiej, i niektórych wysokosiarkowych rop przedgórza w zachodniej części jednostki skolskiej (Lewan et al., 2006). Najczęściej jednak siarka w kerogenie jest traktowana całościowo łącznie z jej pirytową formą, gdyż standardowe metody izolacji kerogenu nie powodują usuwania mikrokrystalicznego piryty towarzyszącego substancji organicznej (Kelemen et al., 2012). Dla interpretacji kinetyki kerogenu ważne jest osobne określenie procentowej zawartości obu typów związków siarki. W nielicznych pracach zawartość siarki organicznej w łupkach menilitowych została oszacowana na  $0,5\text{--}10,1\%$  (Więclaw, 2002; Curtis et al., 2004; Kotarba i Koltun, 2006; Kosakowski et al., 2009; Wencel, 2022).

## Materiały

Do analiz wykorzystano pochodzące z polskich Karpat fliszowych powierzchniowe próbki skalne z jednostek: dukielskiej, śląskiej oraz skolskiej, reprezentujące oligoceńskie osady mułowcowe i piaskowcowe warstw menilitowych (tabela 1). Próbki D2D i NŻ14A zostały pobrane w okolicach Dukli (fałd Cergowej Góry), NŻ15D w Równem (fałd Bóbrki), próbki H24A i N26 z okolic Dynowa, a próbka B74 z okolic Birczy. Wszystkie badane próbki skalne charakteryzują się znaczną zawartością substancji organicznej ( $3,08\text{--}11,75\%$  TOC), w tym kerogenu (wysoka wartość parametru  $\text{S}_2$  węglowodorów generowanych pirolitycznie z krakingu kerogenu w zakresie temperaturowym  $300\text{--}650^\circ\text{C}$ :  $10,97\text{--}50,78$  mg/g skały) i tym samym potencjału węglowodorowego. Próbki zostały rozdrobione za pomocą młynka kulowego lub moździerza do frakcji  $<0,2$  mm.

## Metodyka

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa – była prowadzona w aparacie Soxhleta mieszaniną DCM : MeOH 93 : 7 (v/v) przez 24 h.

### Usuwanie siarki pierwiastkowej z bituminów

Siarkę elementarną usuwano poprzez dodanie do roztworu bituminów miedzi aktywowanej za pomocą  $\text{HCl}_{\text{stez}}$ . Ilość siarki pierwiastkowej określono jako różnicę masy bituminów przed usunięciem i po usunięciu siarki.

### Rozdziały grupowe (SARA)

Rozdział grupowy bituminów przeprowadzono przy użyciu techniki chromatografii cieczowej kolumnowej. Przybliżoną ilość około 40 mg ekstraktu bitumicznego rozpuszczano w kilku mililitrach dichlorometanu oraz pozostawiano w próbówce na kilkanaście godzin do całkowitego wchłonięcia na pasek chromatograficzny. Następnie wytrącono asfaltyny w n-heksanie, a rozpuszczone w nim malteny przeniesiono na kolumnę wypełnioną w 2/3 objętości żelazem krzemionkowym uprzednio aktywowanym przez 8 godzin w temperaturze  $180^\circ\text{C}$  oraz w 1/3 objętości – tlenkiem glinu aktywowanym przez 8 godzin w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ . Związki przeniesione na kolumnę rozdzielano na frakcje: nasyconą, aromatyczną oraz żywice, używając trzykrotnej „martwej” objętości kolumny odpowiednich mieszanin rozpuszczalników:

- n-heksan;
- toluen : n-heksan 1 : 3 (v/v);
- metanol : dichlorometan 1 : 1 (v/v);

i zbierając frakcje do uprzednio zważonych naczynek wazgowych. Pozostałe na pasku chromatograficznym asfaltyny

**Tabela 1.** Litologia i wyniki pirolizy Rock Eval badanych próbek**Table 1.** Lithology and Rock Eval results of investigated samples

Próbka	Litologia	Jednostka	$T_{max}$ [°C]	$S_1$ [mg/g]	$S_2$ [mg/g]	$S_3$ [mg/g]	TOC [%]
D2D	łupki	dukielska	430	1,04	17,54	0,13	3,08
NŻ14A	piaskowce	dukielska	421	0,48	30,19	1,08	11,75
NŻ15D	mułowce (łupki)	śląska	415	0,81	34,99	1,24	5,83
H24A	mułowce (łupki)	skolska	417	0,92	37,75	3,78	7,51
N26	mułowce (łupki)	skolska	418	0,63	50,78	3,86	8,98
B74	mułowce (łupki)	skolska	402	0,25	10,97	2,17	6,31

wyplukiwano dichlorometanem i również przenoszono do uprzednio zważonego naczynka.

### *Analiza chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS)*

Analizę specyficznych biomarkerów frakcji aromatycznej oraz nasyconej przeprowadzono techniką chromatografii gazowej (GC) sprzężonej ze spektrometrią masową (MS), wykorzystując pułapkę jonową POLARIS Q wyposażoną w kolumnę RTX-5MS (30 m × 0,25 mm, grubość filmu – 0,25 μm). Jako gazu nośnego używano helu.

Stosowano poniższy program temperaturowy:

- temperatura początkowa: 60°C (izoterma – 1 min);
- narost temperatury: 4°C/min do 310°C;
- temperatura końcowa: 310°C (izoterma – 15 min);

każdorazowo dozując 1 μl próbki rozpuszczonej w n-heksanie. Widma mas frakcji aromatycznej i nasyconej analizowanych próbek otrzymywano w trybie pełnego skanowania (TIC) oraz w trybie wybranych jonów fragmentacyjnych (SIM). Aparatura ta wykorzystuje oprogramowanie X'Calibur, a dane z programu były następnie przetwarzane za pomocą programu graficznego Corel Draw.

### *Izolacja kerogenu*

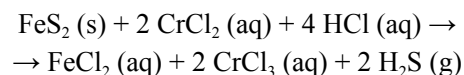
Kerogen wyseparowano z pozostałości skalnej po ekstrakcji rozpuszczalnikowej, stosując standardową procedurę ekstrakcji na gorąco (70–80°C) kwasami HCl (18%) i HF (40%). Uzyskany kerogen rozdzielono od substancji mineralnej poprzez wykorzystanie cieczy ciężkiej (mieszanina CdJ<sub>2</sub> + KJ o ciężarze właściwym 2,2 g/cm<sup>3</sup>), a następnie suszono w atmosferze azotu w suszarce w temperaturze 60°C przez około 3 godziny.

*Analiza elementarna CHNS/O została wykonana w aparacie Flash Smart 2000 Thermo Scientific* według procedury opisanej w artykule Wencel (2022). Do analiz CHNS dodawano katalizator V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w celu uzyskania całkowitego spalania siarki. Metodę badań zastosowano zarówno do określenia

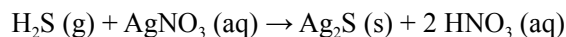
zawartości pierwiastków CHNSO w próbkach skalnych, jak i siarki w ropach.

### *Separacja i ilościowa ocena siarki organicznej i nieorganicznej w kerogenie*

W celu usunięcia siarki pirytowej z kerogenu zastosowano zmodyfikowaną metodę zimnej ekstrakcji roztworem CrCl<sub>2</sub> [bezwodny proszek 99,99% (*trace metal basis*), Sigma-Aldrich] w obecności HCl w warunkach beztlenowych w komorze rękawicowej (ang. *chromium reducible sulfur method*, CRS). Polega ona na redukcji siarki pirytowej i jej wydzieleniu w postaci siarkowodoru zgodnie z reakcją (Acholla i Orr, 1993):



Metoda ta została zastosowana według opisu zamieszczonego w artykule Wencel (2022), eksperyment prowadzono przez 2 h. Modyfikacja wywołana była potrzebą uzyskania stabilnej formy siarki wydzielonej z pirytu w celu jej dalszych badań izotopowych. Zmieniono roztwór strąceniowy na 0,1 M AgNO<sub>3</sub>, co spowodowało wytrącanie się czarnego osadu siarczku srebra (I) zgodnie z reakcją:



Uzyskany osad Ag<sub>2</sub>S ilościowo przenoszono na uprzednio opisany, wysuszony (3 h, 105°C) i zważony sącdek i przemywano wodą destylowaną do uzyskania obojętnego odczynu przesącza. Wyschnięty sącdek z siarczkiem srebra (I) suszono w 105°C, a następnie ważono w celu obliczenia masy strąconego osadu, z której obliczano ilość siarki pirytowej według wzoru (2):

$$m_S = (M_S \cdot m_{\text{Ag}_2\text{S}}) / (M_{\text{Ag}_2\text{S}}) = (32,065 \cdot m_{\text{Ag}_2\text{S}}) / (247,801) = 0,129 \cdot m_{\text{Ag}_2\text{S}} \quad (2)$$

gdzie:

$m_S$  – masa siarki pirytowej w próbce,

$M_S$  – masa molowa siarki,

$M_{Ag_2S}$  – masa molowa siarczku srebra (I),  
 $m_{Ag_2S}$  – masa osadu siarczku srebra (I).

Obliczoną w ten sposób masę siarki pirytywowej porównywano z wynikami otrzymanymi z analizy elementarnej, tj. różnicą zawartości siarki w kerogenie przed usunięciem i po usunięciu siarki pirytywowej.

**Analiza izotopów siarki**

Analizy zostały przeprowadzone w Zakładzie Geologii Stosowanej, Geochemii i Gospodarki Środowiskiem Uniwersytetu Wrocławskiego na spektrometrze masowym Varian MAT CH7 według własnej procedury badawczej. Wartości zostały podane w promilach (‰) w odniesieniu do międzynarodowego standardu CDT (Canyon Diablo Troilite). Próbki zostały znormalizowane do 3 wzorców międzynarodowych: IAEA-SO-5, IAEA-SO-6, IAEA-S1.

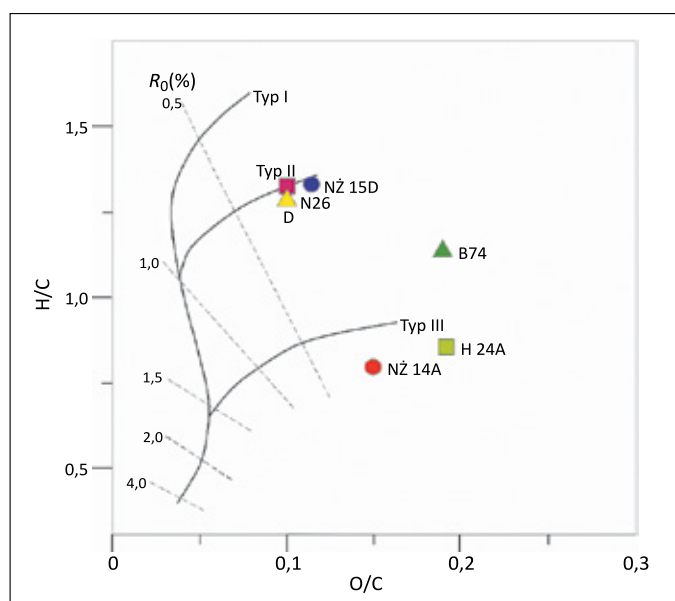
**Wyniki i ich interpretacja**

**Separacja siarki w próbkach kerogenu i zawartość siarki organicznej**

Po wyizolowaniu kerogenu z próbek skalnych pozbawionych bituminów wykonano analizę elementarną CHNS/O w celu sprawdzenia składu pierwiastkowego, w szczególności zawartości siarki (tabela 2). Informacja o zawartości siarki w próbkach oraz wyniki wcześniejszych badań eksperymentalnych (Wencel, 2022) posłużyły do właściwego doboru ilości reagentów w metodzie usuwania siarki pirytywowej za pomocą ekstrakcji kwaśnym roztworem  $CrCl_2$ . Ilość zastosowanych

reagentów oraz otrzymanej w eksperymencie siarki pirytywowej przedstawia tabela 3.

Wyniki analizy elementarnej dla próbek kerogenu przed usunięciem i po usunięciu siarki pirytywowej metodą CRS zostały przedstawione w tabeli 2. Podobne stosunki atomowe H/C, O/C i N/C dla próbek wyjściowych i pozostałych po ekstrakcji pokazują, że metoda nie spowodowała istotnych zmian w składzie pierwiastkowym z wyjątkiem siarki, której część zawarta w pirycie została usunięta. Potwierdza to poprzednie badania prowadzone tą metodą (Wencel, 2022). W przypadku niektórych próbek, jak D2D, większość siarki była związana



**Rysunek 2.** Wykres korelacyjny van Krevelena stosunku O/C i H/C dla próbek kerogenu

**Figure 2.** Van Krevelen Diagram for kerogen samples

**Tabela 2.** Zestawienie wyników analizy elementarnej próbek kerogenu przed usunięciem i po usunięciu siarki pirytywowej

**Table 2.** Ultimate analysis of kerogen before and after pyritic sulphur removal

Próbka	Etap preparatyki	Skład pierwiastkowy* [%]				S [%]	Stosunki atomowe			
		C	H	N	O		H/C	O/C	N/C	S/C
D2D	kerogen surowy	67,94	6,84	1,85	5,60	17,76	1,21	0,06	0,02	0,10
	kerogen CRS	78,52	7,93	2,25	7,45	3,85	1,21	0,07	0,02	0,02
NŻ14A	kerogen surowy	76,52	5,06	1,99	15,34	1,09	0,79	0,15	0,02	0,01
	kerogen CRS	73,78	5,23	1,93	18,06	0,99	0,85	0,18	0,02	0,01
NŻ15D	kerogen surowy	72,26	7,58	2,00	10,12	8,04	1,26	0,11	0,02	0,04
	kerogen CRS	73,58	7,62	2,02	12,03	4,74	1,24	0,12	0,02	0,02
H24A	kerogen surowy	69,72	4,85	1,61	16,86	6,97	0,83	0,18	0,02	0,04
	kerogen CRS	67,26	7,29	1,59	17,07	6,79	1,30	0,19	0,02	0,04
N26	kerogen surowy	69,93	7,51	1,53	9,09	11,94	1,29	0,10	0,02	0,06
	kerogen CRS	66,92	7,41	1,42	17,01	7,24	1,33	0,19	0,02	0,04
B74	kerogen surowy	49,05	4,33	1,53	41,88	3,21	1,06	0,64	0,03	0,02
	kerogen CRS	70,53	6,51	1,13	18,30	3,54	1,11	0,19	0,01	0,02

\* bez substancji mineralnej, stan suchy; CRS – po usunięciu siarki pirytywowej  $CrCl_2$

**Tabela 3.** Dobór reagentów i ilość siarki pirytywnej wydzielonej w zimnej ekstrakcji kwaśnym roztworem  $\text{CrCl}_2$ **Table 3.** Reagents choice and amount of pyritic sulphur yield in cold acidic  $\text{CrCl}_2$  solution extraction

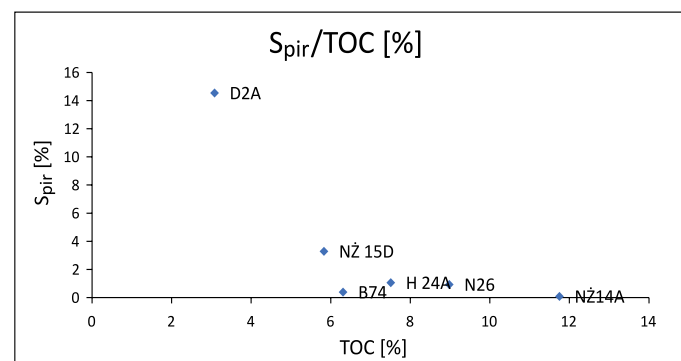
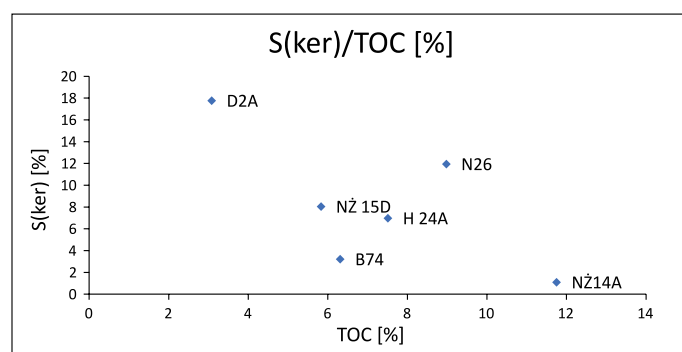
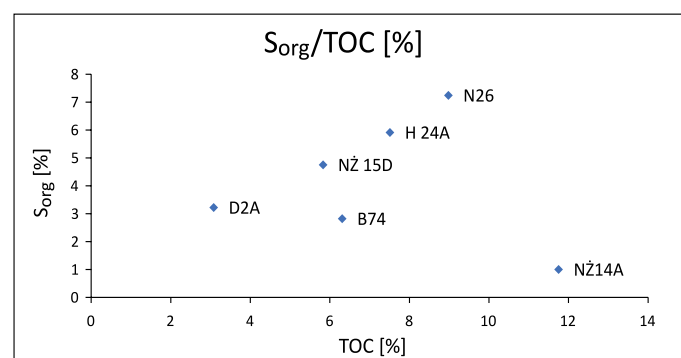
Nazwa próbki	$S_{\text{całk}}$ [% wag]	Masa kerogenu [mg]	Ilość reagentów $\text{CrCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ M HCl} + 13 \text{ M HCl}$	Ilość 0,1 M $\text{AgNO}_3$ [ml]	Ilość $\text{Ag}_2\text{S}$ [mg]	$S_{\text{pir}}$ [% wag]
D2D	17,76	100	2 g + 16 ml + 10 ml + 20 ml	220	112,70	14,54
NŻ14A	1,09	200	1 g + 8 ml + 5 ml + 10 ml	150	1,10	0,07
NŻ15D	8,04	100	1 g + 8 ml + 5 ml + 10 ml	200	25,40	3,28
H24A	6,97	200	1 g + 8 ml + 5 ml + 10 ml	200	16,50	1,06
N26	11,94	100	1 g + 8 ml + 5 ml + 10 ml	200	7,20	0,93
B74	3,21	200	1 g + 8 ml + 5 ml + 10 ml	150	6,00	0,39

w pirycie, co pokazuje, że wyłączenie oznaczenia siarki całkowitej w próbce tego typu mogłoby prowadzić do błędnych interpretacji w kontekście przemian termicznych kerogenu. Na podstawie stosunków atomowych H/C i O/C w kerogenie substancję organiczną w badanych próbkach można określić na niedojrzałą, w większości zaklasyfikowaną jako kerogen II typu (rysunek 2). Po usunięciu siarki pirytywnej, przyjmując kryterium Orr (1986), to jest  $S/C > 0,04$ , tylko kerogen z próbek H24A i N26 można określić jako typu IIS.

Próbki badanego kerogenu charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością siarki całkowitej od 1,09% (NŻ14A) do 17,76% (D2D), natomiast po usunięciu siarki pirytywnej okazało się, że jej zawartość nie była proporcjonalna do siarki organicznej i stanowiła od 7,8% do 81,9% siarki całkowitej w próbkach. Najistotniejsza dla przemian termicznych jest zawartość siarki organicznej, która wynosi od 1,00% (NŻ14A) do 11,01% (N26), co dla większości próbek pokrywa się z wartościami otrzymywanymi we wcześniejszych badaniach: 0,5–10,1% (Więclaw, 2002; Kotarba i Koltun, 2006; Wencel, 2022). Najwięcej siarki pirytywnej usunięto w próbce D2D – 14,54%, a najmniej w NŻ14A – 0,07% (tabela 3).

Zawartość siarki mierzoną dla całej skały można powiązać z zawartością całkowitego węgla organicznego i zastosować

do interpretacji zasolenia. W badaniach mierzono zawartość siarki w bituminach i kerogenie, natomiast po skorelowaniu jej z zawartością TOC dla czterech próbek (D2D, NŻ15D, H24A, NŻ14A) zauważalna jest niewyraźna odwrotnie proporcjonalna zależność (rysunek 3), która być może byłaby lepiej widoczna dla większego zbioru danych. Trend ten jest natomiast ewidentny w przypadku korelacji siarki pirytywnej (rysunek 4), a dla  $S_{\text{org}}/\text{TOC}$  zachodzi pozytywna korelacja (rysunek 5). Istnienie odwrotnej korelacji zawartości siarki całkowitej

**Rysunek 4.** Zależność między zawartością siarki pirytywnej a całkowitym węglem organicznym w materiale skalnym**Figure 4.** Correlation between pyritic sulphur concentration in kerogen and TOC in bulk rock sample**Rysunek 3.** Zależność między całkowitą zawartością siarki w kerogenie a całkowitym węglem organicznym w materiale skalnym**Figure 3.** Correlation between sulphur concentration in kerogen and TOC in bulk rock samples**Rysunek 5.** Zależność między zawartością siarki organicznej a całkowitym węglem organicznym w materiale skalnym**Figure 5.** Correlation between organic sulphur concentration in kerogen and TOC in bulk rock sample

**Tabela 4.** Porównanie zawartości siarki pirytywowej i organicznej na podstawie ilości strąconego siarczku srebra (I) i analizy elementarnej CHNS/O w kerogenie po ekstrakcji CrCl<sub>2</sub>

**Table 4.** Comparison of pyritic and organic sulphur content based on the amount of precipitated silver sulphide and CHNS/O elementary analysis in kerogen (after CrCl<sub>2</sub> extraction)

Próbka	S <sub>tot</sub> [%]	S <sub>org(AE)</sub>	S <sub>pir(AE)</sub> [%]	S <sub>pir(Ag<sub>2</sub>S)</sub> [%]	S <sub>pir(sr)</sub>	S <sub>org AE-Ag<sub>2</sub>S</sub> [%]	S <sub>org</sub> [%]	S <sub>org</sub> /S <sub>tot</sub> [%]
D2D	17,76	3,85	13,91	14,54	14,23	3,22	<b>3,22</b>	18,12
NŻ14A	1,09	0,99	0,10	0,07	0,08	1,02	<b>1,00</b>	92,21
NŻ15D	8,04	4,74	3,29	3,28	3,29	4,76	<b>4,76</b>	59,11
H24A	6,97	6,79	0,17	1,06	0,62	5,91	<b>5,91</b>	84,78
N26	11,94	7,24	4,70	0,93	2,82	11,01	<b>11,01</b>	92,21
B74	3,21	3,54	0,32	0,39	0,03	2,82	<b>2,82</b>	87,87

i pirytywowej z TOC sugeruje, że dostępność żelaza mogła być determinującym czynnikiem w sulfuryzacji kerogenu (Pearson et al., 1996).

**Zawartość siarki i obecność organicznych związków siarki (OZS) w ropach i bituminach**

W czterech próbkach z wyekstrahowanych bituminów usuwano siarkę elementarną (pierwiastkową, S<sup>0</sup>), która występowała w ekstraktach w znacznych ilościach, osiągających nawet prawie połowę masy ekstraktu (tabela 5). Siarka ta nie była wykorzystywana do dalszych badań, chociaż można by w przyszłości poszerzyć zakres badań izotopowych o tę frakcję. Pochodzenie siarki pierwiastkowej jest wyjaśniane na kilka sposobów: może być ona produktem reoksydacji siarczków (Pearson et al., 1996), jak również kerogenu i cząstek bituminów, w szczególności tych zawierających wiązania nienasycone (Sinninghe Damsté et al., 1989). Pierwotna siarka pierwiastkowa wykazuje największą odporność na procesy diagenetyczne; jest ona wytwarzana po nasyceniu kerogenu przez siarkę i reaktywne żelazo, przez częściową reoksydację siarki nieorganicznej pozostałej w siarczkach w basenie sedymentacyjnym zamkniętym dla dostawy nowych siarczanów. Utlenianie siarki może zachodzić na przykład w wyniku reakcji z CO<sub>2</sub> wytworzonym w trakcie metanogenezy (Machel, 1992; Pearson et al., 1996). Taka S<sup>0</sup> byłaby wzbogacona w izotop <sup>34</sup>S. Ewentualną możliwością utworzenia siarki pierwiastkowej jest wtórne utlenienie piryty w następstwie reakcji z dobrze utlenionymi roztworami podpowierzchniowymi lub ekspozycja rdzeni na zawarte w powietrzu tlen i wilgoć (Pearson et al., 1996). Korelując zawartość siarki pierwiastkowej i bituminów w odniesieniu do

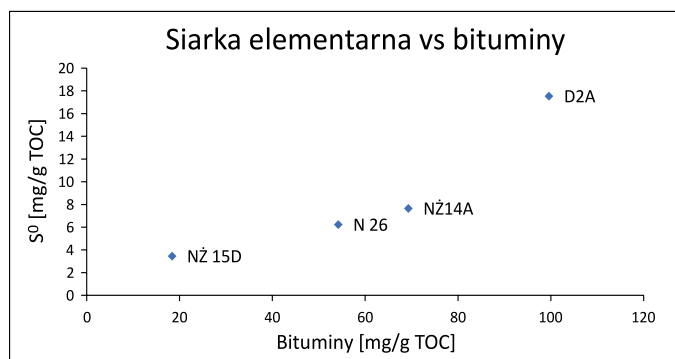
całkowitej zawartości węgla organicznego (rysunek 6), można zauważyć dodatnią korelację oraz wykładniczy wzrost wartości, a dodatkowo ilość S<sup>0</sup> w przypadku próbek D2D oraz NŻ15D jest wręcz tożsama z zawartością siarki całkowitej w kerogenie, w przypadku próbek N26 i B74 stanowi ona odpowiednio 1/3 i dwukrotną wartość S<sub>pir+org</sub>. Biorąc pod uwagę fakt, że badane próbki są powierzchniowe, sugeruje się, że główną przyczyną wysokiej zawartości S<sup>0</sup> w próbkach mogło być utlenianie siarki pirytywowej w warunkach atmosferycznych.

Dla bituminów metodą chromatografii cieczowej kolumnowej przeprowadzono rozdział grupowy SARA, wydzielając następujące frakcje: nasyconą, aromatyczną, żywice i asfalteny. Frakcja nasycona i aromatyczna były analizowane za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) pod kątem zawartości związków siarki. Związki te zaobserwowano jedynie w próbce NŻ15D (fałd Bóbrki, jednostka śląska) we frakcji aromatycznej w postaci dibenzotiofenu (DBT), 4-metylodibenzotiofenu (4-MDBT) oraz 1-metylodibenzotiofenu (1-MDBT) (rysunki 7 i 8). Sprawdzone również frakcję aromatyczną rop karpaccich z okolic Bóbrki, lecz nie zaobserwowano w niej związków siarki. Brak lub niewielka ilość siarki uwidacznia się także w ropach karpaccich (tabela 6).

**Tabela 5.** Zawartość siarki pierwiastkowej w bituminach

**Table 5.** Elemental sulphur content in bitumen extracts

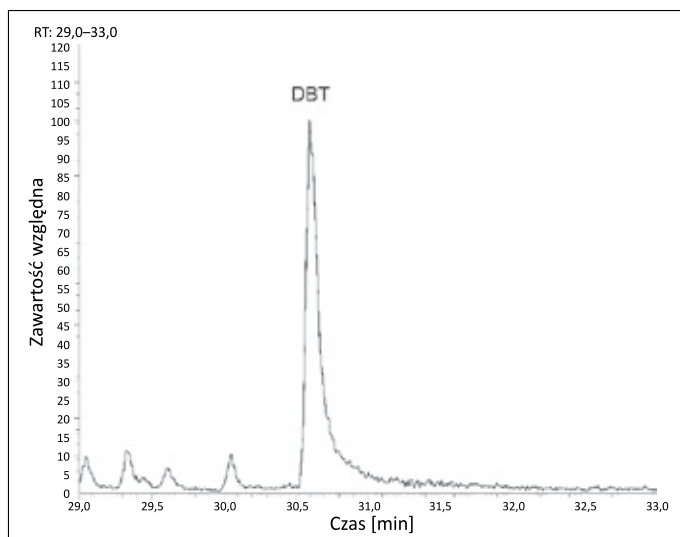
Próbka	D2D	NŻ14A	NŻ15D	H24A	N26	B74
S [% wag.]	26,07	b.d.	21,64	b.d.	27,29	42,03



**Rysunek 6.** Zależność między zawartością siarki pierwiastkowej a ilością wyekstrahowanych bituminów w odniesieniu do całkowitej zawartości węgla organicznego w próbce skalnej

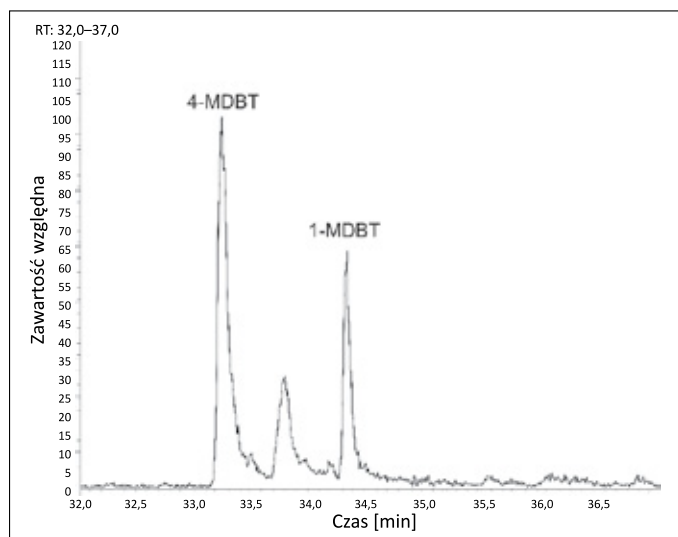
**Figure 6.** Correlation between elemental sulphur concentration and amount of extracted bitumens with reference to TOC in rock sample





**Rysunek 7.** Chromatogram masowy dla DBT (dibenzotiofenu) m/z 184; frakcja aromatyczna z ekstraktu bitumicznego – próbka NŻ15D

**Figure 7.** Partial mass chromatogram of m/z 184 showing presence and distribution of DBT (dibenzothiophene); aromatic fraction of bitumen extract sample NZ 15D



**Rysunek 8.** Chromatogram masowy dla alkilowych pochodnych dibenzotiofenu m/z 198. Frakcja aromatyczna z ekstraktu bitumicznego – próbka NŻ15D

**Figure 8.** Partial mass chromatogram of m/z 198 showing presence and distribution of alkyl derivatives of DBT (dibenzothiophene); aromatic fraction of bitumen extract sample NZ 15D

**Tabela 6.** Zawartość siarki w wybranych ropach karpackich, analiza elementarna EA Flash Smart Thermo Scientific

**Table 6.** Sulphur concentration in selected Carpathian crude oil samples, elemental analysis EA Flash Smart Thermo Scientific

Próbka	S [%wag] analiza elementarna	Próbka	S [%wag] analiza elementarna	Próbka	S [%wag] analiza elementarna
P-19	0,08	Wg-268	0	R-34	0,12
W-1	0,06	Wg-294	0	S-29	0,05
K-4	0,06	Wg-261	0,18	HB-8	0,03
Kr-4	0,05	I-10	0,16	R-54	0,29
Kl-20	0,17	L	0	Rp-96	0,45
Al-29	0,15	M-6	0	Cz-154	0,15
B-113	0,11	M-2	0	D-9	0,02
Au-64	0,20	Md-3	0,07	Z-8	0,01
N-4	0,08	J-35	0,16	O-35	0,13
Ł-90	0,16	O-25	0,14	Pl-7	0,15
I-10	0,16	O-35	0,13		
L	0	Pl-7	0,15		

Zarówno brak OZS w bituminach, jak i niewielka zawartość siarki w ropach przy równoczesnych dużych koncentracjach siarki w kerogenie jest zastanawiającym faktem, gdyż w pierwszej kolejności w wyniku krakingu powinny zostać rozerwane wiązania S–S i S–C, a zatem równocześnie powinna zostać uwolniona siarka. Interpretację w tym przypadku może utrudniać powierzchniowe miejsce pobrania próbek.

### Stosunki izotopów siarki w piryty i kerogenie

Tabela 7 przedstawia wyniki analiz izotopów siarki  $^{32}\text{S}$  i  $^{34}\text{S}$  dla próbek piryty i kerogenu. Z próbki NŻ14A uzyskano

niewystarczającą ilość siarczku srebra (I), aby wykonać analizę izotopową, a w przypadku kerogenu NŻ15D zawartość izotopów siarki była poniżej limitu oznaczalności. Większość próbek piryty ( $S_{\text{CRS}}$ ) jest zubożona w izotop  $^{34}\text{S}$  na podobnym poziomie, w zakresie od  $-26,78\%$  do  $-20,92\%$ , jedynie w przypadku próbki N26 wartość  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  jest dodatnia (tabela 7, rysunek 9). W przypadku kerogenu ( $S_{\text{KS}}$ ) próbki są w większości wzbogacone w  $^{34}\text{S}$  z wartościami  $\delta^{34}\text{S}$  w zakresie  $2,02\text{--}10,91\%$ . Tylko próbka B74 wykazuje zubożenie obserwowane w wartości  $-6,61\%$ . Wartości  $\delta^{34}\text{S}_{\text{KS}}$  są więc wyraźnie zubożone w stosunku do wody morskiej, co wskazuje na dominację bakteryjnie wytworzonej siarki nad biosyntetyzowaną. Większość badanych próbek wykazuje podobną frakcjonację izotopową

Tabela 7. Skład izotopowy siarki

Table 7. Isotopic sulphur fractionation

	Próbka	d <sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S Mean	d <sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S Std Dev	d <sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S ST Error	δ <sup>34</sup> S (‰ vs. CDT)
Piryt SCRS	D2D	-18,471	0,02	0,01	-26,78
	NŻ14A	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	NŻ15D	-13,493	0,04	0,01	-20,92
	H24A	-14,709	0,04	0,01	-22,35
	N26	11,938	0,02	0,01	8,98
	B74	-16,632	0,04	0,02	-24,61
Kerogen SKS	D2D	6,075	0,004	0,002	2,24
	NŻ14A	5,889	0,009	0,003	2,02
	NŻ15D	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	H24A	10,34	0,012	0,004	7,26
	N26	13,451	0,01	0,003	10,91
		-1,454	0,015	0,005	-6,61

n.a. – nie analizowano; <LOQ – poniżej progu oznaczalności

pomiędzy pirytem a kerogenem (rysunek 9, tabela 8) w zakresie Δδ<sup>34</sup>S<sub>K</sub> – δ<sup>34</sup>S<sub>CRS</sub> od 18‰ do 30‰. W przypadku próbek NŻ14A i NŻ15D na podstawie wyników dostępnych tylko dla 1 parametru (δ<sup>34</sup>S<sub>CRS</sub> dla NŻ15D i δ<sup>34</sup>S<sub>KS</sub> dla NŻ14A) ze względu na ich położenie geologiczne i wyniki pojedynczych wartości δ<sup>34</sup>S – przypuszcza się, że różnica izotopowa siarki w kerogenie i w pirytyce będzie podobna jak w przypadku próbek D2D i H24A.

Zupełnie odmiennie przedstawiają się wyniki dla próbki N26, dla której zróżnicowanie izotopowe δ<sup>34</sup>S w kerogenie i pirytyce w porównaniu z wynikami dla pozostałych próbek jest niewielkie (1,93‰; rysunek 6, tabela 8).

Siarka w związkach organicznych może stanowić produkt biosyntezy i redukcji siarczanów wewnątrz organizmów żywych, co prowadzi do niewielkiego frakcjonowania

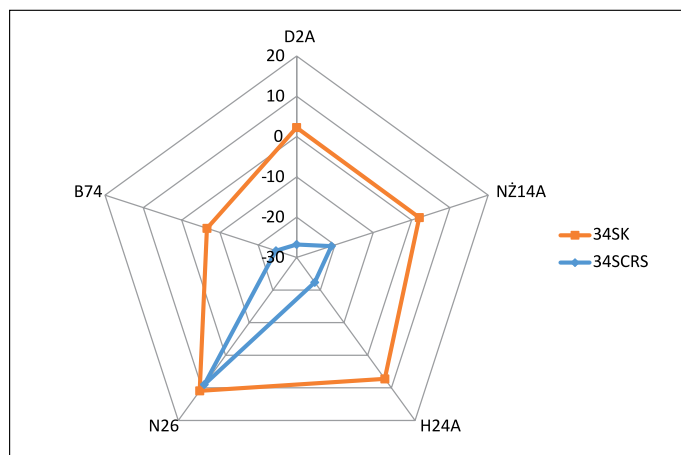
Tabela 8. Różnica frakcjonacji izotopowej siarki w kerogenie i towarzyszącym mu pirytyce

Table 8. Difference of isotopic sulphur fractionation in kerogen and associated pyrite

Próbka	Δ δ <sup>34</sup> S <sub>K</sub> – δ <sup>34</sup> S <sub>CRS</sub>
D2D	29,02
H24A	29,61
N26	1,93
B74	18,01
NŻ14A	25–30*
NŻ15A	25–30*

\* Oszacowano na podstawie wyników tylko dla jednego parametru oraz umiejscowienia geologicznego pobranej próbki

izotopowego, lub pochodzić z diagenetycznej siarki wygenerowanej w wyniku bakteryjnej redukcji siarczanów (BSR), czemu towarzyszy większe frakcjonowanie izotopowe. Piryt może powstawać syngenetycznie w anoksycznej/euksynicznej kolumnie wody lub diagenetycznie w anoksycznych warunkach w osadzie. Piryt syngenetyczny wykazuje homogeniczność i niewielki ślad <sup>34</sup>S w składzie izotopowym siarki w stosunku do morskich siarczanów (Lyons, 1997). Z uwagi na Nielimitowaną dostępność siarczanów ich redukcja może zachodzić swobodnie, co prowadzi do wyraźnego frakcjonowania izotopowego, lecz należy pamiętać, że nadal może być ograniczana przez dostępność reaktywnego żelaza (Hartgers et al., 1997). Z kolei piryt wytwarzany w trakcie diagenetyzy, z ograniczonym dostępem do siarczanów w wodzie porowej, charakteryzuje się większym zróżnicowaniem i często wyższym wzbogaceniem w <sup>34</sup>S niż jego syngenetyczna forma (Siedenberget al., 2018), aczkolwiek nadal wykazując zubożenie w <sup>34</sup>S w stosunku do morskich siarczanów (Jørgensen, 1979).



Rysunek 9. Wykres radarowy wartości δ<sup>34</sup>S w pirytyce i kerogenie w badanych próbkach karpacczych

Figure 9. Spider diagram of δ<sup>34</sup>S value in pyrite and kerogen in investigated Carpathian samples

$\Delta\delta^{34}\text{S}_K$  jest wzbogacony w  $^{34}\text{S}$  w stosunku do  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  o 1,93–29,61‰ (tabela 6). Wzbogacenie w cięższy izotop dla siarki związanej organicznie w stosunku do pirytovej jest normalną sytuacją, notowaną wcześniej w literaturze (np. Werne et al., 2008). Przejściu na wyższy stopień utlenienia siarki w jej pośrednim stadium pomiędzy siarczkiem ( $2^-$ ), a siarczanem ( $^+6$ ) towarzyszą reakcje, które powodują wzbogacenie w izotop  $^{34}\text{S}$  – oddychanie beztlenowe: 2‰, fototrofia: 7‰, chemolitotrofia: 8‰, przyłączenie polisiarczków i siarczków do grup karbonylowych: 4–5‰, reakcja  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{CH}_3\text{SH}$  z nasyconymi związkami karbonylowymi: 8‰ (Amrani i Aizenshtadt, 2004; Amrani et al., 2008; Siedenberg et al., 2018; Zerkle et al., 2009). Wyższe wartości wzbogacenia kerogenu w  $^{34}\text{S}$ , niż wynikałoby to z powyższych reakcji, mogą świadczyć o późniejszej produkcji  $\text{S}_{\text{KS}}$ , jako że w pierwszej kolejności w reakcji z żelazem zużywany byłby siarczek zubożony w  $^{34}\text{S}$ , a tym samym w środowisku depozycji w miarę przebiegu reakcji pozostawałyby „cięższe” siarczany.

Obecność pirytu wzbogaconego w  $^{34}\text{S}$  (do +20‰ vs. VCDT) w osadach geologicznych była interpretowana jako wskaźnik środowisk ubogich w siarczany (np. wody słodkiej) lub jako produkt beztlenowego utleniania metanu (Brüchert, 2004; Jørgensen et al., 2004). W większości prac geologicznych zakłada się, że frakcjonacja izotopowa w wyniku mikrobialnej redukcji siarczanów zależna jest tylko od tempa redukcji siarczanów (Jørgensen, 1979; Habicht i Canfield, 1997; Habicht et al., 2002; Brüchert, 2004; Jørgensen et al., 2004), pomijając wpływ rodzaju kolonii bakteryjnej. Zauważono jednak, że może on mieć duże znaczenie dla wyniku frakcjonacji izotopowej, jako że bakterie redukujące siarczany zdolne do całkowitego utlenienia substancji organicznej do  $\text{CO}_2$  powodują zmianę frakcjonacji powyżej 18‰, a nawet do 45‰, podczas gdy kolonie zdolne tylko do niecałkowitego utlenienia wytwarzające octan jako produkt końcowy powodują zmianę frakcjonacji izotopowej  $^{34}\text{S}$  mniejszą niż 18‰. Piryt powstały w wyniku tych dwóch różnych mechanizmów charakteryzowałby się wartościami  $\delta^{34}\text{S}$  odpowiednio  $-25‰$  i  $+15‰$  (Brüchert, 2004).

Wyniki badań izotopowych dla większości próbek wskazywałyby na syngenetyczne pochodzenie pirytu i jego powstanie na drodze pełnej redukcji siarczanów. Jedynie ewidentne wzbogacenie pirytu w izotop  $^{34}\text{S}$  w próbce N26 interpretuje się jako ślad diagenetycznej generacji  $\text{FeS}_2$ , znak zubażenia koncentracji siarczanów w morskim środowisku sedymentacji lub niepełnego utlenienia substancji organicznej przez bakterie redukujące siarczany. Dokładna interpretacja wymagałaby poszerzenia badań z zakresu sedymentologii oraz warunków redoks na podstawie kształtu wytworzonego pirytu czy też zawartości reaktywnego żelaza i oceny stopnia pirytyzacji.

Podsumowując, analizy izotopowe pokazują, że badane skały zostały zdeponowane w warunkach wysokiej produkcji

i dostawy substancji organicznej przy jednoczesnym wysokim tempie bakteryjnej redukcji siarczanów, powodującej powstawanie zredukowanej siarki pirytovej, a także wytwarzającej euksyniczne warunki w strefie dennej zbiornika, sprzyjającej zachowaniu substancji organicznej w skałach. Podobne interpretacje środowiska depozycji w oligoceńskim oceanie Paratetydy były przedstawiane dla innych jego części (np. Wendorff-Belon et al., 2021).

Dla uzyskania pełnego obrazu środowiska depozycji substancji organicznej oraz mechanizmów procesów bakteryjnej redukcji siarczanów i wbudowywania siarki w strukturę substancji organicznej w oligoceńskich warstwach menilitowych sugeruje się poszerzenie badań o pierwiastki służące do interpretacji warunków redoks, przede wszystkim o zawartość reaktywnego żelaza, a także o mikroskopowe badania form pirytu zawartego w skale.

Ponadto badania izotopów trwałych siarki mają znacznie większe zastosowanie i mogą również służyć do korelacji rop i skał źródłowych na podstawie swoistej dla związków analizy izotopowej siarki (ang. *compound specific sulfur isotope analysis*, CSSIA). Dowiedziono, że związki siarki w ropach zachowują takie samo  $\delta^{34}\text{S}$  jak ich prekursorzy w kerogenie, zwłaszcza dla dojrzałych rop i kerogenu, natomiast wartości  $\delta^{34}\text{S}$  organicznych związków siarki w niedojrzałych ropach można wykorzystać do interpretacji warunków paleośrodowiskowych (Rosenberg et al., 2017).

## Wnioski

1. W pracy podjęto próbę kompleksowego omówienia występowania różnych form siarki w kerogenie i bituminach w próbkach z warstw menilitowych Karpat fliszowych. Jest to temat złożony i głębsze zrozumienie mechanizmów depozycji i przemian związków siarki na tym obszarze wymagałoby bardziej dokładnych i poszerzonych o dodatkowe analizy badań.
2. Badane próbki pochodzą z warstw menilitowych jednostek: skolskiej, śląskiej i dukielskiej i są bogate w niedojrzałą substancję organiczną, zawierając w większości kerogen II typu. Po oznaczeniu siarki organicznej kerogen z próbek z jednostki skolskiej H24A i N26 można określić jako typu IIS.
3. Potwierdzono użyteczność zastosowania metody CRS do wydzielania siarki pirytovej z kerogenu oraz wykorzystania uzyskanych w niej produktów do badań izotopowych.
4. Oszacowano ilość siarki w kerogenie, ropach i bituminach. Zawartość siarki organicznej w kerogenie wynosi 1–11,0%, w niektórych przypadkach, jak w próbce D2D, siarka pirytova stanowiła 80% siarki całkowitej w keroge-

nie. Dlatego też w przypadku potrzeby aplikacji zawartości S w celu określania kinetyki rozpadu kerogenu i generacji węglowodorów wskazane jest oszacowanie siarki organicznej.

- Bituminy charakteryzują się znaczną zawartością siarki pierwiastkowej, natomiast organiczne związki siarki nie były w nich obserwowane wcale lub w bardzo ograniczonej dystrybucji, jedynie w zakresie dibenzotiofenu i jego alkilowych pochodnych. Podobnie w ropach w analizie GC-MS nie zaobserwowano związków OZS. Analiza elementarna siarki w ropach karpaccich wykazała jej brak lub niewielkie ilości. Brak lub niewielka ilość związków siarki w bituminach i ropach, podczas gdy kerogen zawiera jej spore ilości, pozostaje nadal nie do końca wyjaśnionym zagadnieniem.
- Główną przyczyną dużej ilości siarki pierwiastkowej może być powierzchniowy charakter próbek, w których w warunkach atmosferycznych będzie zachodziło utlenianie siarki pirytovej do S<sup>0</sup>.
- Badania izotopowe siarki dostarczają informacji na temat środowiska formowania się jej związków i kolejności ich powstawania. Stosunki izotopowe świadczą o tym, że związki siarki zawarte w próbkach powstawały przede wszystkim na drodze bakteryjnej redukcji siarczanów, a utworzony piryt, zawarty w większości próbek, ma charakter syngenetyczny i powstawał na drodze pełnej redukcji siarczanów. Względnie duże wzbogacenie w δ<sup>34</sup>S w siarce organicznej w kerogenie może świadczyć o jej późniejszym od pirytu powstawaniu i włączaniu w strukturę związków organicznych. Wzbogacenie pirytu w izotop <sup>34</sup>S w próbce N26 interpretuje się jako ślad jego diagenetycznej generacji, znak zubażania koncentracji siarczanów w morskim środowisku sedymentacji lub niepełnego utlenienia substancji organicznej przez bakterie redukujące siarczany.

### Podziękowania

Autorzy składają podziękowania zespołowi badawczemu z Zakładu Geologii Stosowanej, Geochemii i Gospodarki Środowiskiem Uniwersytetu Wrocławskiego za wykonanie badań izotopowych pirytu i kerogenu.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ilościowa ocena i wydzielenie różnych form siarki w próbkach stałych. Zastosowanie w genezie związków siarki w złożach*, praca INiG – PIB, nr zlecenia 0058/SG/2022, nr archiwalny DK-4100-0046/22.

### Literatura

Aboussou A., 2018. New Rock Eval method for Pyritic and Organic Sulphur quantification: Application to study Organic Matter preservation in Jurassic sediments. *Earth Sciences. Sorbonne Université, PhD Thesis*.

- Acholla F.V., Orr W.L., 1993. Pyrite Removal from Kerogen without Altering Organic Matter: The Chromous Chloride Method. *Energy & Fuels*, 7(3): 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: 733–68. DOI: 10.1146/annurev-earth-050212-124126.
- Amrani A., Aizenshtat Z., 2004. Mechanisms of sulfur introduction chemically controlled: d<sup>34</sup>S imprint. *Organic Geochemistry*, 35: 1319–1336. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2004.06.019.
- 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: 5317–31. DOI: 10.1016/j.gca.2005.06.026.
- Amrani A., Ma Q., Ahmad W.S., Aizenshtat Z., Tang Y., 2008. Sulfur isotope fractionation during incorporation of sulfur nucleophiles into organic compounds. *Chemical Communications*, 11: 1356–1358. DOI: 10.1039/B717113G.
- 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: 70–82. DOI: 10.2137/1459606054224147.
- Baskin D.K., Peters K.E., 1992. Early generation characteristics of a sulphur-rich Monterey kerogen. *AAPG Bulletin*, 76: 1–13. DOI: 10.1306/BDF874A-1718-11D7-8645000102C1865D.
- Brüchert V., 2004. Physiological and ecological aspects of sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction. [W:] Amend J.P., Edwards K.J., Sulfur T.W. (eds.). *Biogeochemistry – Past and Present. Geological Society of America*, 379: 1–16. DOI: 10.1130/0-8137-2379-5.1.
- 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 sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology*, 54(1–2): 149–155. DOI: 10.1016/0009-2541(86)90078-1.
- Carbonero F., Benefiel A.C., Alizadeh-Ghamsari A.H., Gaskins H.R., 2012. Microbial pathways in colonic sulfur metabolism and links with health and disease. *Frontiers of Physiology*, 3: 448. DOI: 10.3389/fphys.2012.00448.
- Curtis J.B., Kotarba M.J., Lewan M.D., Więcław 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. *Texas A&M University. Master Thesis*.
- Habicht K.S., Canfield D.E., 1997. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 5351–5361. DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00311-6.
- Habicht K.S., Gade M., Thamdrup B., Berg P., Canfield D.E., 2002. Calibration of sulfate levels in the Archean Ocean. *Science*, 298: 2372–2374. DOI: 10.1126/science.1078265.

- Hannan K., 1998. Sulfur isotopes in geochemistry. [W:] Marshall C.P., Fairbridge R.W. (eds.). *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Hartgers W.A., López J.F., Sinninghe Damsté J.S., Reiss C., Maxwell J.R., Grimalt J.O., 1997. Sulfur-binding in recent environments: II. Speciation of sulfur and iron and implications for the occurrence of organo-sulfur compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(22): 4769–4788. DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00279-2.
- Jørgensen B.B., 1979. A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 363–374. DOI: 10.1016/0016-7037(79)90201-1.
- Jørgensen B.B., Böttcher M.E., Lüschen H., Neretin L.N., Volkov I.I., 2004. Anaerobic methane oxidation and a deep H<sub>2</sub>S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(9): 2095–2118. DOI: 10.1016/j.gca.2003.07.017.
- 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(6): 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.
- Köster J., Rospondek M., Schouten S., Kotarba M., Zubrzycki A., Sinninghe Damsté J.S., 1998. Biomarker geochemistry of a foreland basin: The Oligocene Menilite Formation in the Flysch Carpathians of Southeast Poland. *Organic Geochemistry*, 29: 649–669. DOI: 10.1016/S0146-6380(98)00182-X.
- 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*, 391:164–166. 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
- Lovering E.G., Laidler K.I., 1960. A system of molecular thermochemistry for organic gases and liquids: Part II. Extension to compounds containing sulphur and oxygen. *Canadian Journal of Chemistry*, 38: 2367–2372. DOI: 10.1139/v60-321.
- Lyns T.W., 1997. Sulfur isotopic trends and pathways of iron sulfide formation in upper holocene sediments of the anoxic black sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 3367–3382. DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00174-9.
- Machel H.G., 1992. Low temperature and high temperature origins of elemental sulfur in diagenetic environments. [W:] Wessel G.R., Wimberly B.H. (eds.). *Native Sulfur: Developments in Geology and Exploration. Society for Mining, Metallurgy and Exploration*: 3–22.
- Machel H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings: old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140(1–2): 143–175. DOI: 10.1016/S0037-0738(00)00176-7.
- Matyasik I., Spunda K., Kania M., Wencel K., 2018. Genesis of hydrogen sulfide in carbonate reservoirs. *Nafta-Gaz*, 74(9): 627–635. DOI: 10.18668/NG.2018.09.01.
- 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.
- Ohmoto H., 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. [W:] Valley J.W., Taylor H.P., O'Neil J.R. (eds.). *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Reviews in Mineralogy*, 16: 491–559.
- Ohmoto H., Kaiser C.J., Geer K.A., 1990. Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted basemetal deposits. [W:] Herbert H.K., Ho E.H. (eds.). *Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralization. University of Western Australia, Geology Department*, 70–120.
- 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
- Pearson M.J., Hill A.F.M., Fallick A.E., Cuvillon S., 1996. Sulphur incorporation in Jurassic marine mudrocks and their bitumens at low thermal maturity, Cleveland Basin, England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 4181–4192. DOI: 10.1016/S0016-7037(96)00234-7.
- Robl T.L., Taulbee D.N., 1995. Demineralization and Kerogen Maceral Separation and Chemistry. *Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*, 455: 35–50. DOI: 10.1007/978-94-011-0317-6\_3.
- Rosenberg Y.O., Meshoulam A., Said-Ahmad W., Shawar L., Dror G., Reznik I.J., Feinstein S., Amrani A., 2017. Study of thermal maturation processes of sulfur-rich source rock using compound specific sulfur isotope analysis. *Organic Geochemistry*, 112: 59–74. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2017.06.005.
- Siedenberg K., Strauss H., Podlaha O., van den Boorn S., 2018. Multiple sulfur isotopes ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ ) of organic sulfur and pyrite from Late Cretaceous to Early Eocene oil shales in Jordan. *Organic Geochemistry*, 125: 29–40. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2018.08.002.
- Sim M.S., Bosak T., Ono S., 2011. Large sulfur isotope fractionation does not require disproportionation. *Science*, 333: 74–77. DOI: 10.1126/science.120510.
- 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.
- Sinninghe Damsté J.S., Rijpstra W.I.C., Kock-Van Dalen A.C., De Leeuw J.W., Schenck P.A., 1989. Quenching of labile functionalised lipids by inorganic species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 1343–1355. DOI: 10.1016/0016-7037(89)90067-7.

- 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: 729–34. 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.
- Tannenbaum E., Aizenshtat Z., 1985. Formation of immature asphalt from organic-rich carbonate rocks. I. *Geochemical correlation. Organic Geochemistry*, 8: 181–92. DOI: 10.1016/0146-6380(85)90037-3.
- Tissot B.P., Welte D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. 2<sup>nd</sup> Edition. *Springer-Verlag, Berlin*.
- 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(12): 953–961. DOI: 10.1016/0039-9140(86)80234-x.
- Waldo G.S., Carison R.M.K., Moldowan J.M., Peters K.E., Penner-Hahn J.E., 1991. Sulfur speciation in heavy petroleums: Information from X-ray absorption near-edge structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 801–814. DOI: 10.1016/0016-7037(91)90343-4.
- Wencel K., 2022. Siarka organiczna i pirytowa: metody wydzielenia i oceny ilościowej. Wpływ zawartości siarki organicznej na energię aktywacji kerogenu. *Nafta-Gaz*, 78(2): 97–109. DOI: 10.18668/NG.2022.02.02.
- Wendorff-Belon M., Rospondek M., Marynowski L., 2021. Early Oligocene environment of the Central Paratethys revealed by biomarkers and pyrite framboids from the Tarcău and Vrancea Nappes (Eastern Outer Carpathians, Romania). *Marine and Petroleum Geology*, 128: 105037. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2021.105037.
- Werne J.P., Lyons T.W., Hollander D.J., Schouten S., Hopmans E.C., Sinninghe Damsté J.S., 2008. Investigating pathways of diagenetic organic matter sulfurization using compound-specific sulfur isotope analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 3489–3502. DOI: 10.1016/j.gca.2008.04.033.
- Więclaw D., 2002. Geneza oligoceńskiej ropy naftowej polskich Karpat fliszowych – siarka organiczna w kerogenie warstw menilitowych a kinetyka procesu generowania węglowodorów. *Niepublikowana 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.
- Wójcik-Tabol P., Wendorff-Belon M., Kosakowski P., Zakrzewski A., Marynowski L., 2022. Paleoenvironment, organic matter maturity and the hydrocarbon potential of Menilite shales (Silesian Unit, Polish Outer Carpathians) – Organic and inorganic geochemical proxies. *Marine and Petroleum Geology*, 142: 105767. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2022.105767.
- Zerkle A.L., Farquhar J., Johnston D.T., Cox R.P., Canfield D.E., 2009. Fractionation of multiple sulfur isotopes during phototrophic oxidation of sulfide and elemental sulfur by a green sulfur bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 291–306. DOI: 10.1016/j.gca.2008.10.027.
- 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*, vol. 3. *Ann Arbor Science Publishers, Michigan*, 735–745.



Mgr Kinga WENCEL  
Specjalista inżynierijno-techniczny w Zakładzie  
Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków



Mgr inż. Wojciech BIELEŃ  
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: [wojciech.bielen@inig.pl](mailto:wojciech.bielen@inig.pl)