

REFLEKSYJNOŚĆ MATERII WITRYNITOPODOBNEJ JAKO WSKAZANIE DOJRZAŁOŚCI TERMICZNEJ CECHSZYŃSKIEGO ŁUPKU MIEDZIONOŚNEGO

REFLECTANCE OF VITRINITE-LIKE MATTER AS A THERMAL MATURITY INDEX FOR THE ZECHSTEIN KUPFERSCHIEFER

GRZEGORZ J. NOWAK¹, STANISŁAW SPECZIK², SŁAWOMIR OSZCZEPALSKI²

Abstrakt. Cechszyński łupek miedzionośny jest znacząco wzbogacony w materię organiczną. Najliczniej występują macerały grupy liptynitów, wśród których dominującą rolę odgrywa bituminit. W łupku wtórnie utlenionym (ze strefy przejściowej i utlenionej) został zastąpiony przez materię wityrinitopodobną (wtp). Wityrinit i inertynit należą do mniej licznych komponentów organicznych tego poziomu. Absencja bądź sporadyczne występowanie wityrinitu w termicznie przeobrażonym łupku miedzionośnym spowodowały potrzebę zastosowania refleksyjności materii wityrinitopodobnej, jako parametru dojrzałości termicznej i dokonania porównania z powszechnie do tego celu używanym R_o wityrinitu. Materia wityrinitopodobna zachowuje się podobnie jak wityrinit podczas uwglaniania. Jej refleksyjność jest nieco niższa (0,21–0,13%) od R_o wityrinitu. Stwierdzono, że różnice pomiędzy R_o wityrinitu i refleksyjnością wtp maleją w stronę coraz bardziej utlenionym, spągłym partiom łupku miedzionośnego. Pozwala to, uwzględniając pewne ograniczenia, na użycie R_o materii wityrinitopodobnej jako parametru dojrzałości termicznej.

Słowa kluczowe: łupek miedzionośny, dojrzałość termiczna, refleksyjność, macerały, wityrinit, materia wityrinitopodobna, cechszyn.

Abstract. The Zechstein Kupferschiefer is significantly enriched in organic matter. Liptinite macerals are the most abundant organic components, in which bituminite prevails. However, vitrinite-like matter is noteworthy in both transitional and oxidized facies, replacing bituminite there. Vitrinite and inertinite are rather minor organic constituents of this horizon. Because of the scarce occurrence of vitrinite in the thermally altered Kupferschiefer, the reflectance was measured on the vitrinite-like matter. The relationships between the reflectance parameters of different macerals with increasing coalification were studied. Vitrinite-like matter evolves in a similar way to vitrinite during coalification. Its reflectance is lower (0.21–0.13%) than vitrinite R_o . Taking certain limitations into account, reflectance of vitrinite-like matter may be applied as a maturity parameter.

Key words: Kupferschiefer, thermal maturity, reflectance, macerals, vitrinite, vitrinite-like matter, Zechstein.

WSTĘP

Powszechność występowania wityrinitu wśród materii organicznej (RMO) rozproszonej w skałach osadowych oraz przejście wprost z petrologii w głąb znormalizowane procedury i łatwo przeprowadzania pomiarów jego zdolności odbicia światła – refleksyjności (R_o) spowodowały, że refleksyjność wityrinitu jest powszechnie stosowanym w badaniach geolo-

gicznych parametrem dojrzałości termicznej. W osadach mogą występować macerały o cechach optycznych wityrinitu, ale o innym składzie chemicznym. Oprócz stosowania R_o wityrinitu jako parametru dojrzałości materii organicznej znane są przykłady wykorzystania refleksyjności innych składników organicznych, jak choćby stałych bituminów (Glikson

¹ Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Dolnośląski, al. Jaworowa 19, 53-122 Wrocław; grzegorz.nowak@pgi.gov.pl

² Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa.

i in., 1992; Wilson, 2000; Xianming i in., 2000; Glikson, 2001) czy szeroko rozumianych macerałów wityrynitopodobnych (Kisch, 1980; Burchardt, Lewan, 1990; Swadowska, Sikorska, 1998). Koch (1997) zastosował pomiary refleksyjności tzw. bituminitu wityrynitopodobnego, występującego w łupku miedzionym z obszaru Niemiec, do określenia stopnia dojrzałości termicznej materii organicznej rozproszonej w tym horyzoncie.

Cechsztyński łupki miedziony jest skałą o znaczącym udziale rozproszonej materii organicznej, od 1,57–16,09% C (średnio 6,34% C) w strefach Zn–Pb i pirytowej, poprzez 0,19–14,70% C (średnio 5,13% C) w strefie miedzionej i wyraźnym spadku 0,07–3,33% C (średnio 0,55% C) w strefie utlenionej. Rozpoczęte w ubiegłym wieku i kontynuowane obecnie badania petrologiczne RMO łupku miedzionego mają na celu diagnozę materii organicznej i określenie

jej stopnia dojrzałości termicznej na podstawie wyników pomiarów jej refleksyjności (Speczik, Püttmann, 1987; Wolf i in., 1989; Speczik 1994; Sun i in., 1995; Koch, 1997; Nowak, 2000, 2003, 2007; Nowak i in., 2001, 2004). Wyniki tych badań rzuciły nowe światło na genezę okruszczenia łupku miedzionego (Oszczepalski i in., 2001, 2002; Speczik i in., 2003, 2005), a także stały się elementem strategii poszukiwawczej dla pozyskania nowych rezerw metali występujących w tym horyzoncie (Speczik i in., 2007a, b).

Celem niniejszego artykułu jest informacja na temat możliwości zastosowania refleksyjności materii wityrynitopodobnej występującej w cechsztyńskim łupku miedzionym, jako parametru dojrzałości termicznej, oraz jej ocena i porównanie z tradycyjnie stosowanym wskaźnikiem uwzględniającym, jakim jest *R_o* wityrynit.

CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA MATERII ORGANICZNEJ ŁUPKU MIEDZIONEGO

Badania petrograficzne łupku miedzionego obejmowały obszary złożone z rejonów Konrad–Wartowice w niecce północnosudeckiej oraz Lubin–Sieroszowice na monoklinie przedsudeckiej, a z czasem rozszerzono je na cały obszar Polski. Analizom mikroskopowym poddano blisko 300 próbek pochodzących z 189 otworów wiertniczych. Ich wyniki pozwoliły stwierdzić w omawianym horyzoncie występowanie macerałów grup wityrynit, inertynit i liptynit, przy wyłączeniu przewadze tych ostatnich oraz produktów ich przeobrażenia. Liptynit reprezentują: sporynit, liptodetrynit, alginit i bituminit. Dwa ostatnie mają pierwszorzędne znaczenie w składzie materii organicznej łupku miedzionego, a bituminit może niekiedy osiągać nawet 85% udziału wszystkich macerałów, będąc najistotniejszym komponentem organicznym badanego horyzontu (Nowak, 2003). Występują tu dwa typy bituminitu: (1) bezstrukturalna materia organiczna o ciemnoszarobrzozej barwie, która tworzy zasadniczą masę organiczną w mineralnej matriks, (2) ciemnoszara materia organiczna o jaśniejszej barwie od bituminitu typu 1 i wyróżniająca się od niego refleksyjnością; występuje w formie cienkich, silnie rozczłonkowanych pasemek, soczewek i różnokształtnych fragmentów, upodabniająca się pod względem cech optycznych i form występowania do wityrynit (*op. cit.*). W łupku utlenionym (strefy przejściowa i utleniona) zanikają alginit

i sporynit. W miejsce bituminitu typu 2 pojawia się materia wityrynitopodobna (macerale wityrynitopodobne). W łupkach utlenionych spotyka się ją jedynie w formie reliktovej. Materia wityrynitopodobna (*op. cit.*) jest wtórnym produktem przeobrażenia bituminitu wskutek oddziaływania na niego hydrotermalnych roztworów mineralizujących (fig. 1). Ten typ materiału organicznego podczas obserwacji mikroskopowych w normalnym świetle odbitym wykazuje cechy optyczne upodabniające go do wityrynit występującego w tej samej próbce, tzn. posiada szarobliwy do jasnoszary kolor i wykazuje brak anizotropii. W świetle ultrafioletowym macerał wityrynitopodobny nie wykazuje fluorescencji, gdy jego refleksyjność jest wyższa niż 0,70%. *R_o* materii wityrynitopodobnej jest nieznacznie niższe od *R_o* wityrynit w tej samej próbce.

Wityrynit nie wykazuje dużej zawartości w składzie materii organicznej rozproszonej w łupku miedzionym, a jego udziały wynoszą zwykle kilka procent. Najczęściej spotykanym macerałem grupy inertynit jest mikrynit, występujący jedynie w łupku facji redukcyjnej, gdzie zwykle towarzyszy bituminitowi. Innym macerałem inertynit obecnym w łupku jest inertodetrynit. Oprócz wymienionych składników RMO w łupku miedzionym spotyka się także stałe bituminy oraz mieszaniny materiału organicznego i mineralnego (Nowak, 2003).

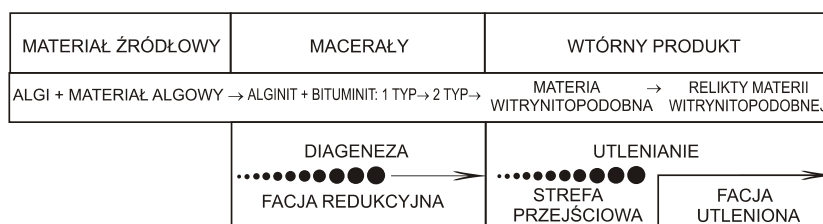


Fig. 1. Schemat genezy materii wityrynitopodobnej cechsztyńskiego łupku miedzionego

Genesis pathway of the vitrinite-like matter in the Zechstein Kupferschiefer

REFLEKSYJNO MATERII ORGANICZNEJ ŁUPKU MIEDZIONEGO

Do studiów dojrzłości termicznej materii organicznej cechysty skiego łupku miedzionego (poza szeroko wykorzystywaną refleksyjność wityrynytu) użyto R_o materii wityrynitopodobnej. RMO wykazuje szeroki przedział dojrzłości, zawarty między 0,51 i 2,71% R_o . Najczęściej jednak reprezentuje ona dojrzłość typową dla okna ropotwórczego, o zakresie R_o 0,68–1,25%. Tabela 1 przedstawia przedziały wartości refleksyjności obu składników organicznych w poszczególnych strefach łupku. Z zestawienia wynika, że materia wityrynitopodobna ma tendencję wzrostu swej refleksyjności w utlenionych partiach łupku miedzionego, podobnie jak ma to miejsce w przypadku refleksyjności wityrynytu. Wartości refleksyjności bituminitu występującego w łupkach redukcyjnych są nieco niższe od wykazanych przez R_o wityrynytu. Wartości refleksyjności wityrynytu w łupku facji redukcyjnej wahają się od 0,68 do 1,25%, najczęściej nie przekraczając jedności. Natomiast wartość refleksyjności bituminitu typu 2 obecnego w łupku tej facji zawiera się w przedziale 0,42–1,17%.

Porównanie wykresu przedstawiającego relacje między refleksyjnością wityrynytu i R_o bituminitu – wtp uwidacznia liniową zależność między tymi parametrami (fig. 2a). Wartości R_o zarówno wityrynytu, jak i bituminitu grupują się w dwóch przedziałach oddzielonych wyraźną przerwą występującą między 0,92–1,00% R_o wityrynytu. Z wykresu wynika, że wzrostowi wartości refleksyjności wityrynytu odpowiada wzrost wartości R_o bituminitu. Z kolei wykres relacji między refleksyjnością wityrynytu i zdolnością odbicia światła macerału wityrynitopodobnego łupku strefy przejściowej (fig. 2b) pokazuje, że otrzymane wyniki pomiarów refleksyjności wityrynytu i wtp grupują się w trzech polach. Figura 2b ilustruje zmniejszającą się różnicę wartości obu parametrów. Wykres ten cechuje się większym stopniem spłaszczenia w stosunku do wykresu 2a. Pomimo niewiel-

kiej liczby danych z łupków utlenionych, wykres relacji R_o wityrynytu i refleksyjności materii wityrynitopodobnej (fig. 2c) pokazuje, że w strefie występowania utworów utlenionych tak i następuje wzrost wartości obu parametrów, przy kolejnym zmniejszaniu się różnicy pomiędzy nimi. Zamieszczone wykresy świadczą o podobnym zachowaniu zarówno wityrynytu, jak i materii wityrynitopodobnej pod wpływem zmieniających się warunków termicznych.

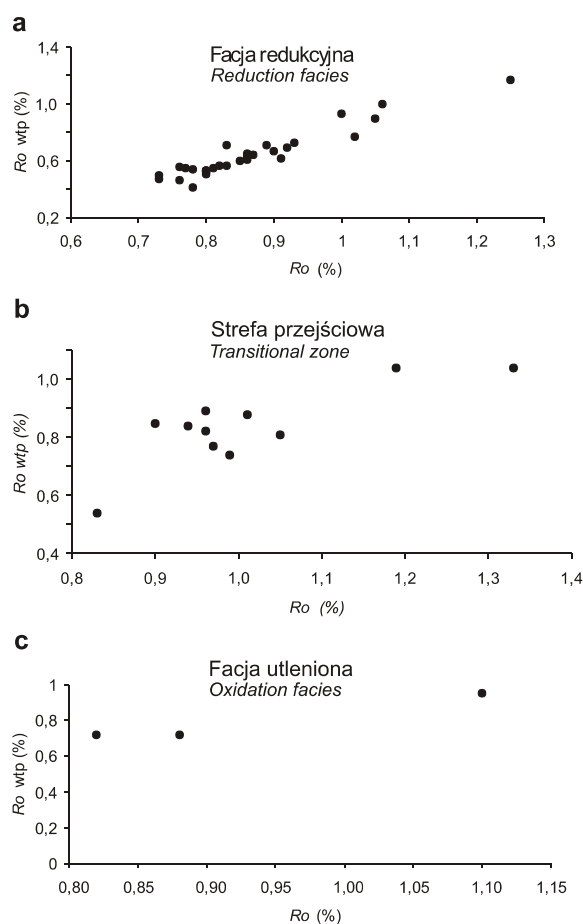
Ze wzrostem stopnia dojrzłości maleje różnica między wartościami R_o wityrynytu i R_o wtp. W próbkach łupku strefy redukcyjnej różnica ta waha się od 0,37 do 0,06%, średnio wynosi 0,21%. W łupku strefy przejściowej wartości R_o wityrynytu zawierają się w przedziale 0,82–1,33%, a R_o wtp od 0,74 do 1,04% (tab. 1). Różnica wartości między R_o wityrynytu i R_o wtp waha się tu od 0,25 do 0,05% (średnio 0,18%). Różnica między oboma parametrami jest najmniejsza w łupku strefy utlenionej, od 0,16 do 0,10% (średnio 0,13%).

Tabela 1

Wartości refleksyjności wityrynytu i materii wityrynitopodobnej łupku miedzionego

Reflectance of vitrinite and vitrinite-like matter in the Kupferschiefer

Strefa geochemiczna	R_o wityrynytu (%)	R_o materii wityrynitopodobnej (%)	Różnica wartości R_o wityrynytu i R_o wtp (%)
redukcyjna	0,68–1,25	0,41–1,17	0,21* 0,37–0,06
przejściowa	0,82–1,33	0,74–1,04	0,18* 0,25–0,05
utleniona	0,82–1,10	0,72–0,95	0,13* 0,16–0,10

* średnia różnica wartości R_o wityrynytu i R_o wtp* average difference of values between vitrinite R_o and vitrinite-like matter R_o Fig. 2. Wykresy relacji między R_o wityrynytu i R_o materii wityrynitopodobnej (bituminitu)

Relationships between values of both vitrinite and vitrinite-like matter reflectances

Materia wityrynitopodobna w łupku miedziono nym zachowuje się podobnie jak wityrynit w czasie uwglaniania. Koch (1997) podaje, że począwszy od wartości 1,25% refleksyjności – wartości bituminitu wityrynitopodobnego różnice w stosunku do wartości refleksyjności wityrynytu są tak niewielkie, że wartości zdolności odbicia wiązki bituminitu mogą być stosowane zamiast R_o wityrynytu, a wartości obu parametrów stają się niemal identyczne w zakresie między 2 a 4% R_o . Dla skał, w których nie występuje wityrynit, a obecne są bituminy stałe, takie jak pyrobitumen, Jacob i Hiltmann (1985) wprowadzili wzór pozwalający na wyliczenie refleksyjności wityrynytu na podstawie wartości R_o bituminitu i określone współczynniki liczbowe:

$$R_o = 0,66R_{o-} + 0,34$$

Wzór ten został zmodyfikowany do postaci (Jacob, 1989):

$$R_o = 0,618R_{o-} + 0,40$$

W przypadku badanych próbek łupku miedziono nego zastosowanie obu wzorów nie sprawdziło się. Wyliczone wartości R_o wityrynytu nie pokrywały się z pomierzonymi wartościami tego parametru. Analiza zamieszczonych wykresów pozwala zauważyć, że R_o wityrynytu i wtp są czułymi wskaźnikami zmian termicznych. Zatem, w sytuacji braku w osadzie wityrynytu, dla określenia dojrzałości termicznej można użyć R_o macerału wityrynitopodobnego.

PODSUMOWANIE

Występująca w łupku miedziono nym materia wityrynitopodobna wykazuje refleksyjność niższą od R_o wityrynytu. Różnice pomiędzy nimi maleją wraz ze wzrostem stopnia dojrzałości termicznej. Średnie różnice wartości pomiędzy refleksyjnością wityrynytu i wtp wynoszą: dla utworów redukcyjnych – 0,21%, strefy przejściowej – 0,18% i strefy utlenionej – 0,13%. Stwierdzono liniową zależność po-

między R_o wityrynytu a refleksyjnością wityrynitopodobnej.

Materia wityrynitopodobna w łupku miedziono nym w procesie uwglaniania zachowuje się podobnie jak wlaściwy wityrynit. Porównanie R_o wityrynytu i refleksyjności wityrynitopodobnej pozwala stwierdzić, że R_o wtp może być stosowane jako parametr dojrzałości termicznej.

LITERATURA

- BURCHARDT B., LEWAN M.D., 1990 – Reflectance of vittrinite-like macerals as a thermal maturity index for Cambrian–Ordovician Alum Shale, Southern Scandinavia. *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, **74**: 394–406.
- GLIKSON M., 2001 – The application of electron microscopy and microanalysis in conjunction with organic petrology to further the understanding of organic-mineral association; examples from Mount Isa and McArthur Basins, Australia. *Int. J. Coal Geol.*, **47**: 139–159.
- GLIKSON M., TAYLOR D., MORRIS D., 1992 – Lower Palaeozoic and Precambrian petroleum source and the coalification path of alginite. *Org. Geochem.*, **18**: 881–897.
- JACOB H., 1989 – Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid bitumen („migrabitumen”). *Int. J. Coal Geol.*, **11**: 61–79.
- JACOB H., HILTMANN W., 1985 – Disperse, feste Erdölbitumina als Migrations- und Maturitätsindikatoren im Rahmen der Erdöl-/Erdgas-Prospektion. Eine Modellstudie in Nordwestdeutschland. *DT Wiss. Ges. Erdöl, Erdgas u. Kohle, Forsch.*, **267**: 1–54.
- KISCH H.J., 1980 – Incipient metamorphism of Cambro-Silurian clastic rocks from the Jaamtland Supergroup, Central Scandinavian Caledonides, western Sweden: illite crystallinity and „vitrinite” reflectance. *J. Geol. Soc. London*, **137**: 271–288.
- KOCH J., 1997 – Organic petrographic investigations of the Kupferschiefer in northern Germany. *Int. J. Coal Geol.*, **33**: 301–316.
- NOWAK G.J., 2000 – Wstępne dane nt. składu materii organicznej czechosłowackiego łupka miedziono nego z obszaru monokliny przedsudeckiej. W: *Górnictwo zrównoważonego rozwoju*. I Konfer., Rozpoznanie złóż. *Zesz. Nauk. P. l.* nr 1480, seria *Górnictwo*, **246**: 373–381.
- NOWAK G.J., 2003 – Petrologia materii organicznej rozproszonej w późnopaleozoicznych skałach osadowych południowo-zachodniej Polski. *Cuprum*, **4**, 29.
- NOWAK G.J., 2007 – Comparative studies of organic matter petrography of the Late Palaeozoic black shales from the SW area of Poland. *Int. J. Coal Geol.*, **71**: 568–585.
- NOWAK G.J., SPECZIK S., OSZCZEPALSKI S., 2001 – Petrographic composition of organic matter in the Kupferschiefer horizon of Poland. W: *Mineral deposits at the beginning of the 21 century* (red. A. Piestrzycki i in.): 67–70. A.A. Balkema. Tokyo.
- NOWAK G.J., SPECZIK S., OSZCZEPALSKI S., GROTEK I., 2004 – Petrological recognition of secondary altered organic matter in the Zechstein Kupferschiefer from Poland. Abstract Book. 56 Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology. Symposium on Environmental management implications of organic facies studies: 30–31. Geological Institute of Hungary. Budapest.
- OSZCZEPALSKI S., NOWAK G.J., BECHTEL A., ZÁK K., 2001 – Oxidation of the Kupferschiefer in the Lubin–Sierszowice deposit, SW Poland: evidence from petrographic and geochemical studies. W: *Mineral deposits at the beginning of the 21 century* (red. A. Piestrzycki i in.): 239–242. A.A. Balkema. Tokyo.
- OSZCZEPALSKI S., NOWAK G.J., BECHTEL A., ZÁK K., 2002 – Evidence for oxidation of the Kupferschiefer in the Lu-

- bin-Sieroszowice deposit, Poland: implication for Cu–Ag and Au–Pt–Pd mineralization. *Geol. Quart.*, **46**, 1: 1–23.
- SPECZIK S., 1994 – Kupferschiefer mineralization in the light of organic geochemistry and coal petrology studies. *Kwart. Geol.*, **38**, 4: 639–650.
- SPECZIK S., OSZCZEPALSKI S., KARWASIECKA M., NOWAK G.J., 2007a – Kupferschiefer – a hunt for new reserves. *W: Digging deeper* (red. J.A. Colin i in.). Proceeding of the Ninth Biennial SGA Meeting: 237–240. Dublin.
- SPECZIK S., OSZCZEPALSKI S., NOWAK G.J., GROTEK I., NICZYPORUK K., 2003 – Organic matter alteration trends in the Polish Kupferschiefer: ore genetic implications. *W: Mineral exploration and sustainable development* (red. Eliopoulos i in.): 853–856. Millpress, Rotterdam.
- SPECZIK S., OSZCZEPALSKI S., NOWAK G.J., GROTEK I., STRENGEL-MARTINEZ M., 2005 – Alteration of organic matter as a new exploration guide for Kupferschiefer-type Cu–Ag and Au–Pt–Pd deposits. *W: Mineral deposit research: meeting the global challenge* (red. Jingwen Mao & Frank P. Bierlein): 1065–1068. Springer.
- SPECZIK S., OSZCZEPALSKI S., NOWAK G.J., KARWASIECKA M., 2007b – Cechy skiego łupka miedzionego – poszukiwania nowych rezerw. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **423**: 173–188.
- SPECZIK S., PÜTTMANN W., 1987 – Origin of Kupferschiefer mineralization as suggested by coal petrology and organic geochemical studies. *Acta Geol. Pol.*, **37**: 167–187.
- SUN Y., PÜTTMANN W., SPECZIK S., 1995 – Differences in the depositional environment of basal Zechstein in southwest Poland: implication for base metal mineralization. *Org. Geochem.*, **23**: 819–835.
- SWADOWSKA E., SIKORSKA M., 1998 – Historia pogrzebania skał kambru na podstawie refleksyjno ci macerałów wityrynitopodobnych w polskiej cz ci platformy wschodnioeuropejskiej. *Prz. Geol.*, **46**, 8/1: 699–705.
- WILSON N.S.F., 2000 – Organic petrology, chemical composition, and reflectance of pyrobitumen from the El Soldado Cu deposit, Chile. *Int. J. Coal Geol.*, **43**: 53–82.
- WOLF M., DAVID P., ECKHADT C.B., HAGEMANN H.W., PÜTTMANN W., 1989 – Facies and rank of Permian Kupferschiefer from the lower Rhine Basin and NW Germany. *Int. J. Coal Geol.*, **14**: 119–136.
- XIANMING X., WILKINS R.W.T., DEHAN L., ZUFA L., JIAMU F., 2000 – Investigation of thermal maturity of lower Palaeozoic hydrocarbon source rocks by means of vitrinite-like maceral reflectance – a Tarim Basin case study. *Org. Geochem.*, **31**, 10: 1041–1052.