

BADANIA SUBSTANCJI ORGANICZNEJ Z ŁUPKÓW MIEDZIOŃNYCH Z MONOKLINY PRZEDSUDECKIEJ

UKD 550. 423:552.578.3:553.434(438 – 35 monoklina przedsudecka)

Poznanie składu, budowy i historii przemian substancji organicznej, stanowiącej jeden z głównych składników łupków miedzionośnych z monokliny przedsudeckiej, ma duże znaczenie genetyczne i praktyczne. Mimo przeprowadzonych do tej pory wielu badań (8, 9, 11, 21, 23) stopień poznania substancji organicznej jest wciąż niedostateczny. Szczególnie interesującym obiektem badań jest łupek smolisty, stanowiący odmianę łupku o największej zawartości miedzi i substancji organicznej, dochodzącej do kilkudziesięciu procent wagowych. Tak duża zawartość substancji organicznej musiała, ze względu na swe silne własności kompleksujące, wywrzeć znaczny wpływ na mechanizm wiązania metali.

Istnienie związków między zawartością węgla organicznego i miedzi, a także srebra, wanadu, molibdenu i manganu stwierdzało szereg autorów (8 – 10, 23, 25). Według C. Harańczyka (8) korelacja metali z węglem ma charakter lokalny, natomiast korelacja C_{org} z siarką siarczkową jest zjawiskiem powszechnym. Na podstawie tej korelacji,

będącej dowodem biochemicznej natury mineralizacji siarczkowej, C. Harańczyk (7) postuluje istnienie pośredniego związku korelacyjnego między sumą zawartych w łupku metali w formie siarczkowej, a zawartością węgla organicznego. H. Kucha (11) dopuszcza możliwość istnienia związku między metalem a pewnymi grupami związków organicznych, nie zaś sumą zawartości węgla organicznego.

PREPARATYKA ANALITYCZNA

W substancji organicznej zawartej w łupku miedzionośnym możemy wyróżnić dwie główne grupy składników: bituminy i kerogen. Kwasy humusowe występują w ilości maksymalnie do 0,04% wag. (11). Bituminy stanowią frakcję substancji organicznej, ekstrahowaną przy użyciu różnych rozpuszczalników organicznych. Do najczęściej stosowanych należą chloroform, benzen i metanol, rzadziej aceton, bardzo często w formie mieszanin. Pospolicie ekstrakcji dokonuje się w aparacie Soxhleta,

nicoo rzadziej ekstrakcję przeprowadza się pod działaniem ultradźwięków, wg metody opisanej przez Mc Ivera (13). W badaniach łupku miedzionośnego autor stosował obie te metody niezależnie.

Kerogen jest to zawarta w skale substancja organiczna, nierozpuszczalna w zazwyczaj stosowanych rozpuszczalnikach organicznych i nieorganicznych. Po ucinieciu ze skały bituminów, kerogen wydzielają się przez kolejne, często kilkakrotnie powtarzane, usuwanie składników nieorganicznych kwasem solnym i fluorowodorowym. Jeśli chodzi o łupek miedzionośny, to poważnym problemem staje się usunięcie minerałów siarczkowych. Stosowane niekiedy do usuwania siarczków związki redukcyjne, np. LiAlH_4 lub utleniające (HNO_3) powodują często zmiany w strukturze i składzie kerogenu (18). Lepszym sposobem jest oddzielenie siarczków i innych składników nieorganicznych przez dekantację w cieczach organicznych, np. CCl_4 lub CHCl_3 . W odniesieniu do łupku miedzionośnego metody tej nie można zastosować ze względu na bardzo ścisły związek przestrzenny substancji organicznej z niezwykle drobnymi siarczkami. Jeśli chodzi o skały z siarczkami metali, to konieczne jest usunięcie powstałej w trakcie obróbki kwasami siarki (17).

Znaczną przydatność w badaniach, zwłaszcza kerogenu, mają – obok standardowych metod analizy substancji organicznej – metody analizy termicznej i rentgenowskiej analizy fazowej i strukturalnej.

WYNIKI

Wykonano badania kilkudziesięciu próbek substancji organicznej wydzielonej z łupku smolistego, a następnie rozdzielonej na bituminy i kerogen. Próbkę pobrano z dostępnych obecnie wyrobiskami kopalń LGOM. Ilość wydzielonych z łupku smolistego bituminów waha się w przedziale 0,1–0,8% wag. Zróżnicowanie próbek bituminów bardzo wyraźnie podkreśla analiza składu grupowego bituminów (węglowodory nasycone i aromatyczne, żywice i asfaltyny). Można tu wyróżnić dwa typy bituminów, w pierwszym ilość węglowodorów wynosi 30–50%, w drugim waha się w granicach 8–15%. Jednocześnie stosunek węglowodorów nasyconych do aromatycznych zmienia się bez wyraźnego związku z wyróżnionymi grupami, w granicach 0,11–1,42, co można tłumaczyć dużą zmiennością środowiska depozycji i/lub diagenety. Spośród czterech głównych związków organicznych w bituminach najmniejszą zmienność, pod względem ilościowym, wykazują żywice.

Widma w podczerwieni bituminów wyodrębnionych z łupku smolistego (ryc. 1) potwierdzają to zróżnicowanie. Dla celów porównawczych można przedstawić związki między głównymi typami ugrupowań organicznych w formie stosunków ilościowych. Wielkościami mierzonymi (6) są intensywności głównych pasm: S_1 = intensywność grupy trzech lub dwóch pasm związanych z drganiami C–H w ugrupowaniach alifatycznych (2960, 2925 i 2869 cm^{-1}) jest odnośna względem intensywności pasma karbonylowego (ok. 1710 cm^{-1}) (S_2) i pasma aromatycznego (S_3) związanego głównie z drganiami C=C (ok. 1600–1630 cm^{-1}) (16). Duże zróżnicowanie tych stosunków (S_1/S_2 , S_2/S_3 i S_1/S_3) jest wynikiem przede wszystkim znacznej zmienności intensywności pasm S_1 i S_2 , przy jednoczesnej niewielkiej zmienności intensywności pasma S_3 . Zaobserwowano dość wyraźne zróżnicowanie tych stosunków w wyróżnionych próbkach i podział ich na dwie grupy, analogiczny jak dla oznaczeń składu grupowego bituminów. Znaczące jest też zróżnicowanie próbek pod

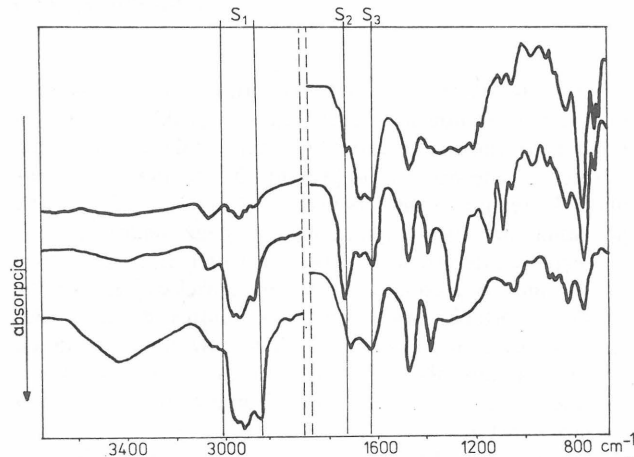
względem intensywności drgań C–O, w zakresie 1000–1400 cm^{-1} .

Analiza zawartości pierwiastków (analiza elementarna) bituminów wykazuje zmienność stosunku C/H w granicach 9–15, stosunku zaś C/N w granicach 83–106. Zawartość siarki w bituminach łupków smolistych nie jest wysoka i wynosi 1,5–2%. Badania frakcji asfaltenowej, najbardziej zbliżonej strukturalnie do kerogenu, wskazują na większe zróżnicowanie składu pierwiastkowego niż próbki całości bituminów. Zwiększa stosunek C/N zmienia się tu w szerokich granicach, od 43 do 155. Znaczna jest również zmienność zawartości siarki, od 1,6 do 4,4%. Interesujący wydaje się fakt, że największą zawartością siarki we frakcji asfaltenowej odznaczają się próbki z bardzo ubogą mineralizacją kruszcowa.

Analiza składu elementarnego kerogenu wskazuje na wyższy w nim udział heteroatomów (N, S, O, Br), do 20% wag. Obecność bromu, pierwiastka uważanego za typowy dla osadów redukcyjnych (1), nie jest tu czymś zaskakującym, natomiast uwagę zwraca jego duża ilość, wynosząca 2–3,5%. Stosunek C/N w badanym kerogenie waha się w granicach 20–50. Jest to wartość podobna do wartości podanych przez J. Rentzsch (15) dla łupków miedzionośnych ze złóż NRD (C/N = 22–47). Są to wartości typowe dla utworów sapropelowych (7). W badanym kerogenie stosunek C/H waha się w granicach 15–30 (stosunek atomowy H/C = 0,4–1,2), co jest wybitnie zgodne z danymi Rentzsch (stos. at. H/C = 0,43–1,2). Należy zauważyć, że stosunek C/H w kerogenie łupków bitumicznych, nieokruszczonych, mieści się w znacznie niższym przedziale 7,5–10 (2).

Widma w podczerwieni próbek kerogenu z monokliny przedsudeckiej również wskazują na ich znaczne zróżnicowanie. Przejawia się ono przede wszystkim w zmianach intensywności pasm alifatycznych i pasma karbonylowego. B. Tissot et al. (22) podaje, że intensywność tych pasm jest dobrym wskaźnikiem diagenety i ewolucji kerogenu.

Także badania termiczne kerogenu pozwalają na stwierdzenie znacznego zróżnicowania między kerogenem łupku miedzionośnego z różnych obszarów LGOM. Badania te mogą być prowadzone w atmosferze statycznej powietrza, jak również dynamicznej powietrza lub gazu obojętnego (azot, argon). Krzywe DTA próbek kerogenu



Ryc. 1. Widma podczerwieni bituminów wyekstrahowanych z łupku smolistego. Wybrane przykłady wskazują na znaczne zróżnicowanie próbek (pastylki z KBr-1/300).

Fig. 1. Infrared spectra of bitumens extracted from the Tar Shale. The selected examples show marked differentiation of samples (pastilles with KBr-1/300).

(atmosfera statyczna powietrza) ukazują przede wszystkim rozległy efekt egzotermiczny, w zakresie temperatur 200–900°C, efekt związany z kolejnymi procesami utleniania i ulatniania substancji łatwiej lotnych, a w dalszej kolejności depolimeryzacją stałej substancji węglistej. Obserwuje się znaczne zróżnicowanie temperatur maksimum tego efektu i jego zakończenia. Niekiedy, przy podwyższonej zawartości substancji łatwo lotnych obserwuje się dwa maksima tego efektu. Porównanie wyników badań termicznych i spektrofotometrycznych w podczerwienu oraz analizy elementarnej wskazuje, że wraz ze wzrostem bitumiczności kerogenu obniża się temperatura zarówno maksimum tego efektu, jak i jego zakończenia. Obserwacje te są zgodne z badaniami P. Dugana i V.J. Morana (5) nad różnymi typami węgla. Również wielkość ubytku masy, mierzona w temperaturze 500°C, jest zdaniem M. Vandenbroucke'a et al. (24) wskaźnikiem stopnia alifatyczności kerogenu. Badania kerogenu z łupku miedzionośnego

potwierdzają istnienie tej zależności. Ze wzrostem alifatyczności wzrasta wielkość ubytku masy (19).

Również badania rentgenograficzne kerogenu z łupku miedzionośnego wskazują na pewne jego zróżnicowanie (19). Przejawia się ono głównie w zmianie profilu szerokiego refleksu około 20–26°2θ (Cu) i przesunięcia jego maksimum w stosunku do refleksu grafitowego (26°2θ) (ryc. 2) – jak podaje C.A. Landis (12) – jest wygodnym sposobem przedstawienia stopnia nieuporządkowania w silnie zdiagenezowanej materii organicznej.

Przeprowadzone do tej pory badania izotopowe węgla w bituminach i kerogenie z łupku miedzionośnego z monokliny przedsudeckiej wskazują na niewielkie jedynie wahania stosunku izotopowego $C^{12}/C^{13} \cdot \delta C^{13}$, mierzona względem wzorca PDB, waha się w przedziale –27,04 do –27,88‰. Są to wartości zgodne z danymi dla materii organicznej wieku permjskiego (3, 20).

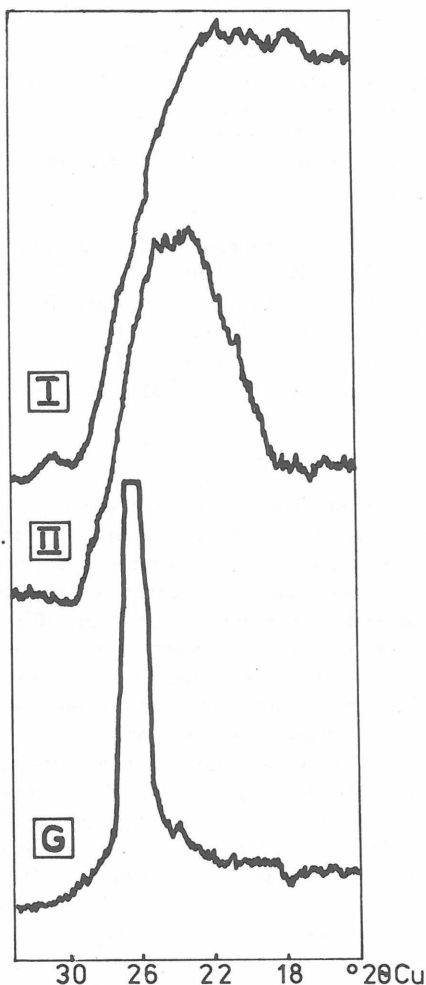
UWAGI KOŃCOWE

Doychczasowe wyniki badań substancji organicznej łupku miedzionośnego z monokliny przedsudeckiej wskazują na znaczne jej zróżnicowanie w obrębie złoża oraz znaczne różnice wartości jej parametrów w porównaniu z substancją organiczną obszarów nieokruszczonych. Nasuwającą się hipotezą, tłumaczącą te znaczne różnice, są procesy koncentracji metali i utworzenie siarczków, procesy z udziałem ogromnych ilości siarki i metali, z jednej strony stanowiących czynnik katalizujący przemiany materii organicznej, z drugiej zaś strony będące przedmiotem przemian w środowisku redukcyjnym. Wydaje się, że tak wysoki stosunek C/H w substancji organicznej „Kupferschiefer” (typowy raczej dla utworów humusowych) może być dowodem odwodornienia (dehydrogenacji) substancji organicznej w procesach redukcji siarczanów do siarczków, jak to wcześniej sugerował C. Harańczyk (9).

Badania przeprowadzone przez A.G. Douglasa i B.J. Maira (4) oraz W.L. Orra (14) dowiodły, że siarka jest efektywnym czynnikiem w procesie odwodornienia. Innym czynnikiem powodującym zmiany substancji organicznej łupku miedzionośnego są czynniki utleniające związane z facją utlenioną typu „Ro.e Faüle”, które wyrażają drugą tendencję w środowisku genetycznym. Mnogość procesów mogących uczestniczyć w przemianach substancji organicznej oraz słabe wciąż jej poznanie w cehsztyńskich łupkach powodują, że wyjaśnienie wszystkich jej przemian jest jeszcze niemożliwe i stanowi przedmiot dalszych badań. Należy oczekiwać, że poznanie związków między substancją organiczną a składnikami mineralnymi łupków ułatwi odpowiedź na wiele pytań związanych z powstaniem i rozwojem mineralizacji oraz rozmieszczeniem metali w złożu.

LITERATURA

1. Calvert S.E. – The Mineralogy and Geochemistry of Near-shore Sediments. In: J.P. Riley i R. Chester (eds.) – Chemical Oceanography, London 1976 vol. 6.
2. Cane R.F. – The origin and formation of oil shale. In: T.F. Yen i G.V. Chilingarian (eds.) – Oil shale. Amsterdam 1976.
3. Degens E.T. – Biochemistry of stable carbon isotopes. In: G. Eglinton i M.T.J. Murphy (eds.) – Organic Geochemistry. Berlin 1969.
4. Douglas A.G., Mair B.J. – Sulphur: role in genesis of petroleum. Science 1965 vol. 147.



Ryc. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek kerogenu z łupku smolistego.

I – refleks wskazujący na bardzo słabe uporządkowanie struktury (kerogen z próbki o bardzo słabej mineralizacji kruszcowej), II – refleks wskazujący na wyraźne porządkowanie struktury kerogenu w kierunku struktury grafitopodobnej (kerogen z próbki o intensywnej mineralizacji kruszcowej), dla porównania refleks 002 grafitu (G).

Fig. 2. X-ray diffractograms of kerogen samples from the Tar Shale.

I – reflection showing very low ordering of structure (kerogen from sample with very poor mineralization), II – reflection showing marked ordering of kerogen structure towards a graphite-like one (kerogen from sample characterized by intense mineralization); for comparison – reflection 002 of graphite (G).

5. Dugan P., Moran V.J. — Aspects of the thermal analysis of coals in presence of air. *Fuel* 1970 vol. 49.
6. Espitalie J., Durand B., Roussel J.C., Souron C. — Etude de la matiere organique insoluble (kerogene) des argiles du Toarcien du Bassin de Paris. *Rev. Inst. Franç. Petrole* 1973 vol. 28.
7. Forsman J.P., Hunt J.M. — Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks of marine origin. *Habitat of Oil. Am. Ass. Petr. Geol. Tulsa* 1958.
8. Harańczyk C. — Correlation between organic carbon, copper and silver content in Zechstein copper-bearing shales from the Lubin—Sieroszowice region (Lower Silesia). *Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Géol. Géogr.* 1961 vol. 9 nr 4.
9. Harańczyk C. — Mineralizacja kruszcowa dolnocechsztyńskich osadów eusynicznych monokliny przedsudeckiej. *Arch. Miner.* 1972 t. 30 z. 1—2.
10. Konstantynowicz E. — Margle plamiste a mineralizacja osadów cechsztyńskich. *Rudy Met. Nieżel.* 1964 nr 4.
11. Kucha H. — Materia organiczna, Au, Ni i Co w utworach cechsztynu monokliny przedsudeckiej. *Rocz. Pol. Tow. Geol.* 1976 t. 16 z. 3.
12. Landis C.A. — Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contr. Miner. Petrol.* 1971 vol. 30.
13. Mc Iver R.D. — Ultrasonics—A rapid method for removing soluble organic matter from sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1962 vol. 26.
14. Orr W.L. — Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation—study of Big Horn Basin Paleozoic oils. *Am. Assoc. Petr. Geol. Bull.* 1974 vol. 50.
15. Rentzsch J. — The Kupferschiefer in comparison with the deposits of the Zambian Copperbelt. In: *Gisements Stratiformes et Provinces Cupriferes. Cent. Soc. Geol. Belgique. Liège* 1974.
16. Robin P.L., Rouxhnet P.G. — Determination de la contribution des differents fonctions chimiques dans les bandes infrarouge des kerogenes a 1710, a 1630 et a 3430 cm^{-1} . *Rev. Inst. Franç. Petrole* 1976 vol. 31.
17. Saxby J.D. — Technique for the isolation of kerogen from sulfide ores. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1970 vol. 34.
18. Saxby J.D. — Chemical separation and characterization of kerogen from oil shale. In: T.F. Yen i G.V. Chilingarian (eds.) — *Oil Shale. Amsterdam* 1976.
19. Sawłowicz Z. — Badania kerogenu z łupków miedzionośnych z monokliny przedsudeckiej. *Rudy Met. Nieżel.* 1983 nr 7.
20. Stahl W.J. — Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. *Chemical Geology* 1977 vol. 20.
21. Szczepkowska-Mamczarczyk I. — Substancja organiczna w łupkach miedzionośnych cechsztynu strefy przedsudeckiej. *Kwart. Geol.* 1971 nr 1.
22. Tissot B., Durand B., Espitalie J., Combaz A. — Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *Am. Assoc. Petr. Geol. Bull.* 1974 vol. 58.
23. Tokarska K. — Geochemiczna charakterystyka substancji bitumicznej cechsztyńskich łupków miedzionośnych. *Kwart. Geol.* 1971 nr 1.
24. Vandembroucke M., Albrecht P., Durand B. — Geochemical studies on the organic matter from the Duala Basin (Cameroon). — III. Comparison with the Early Toarcian Shales, Paris Basin, France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1976 vol. 40.
25. Wójtowicz J., Grzebieluch Z. — Molibden w rudach miedzi LGOM. *Rudy Met. Nieżel.* 1972 nr 8.

РЕЗЮМЕ

Из мёденосного сланца из Предсудетской моноклинали были выделены битумы и кероген. Установлено значительную разность в количестве и характере органического вещества. Количество углеводов в битумах колебется в пределах от 8 до 50%. Инфракрасный спектр битумов и керогена указывает на значительную разность интенсивности алифатических полос и карбонильной полосы. Содержание серы в асфальтеновой фракции колебется от 1,6 до 4,4%, а самое большое количество серы содержат образцы сланца с самым малым оруденением. В керогене было определено высокое содержание брома, до 3,5%. Отношение $C/N = 20-50$ соответствует величинам типичным для сапропельных отложений. Отношение C/N в керогене колебется в пределах от 15 до 30. Оба эти отношения согласны с данными для „Купершифер” из территории Германии. Термические и рентгенографические исследования керогена тоже указывают на его большую изменчивость. $\delta^{13}C$ органического вещества в среднем равняется около 27,4‰. Значительную разность характера органического вещества из мёденосного сланца из Предсудетской моноклинали можно выяснить большой изменчивостью условий седиментации и диагенеза связанной с процессами оруденения (восстановительные условия) и окислительными (фашия „Роте фауле”). Гораздо высшие отношения C/N в керогене мёденосного сланца в сравнении с керогеном „оиль шейльс” (неорудененные области) может быть результатом процесса дегидрогенации органического вещества, которого эффективным агентом является сера, образующаяся в результате восстановления сульфатов.

SUMMARY

The paper presents results of studies on bitumens and kerogen separated from the copper-bearing shale in the Fore-Sudetic Monocline. The studies showed marked differentiation in quantities and nature of organic matter. Share of hydrocarbons in bitumens is varying from 8 to 50%. Infrared spectra of bitumens and kerogen show marked differences in intensity of aliphatic bands and that of carbonyl. Content of sulfur in asphaltene fraction ranges from 1.6 to 4.4%, being the highest in samples of shales with the poorest mineralization. Kerogen appears to be rich in Br (up to 3.5%). The ratio C/N equals 20—50, corresponding to values typical of sapropel deposits. The ratio C/H in kerogen ranges from 15 to 30. Values of the two ratios are highly consistent with those for German Kupferschiefer. Thermic and X-ray analyses also show marked variability of kerogen. $\delta^{13}C$ of organic matter is about -27.4‰ at the average. The marked differentiation in nature of organic matter from the copper-bearing shale in the Fore-Sudetic Monocline may be explained in terms of high variability of conditions of sedimentation and diagenesis, related to mineralization processes (reducing conditions) and oxidating ones (Rote Faüle facies). The ratio C/H is markedly higher in kerogen from the copper-bearing shale than in that from „oil shales” (from areas unaffected by mineralization), which may be due to processes of dehydrogenation of organic matter. In the latter processes, effective role was played by sulfur originating in result of reduction of sulfates.