

## Charakterystyka petrograficzna rozproszonej materii organicznej z warstw menilitowych

Konrad Ziemianin<sup>1</sup>

**Petrographic characterization of dispersed organic matter from the Menilite Beds.** Prz. Geol., 67: 204–206; doi: 10.7306/2019.22

*A b s t r a c t.* Dispersed organic matter from the Menilite Beds of the Skole, Silesian and Dukla units was investigated using optical microscopy and Rock-Eval pyrolysis. In the composition of organic matter fragments, macerals of vitrinite, liptinite and inertinite groups are present. Macerals of the liptinite group dominate (alginite, bituminite and liptodetrinite) whereas macerals of vitrinite (collotelinite, vitrodetrinite) and inertinite (fusinite, semifusinite, inertodetrinite) groups are less common. In most outcrops examined the organic matter is immature as evidenced by vitrinite reflectance  $R_o < 0.5\%$  and  $T_{max} < 435^\circ\text{C}$ . Only the areas of Fore-Dukla zone and the Świątkowa tectonic window have a higher degree of organic matter transformation (oil window phase). Types II and III of kerogen are most common in the samples investigated.

**Keywords:** Menilite shales, vitrinite reflectance, macerals, Rock-Eval pyrolysis

Warstwy menilitowe po raz pierwszy zostały opisane przez Glockera na Morawach w roku 1843 (Świdziński, 1947). Ze względu na to, iż są uznawane za jedne z najważniejszych skał macierzystych złóż węglowodorów w Karpatach, stały się one przedmiotem licznych publikacji, w głównej mierze geochemicznych, w których określano m.in. ich potencjał generacyjny, czy też analizowano genezę i skład rop naftowych oraz badano ich relacje ze skałami macierzystymi. Interpretacje geochemiczne nie są jednak kompletne, jeżeli nie zawierają charakterystyki rozproszonej materii organicznej, dokonanej na podstawie obserwacji pod mikroskopem optycznym. Niestety, zagadnienia petrografii materii organicznej warstw menilitowych nierzadko są zupełnie pomijane, wyraźnie marginalizowane albo też ograniczane jedynie do analiz refleksyjności wityrynytu. Publikacje, w których są prezentowane choćby szczerkowe wyniki analiz mikroskopowych, należą do rzadkości (Koltun, 1992; Krüge i in., 1996; Kotulova, 2004; Semyrka, 2009; Kosakowski i in., 2009; Zielińska, 2012; Kotarba i in., 2013, Waliczek i in., 2017; Wendorff i in., 2017; Ziemianin, 2017; Kosakowski i in., 2018; Ziemianin, 2018).

Celem badań było dokonanie szczegółowej charakterystyki materii organicznej obecnej w utworach menilitowych, jednak nie tyle na podstawie analiz geochemicznych (które zastosowano jedynie uzupełniająco), co skupiając się na wynikach obserwacji mikroskopowych. W takim ujęciu uzyskane wyniki wzbogacają stan wiedzy o materii organicznej warstw menilitowych, dostarczając cennych informacji, m.in. o składzie macerałowym czy stopniu dojrzałości.

### METODYKA I OBSZAR BADAŃ

Badaniami objęto wychodnie warstw menilitowych w zachodniej części polskiego fragmentu masywu Karpat (jednostki skolska, śląska i dukielska). Analizy mikroskopowe polegały na badaniach w świetle odbitym oraz fluorescencji polerowanych zglądów. Przeprowadzone zostały pod mikroskopem Carl Zeiss Axioplan, z zastosowaniem powiększenia 500x i immersji (olejek immersol 518 N,  $n = 1,518$ ).

W pierwszej kolejności wykonano analizę planimetryczną, mającą na celu w głównej mierze zbadanie proporcji pomiędzy zawartością w analizowanych próbkach macerałów z trzech podstawowych grup – wityrynytu, inertynytu oraz liptynytu.

Następnie przeprowadzono pomiary refleksyjności wityrynytu, przy czym unikano pomiarów na ziarnach redeponowanych (o wyższej refleksyjności) oraz tych, które były nasycone substancją lipoidalną (obniżającą refleksyjność), a także takich, których wielkość bądź jakość wypolerowanej powierzchni nie gwarantowały uzyskania wiarygodnego wyniku. Przed przystąpieniem do wykonania pomiarów mikroskop skalibrowano, używając do tego celu dwóch standardów (spinel  $R_o = 0,429$ , granat  $R_o = 0,905$ ).

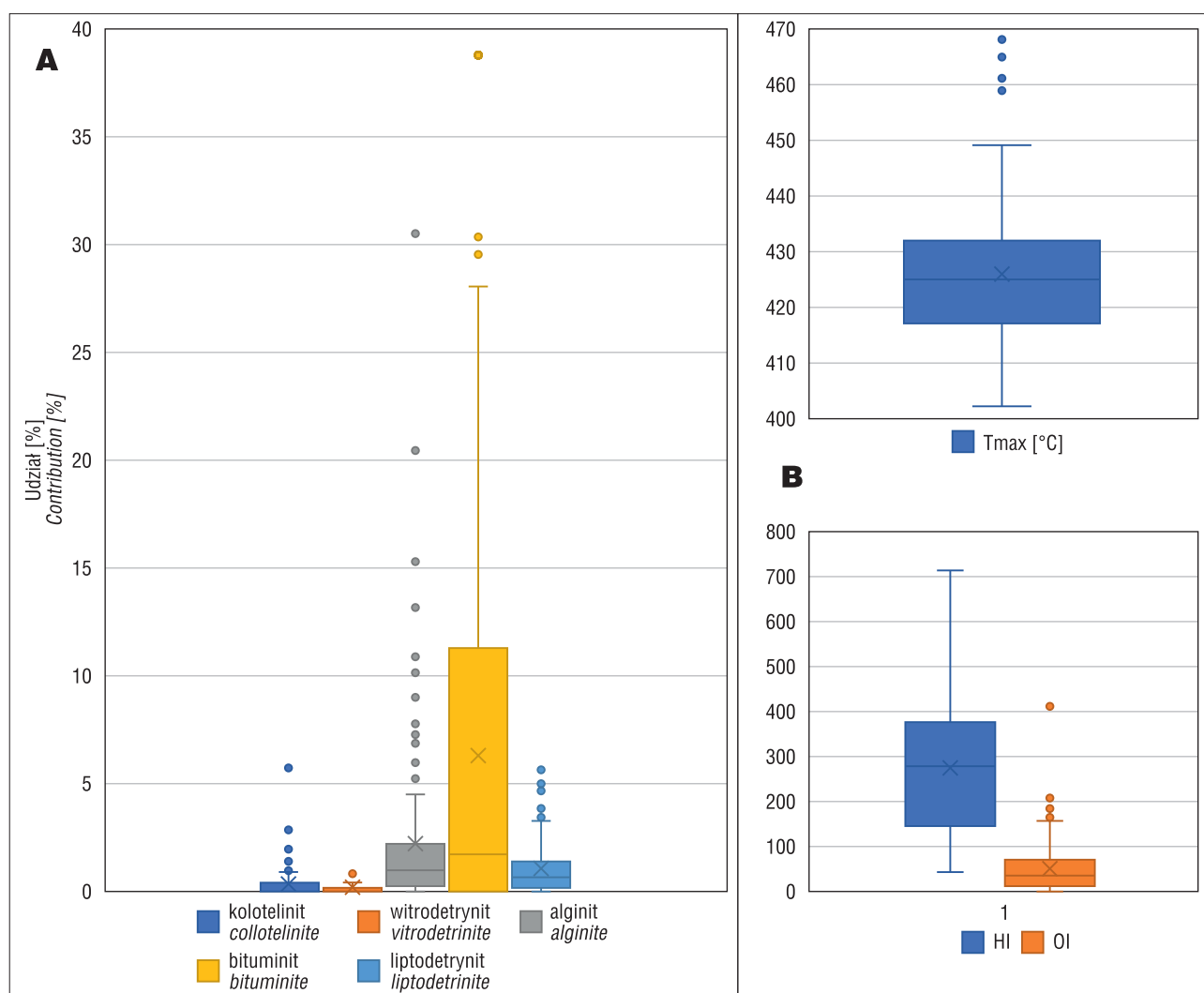
W celu uzupełnienia informacji otrzymanych w toku badań mikroskopowych przeprowadzono również pirolizę Rock-Eval, przy użyciu aparatury Rock-Eval – 6, model standard. Spośród uzyskanych wyników analizie poddano takie parametry, jak TOC (całkowita zawartość węgla organicznego),  $T_{max}$  (temperatura określana w punkcie maksimum generowania węglowodorów), wskaźnik wodnorodowy HI (mg węglowodorów na g TOC) oraz wskaźnik tlenowy OI (mg  $\text{CO}_2$  na g TOC).

### WYNIKI

W sumie przebadano 131 próbek z 29 odsłoneń. Pobrane skały charakteryzowały się różnym wykształceniem litologicznym, przy czym w zestawie próbek dominowały łupki ilaste. Materia organiczna występuje w badanych skałach w formie wydłużonych lamin albo drobnych, rozproszonych fragmentów o niewielkim wydłużeniu. Udział materii organicznej zawiera się w przedziale od 0,17 do 13,29% (średnio 3,53%), przy czym najwięcej jest próbek o TOC w przedziale od 1 do 5%. Próbkę szczególnie bogate w materię organiczną ( $\text{TOC} > 10\%$ ) obserwowano jedynie w jednostkach skolskiej i śląskiej.

W materii organicznej są obecne macerały z grupy wityrynytu, liptynytu i inertynytu (ryc. 1). Dominują macerały z grupy liptynytu (alginity, bituminity i liptodetrynyty).

<sup>1</sup> Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, Lubicz 25A 31-503 Kraków; ziemianin@inig.pl



**Ryc. 1.** Zakres zmienności udziału najważniejszych macerałów w warstwach menilitowych (A) oraz parametry  $T_{max}$ , HI i OI (B)  
**Fig. 1.** The content of most common macerals in the Menilite Beds (A) and the value of  $T_{max}$ , HI and OI parameters (B)

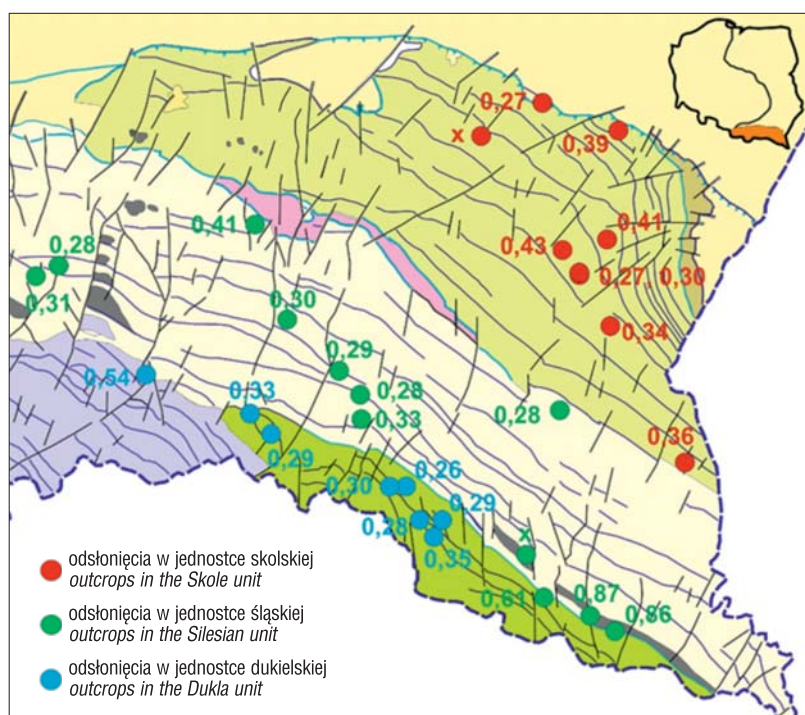
Alginit obserwuje się najczęściej w formie drobnego, wydłużonego lamalginitu oraz nieco rzadziej w postaci większych ciał – telalginitu (np. glony należące do rodzaju *Tasmanites*). Obie formy alginitu wykazują fluorescencję w kolorze żółtym, przy czym fluorescencja telalginitu wydaje się być intensywniejsza. Udział alginitu w przebadanych próbkach zawiera się w przedziale od pojedynczych wystąpień do 31% obj. wszystkich składników w skale, przy czym średnio wynosi on ok. 2% obj.

Bituminit tworzy mniej lub bardziej regularne laminy. Wykazuje fluorescencję w kolorze brązowym. Jego maksymalny udział w przebadanych próbkach sięga 39% obj. (średnio 6% obj.).

Liptodetrynit jest utworzony przez drobne (<10  $\mu\text{m}$ ) fragmenty materii organicznej, charakteryzuje się fluorescencją w kolorze żółtym, zbliżoną do fluorescencji alginitu. Jest to prawdopodobnie produkt mechanicznego rozkładu alg. W przebadanych próbkach jest to składnik powszechny, aczkolwiek ze względu na swoje niewielkie rozmiary jego udział nie przekracza ok. 6% obj. (średnio ok. 1% obj.).

Grupa macerałów wityrynit jest reprezentowana w głównej mierze przez kolotelinit i witrodetrynit. Kolotelinit jest wykształcony w postaci wydłużonych fragmentów o zróżnicowanym rozmiarze (od kilkudziesięciu do kilku-

set  $\mu\text{m}$ ), zwykle wykazujących mniej lub bardziej intensywną fluorescencję w kolorze brązowym. Fragmenty kolotelinitu najczęściej charakteryzują się znacznym zróżnicowaniem pod względem refleksyjności. W większości próbek zwykle największą populację stanowią fragmenty wityrynit u wyraźnie ciemniejszej barwie, których refleksyjność wynosi poniżej 0,2%. Jest to tzw. ciemny bądź sapropelowy wityrynit. Kolejną grupę stanowią fragmenty, których refleksyjność zawiera się w przedziale 0,2–0,5%. Są to fragmenty, dla których najczęściej mierzono refleksyjność w celu określenia stopnia dojrzałości materii organicznej. Obie wymienione grupy wityrynit są obserwowane w postaci mniej lub bardziej wydłużonych fragmentów. Kolejną grupę stanowią fragmenty tzw. wityrynit redeponeowanego, charakteryzujące się wysoką refleksyjnością – w przedziale 0,6–1%. W grupie tej fragmenty wityrynit mają kształt najczęściej zbliżony do owalnego, a ich rozmiar jest zwykle niewielki. Kolotelinitowi zwykle towarzyszą drobniejsze fragmenty witrodetrynit, wykazujące zbliżone do niego cechy, jednak charakteryzujące się rozmiarem mniejszym niż 10  $\mu\text{m}$ . Udział fragmentów wityrynit w przebadanych skałach jest stosunkowo niewielki i wynosi maksymalnie 6% obj. (średnio <1% obj.), przy czym kolotelinit zwykle występuje częściej od witrodetrynit, którego udział nigdy nie przekracza 1% obj.



**Ryc. 2.** Średnia refleksyjność wityrynytu w warstwach menilitowych jednostek skolskiej, śląskiej i dukielskiej

**Fig. 2.** The average vitrinite reflectance in the Menilite Beds of the Skole, Silesian and Dukla units

## WNIOSKI

Materia organiczna warstw menilitowych jednostek skolskiej, śląskiej i dukielskiej jest zdominowana przez macerały z grupy liptynytu (alginity, bituminy i lipodetrynyty), podczas gdy udział macerałów z grup wityrynytu (kolotelinytu, wityrodetrynytu) i inertynitu (fuzynity, semifuzynity, inertodetrynyty) jest mniejszy. Jest to najczęściej niedojrzała materia organiczna, jedynie w odsonięciach w obrębie strefy przeddukielskiej i próbkach z obszaru okna tektonicznego Świątkowej obserwuje się wyższy stopień przeobrażeń termicznych (faza okna ropnego). W przebadanych skałach dominuje kerogen typu II oraz III.

## LITERATURA

- KOLTUN Y.V. 1992 – Organic matter in Oligocene Menilite formation rocks of the Ukrainian Carpathians: palaeoenvironment and geochemical evolution. *Organic Geochem.*, 18, 423–430.
- KOSAKOWSKI P., KOLTUN Y., MACHOWSKI G., PAPIERNIK B. 2018 – The geochemical characteristics of the Oligocene-lower Miocene menilite formation in the Polish and Ukrainian Outer Carpathians: A review. *J. Petrol. Geol.*, 41 (3): 319–335.
- KOSAKOWSKI P., WIĘCŁAW D., KOTARBA M.J. 2009 – Charakterystyka macierzystości wybranych utworów fliiszowych w przygranicznej strefie polskich Karpat Zewnętrznych. *Geologia*, 35 (4/1): 155–190.
- KOTARBA M.J., WIĘCŁAW D., DZIADZIO P., KOWALSKI A., BILIKIEWICZ E., KOSAKOWSKI P. 2013 – Organic geochemical study of source rocks and natural gas and their genetic correlation in the central part of the Polish Outer Carpathians. *Marine and Petrol. Geol.*, 45: 106–120.
- KOTULOVÁ J. 2004 – Oligocene Menilite black shales – geochemical and molecular analysis. 32<sup>nd</sup> International Geological Congress, Florence.
- KRUGE M.A., MASTALERZ M., SOLECKI A., STANKIEWICZ B.A. 1996 – Organic geochemistry and petrology of oil source rocks, Carpathian Overthrust region, southeastern Poland – implications for petroleum generation. *Organic Geochem.*, 24: 897–912.
- SEMYRKA G. 2009 – Refleksyjność wityrynytu i typy kerogenu w profilach wierceń wschodniej części Karpat polskich. *Geologia*, 35 (2/1): 49–59.
- ŚWIDZIŃSKI H. 1947 – Słownik stratygraficzny północnych Karpat fliiszowych. *Biul. Inst. Geol.*, 124.
- WALICZEK M., MACHOWSKI G., ŚWIERCZEWSKA A. 2017 – Bitumen in rocks from the Skrzydlna Thrust Sheet and the Mszana Tectonic Window (Outer Carpathians). *Mineralogia – Sp. Pap.*, 46.
- WENDORFF M., ROSPONDEK M.J., KLUSKA B., MARYNOWSKI L. 2017 – Organic maturity and hydrocarbon potential of the Lower Oligocene Menilite facies in the Eastern Flysch Carpathians (Turcău and Vrancea Nappes), Romania. *Appl. Geochem.*, 78: 295–310.
- ZIELIŃSKA M. 2012 – Petrologiczne stadium węglonego materiału organicznego we fliiszu zewnętrznych Karpat Zachodnich. Rozpr. doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica.
- ZIEMIANIN K. 2017 – Petrographic-geochemical characterization of the dispersed organic matter in Menilite shales from the Silesian Unit in the Carpathian Mountains of SE Poland. *Nafta-Gaz*, 11: 835–842.
- ZIEMIANIN K. 2018 – Characteristics of dispersed organic matter in the Menilite Beds from the Skole Unit. *Nafta-Gaz*, 2018/9: 636–646.

Najmniej liczne w badanych próbkach są macerały grupy inertynitu. Choć obserwuje się zarówno fragmenty fuzynity, semifuzynity, jak i inertodetrynyty, to jednak są one bardzo nieliczne i zwykle ograniczone do pojedynczych wystąpień w obrębie całej badanej powierzchni zglądu. Fuzynit charakteryzuje się najwyższą refleksyjnością. Występuje w formie wielokomórkowych struktur lub ich fragmentów. Charakterystyczne, ostrokrawędziste fragmenty fuzynity zwykle nie przekraczają kilkudziesięciu mikrometrów, choć czasem mogą tworzyć również większe nagromadzenia w postaci lamin o długości kilkuset mikrometrów. Semifuzynit pod względem formy występowania jest bardzo zbliżony do fuzynity, charakteryzuje się jednak niższą od niego refleksyjnością. Inertodetrynyty tworzą drobne (<10 μm), ostrokrawędziste fragmenty o wysokiej refleksyjności. Żaden z wymienionych macerałów grupy inertynitu nie wykazuje fluorescencji.

W 95 próbkach spośród 131 fragmenty kolotelinytu były na tyle liczne, iż możliwy był pomiar ich refleksyjności (ryc. 2). W pozostałych przypadkach albo nie było wystarczającej reprezentacji fragmentów wityrynytu, albo też jego powierzchnia uniemożliwiała prawidłowe wykonanie pomiaru. Najwięcej pomiarów wykonano w próbkach łupków ilastych, najmniej zaś – piaskowców i pyłowców oraz rogowców. W próbkach, w których zmierzono refleksyjność fragmentów wityrynytu, parametr ten mieści się w zakresie od 0,25 do 0,87%, przy czym zdecydowana większość wyników (83%) nie przekracza 0,4%.

Wyniki pirolizy Rock-Eval dostarczyły wielu dodatkowych informacji, spośród których szczególną uwagę zwrócono na wartości parametrów TOC,  $T_{max}$  oraz wskaźników: wodorowego (HI) i tlenowego (OI). I tak parametr  $T_{max}$  wskazuje na temperatury z zakresu 402–468°C, indeks wodorowy zmienia się w bardzo szerokim zakresie – od 44 do 713 (dominuje II i III typ kerogenu), natomiast indeks tlenowy mieści się w przedziale 2–413.