

Właściwości i heterogeniczność skały łupkowej

Aleksandra Małachowska (Ptaszyńska)*, Maria Mastalerz**, Jan Hupka*

* Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej,
aleksandra.malachowska@pg.gda.pl

** Instytut Badań Geologicznych, Uniwersytet Indiana, Bloomington

STRESZCZENIE

Scharakteryzowano właściwości skał łupkowych, heterogenicznych i zasobnych w materię organiczną. Łupki wykazują odmienne właściwości w porównaniu do skał konwencjonalnych. Heterogeniczność skał łupkowych objaśnia się od makro- do nanoskali. Zróżnicowanie tekstury i składu łupka przekłada się na niejednorodność materii organicznej, w dużym stopniu stanowiącej o właściwościach zbiornika. Zmienność łupka należy rozpatrywać przy ocenie jego przydatności pod względem wydobycia węglowodorów (ropy i gazu), a także odzysku innych zasobów, w tym metali.

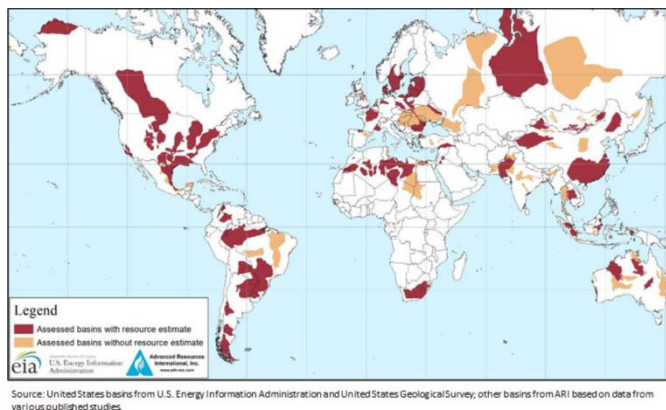
WPROWADZENIE

Skały łupkowe są formacjami geologicznymi, wykazującymi wysoką heterogeniczność w odniesieniu do cech materii mineralnej i organicznej, struktury porów i właściwości geochemicznych. W przeciwieństwie do łupków, konwencjonalne skały zbiornikowe charakteryzuje większa jednorodność względem właściwości. Zespół cech swoistych dla konwencjonalnych i niekonwencjonalnych formacji skalnych w dużym stopniu decyduje o potencjale rezerwuaru do pozyskania surowców.

Skały łupkowe tworzą 60 % światowego zasobu skał osadowych, natomiast materiał osadowy pokrywa większą część ziemi (Way, 1973; Potter, 1980). Łupki w niniejszym opracowaniu rozumiane są jako skały ilaste, zasobne w materię organiczną (2-15 % mas.), oraz wykazującymi tendencję do pęknięcia wzdłuż powierzchni uwarstwienia. Ze względu na obecność rozproszonych substancji organicznej, pirytu oraz ciemno zabarwionych minerałów, łupki nazywane są również czarnymi łupkami (Ptaszyńska, 2015).

Formacje skał łupkowych są ważnym źródłem surowców energetycznych (rys.1). W ostatnim dziesięcioleciu, produkcja węglowodorów ze skał łupkowych doprowadziła do globalnego wzrostu produkcji ropy i gazu. Najbardziej rozpowszechniona i wydajna jest produkcja węglowodorów w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie. Cechy złóż niekonwencjonalnych w tych krajach pod względem geologicznym sprzyjają wydobyciu. Produktywne formacje łupkowe zalegają na głębokości 1500-3000 m, a całkowita zawartość materii organicznej wynosi 2-18 % (Rippen, 2013).

Szczególnie kraje Ameryki Południowej posiadają duże zasoby złóż niekonwencjonalnych skał zbiornikowych. Zawartość węgla organicznego w tych formacjach sięga nawet do 12-15 %. (EIA, 2013). Niemniej jednak, w tym rejonie świata nie doszło jeszcze do komercyjnego wydobycia. W Europie, złoża skał łupkowych o udokumentowanym potencjale produkcji znajdują się we Francji, Estonii, Litwie, Łotwie, Ukrainie, Wielkiej Brytanii, Polsce, Niemczech, a także w Szwecji i Hiszpanii. Z uwagi na złożoność formacji skalnych, produkcja węglowodorów w krajach europejskich jest mało wydajna, a stąd może być nieopłacalna.



Rysunek 1.

Mapa basenów łupkowych o oszacowanych zasobach węglowodorów (stan na rok 2013). Najbardziej wydajna produkcja ze złóż tych skał odbywa się w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie (EIA, 2013; USGS, 2013)

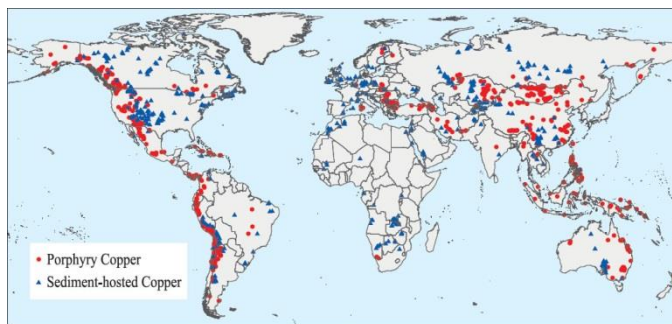
Depozyty skał łupkowych w Australii znajdują w około jednej trzeciej części kraju. Azja posiada duże zasoby złóż niekonwencjonalnych, głównie w Chinach, a także Indiach, Pakistanie i Indonezji. W Afryce główne zasoby skał niekonwencjonalnych są głównie w RPA oraz w wybranych krajach części północnej (Dyini, 2006).

Wydobycie węglowodorów ze złóż niekonwencjonalnych na kilometr kwadratowy powierzchni jest zazwyczaj o rząd wielkości mniejszy niż w przypadku wydobycia konwencjonalnego (Suarez-Rivera, 2011; Green, 2013). Opłacalne wydobycie surowca ze złóż skał niekonwencjonalnych wymaga specjalnych technologii, mianowicie wierceń horyzontalnych i hydraulicznego szczelinowania. Jednak przede wszystkim wymaga rozległej i szczegółowej wiedzy na temat właściwości skały interesującego nas basenu (Gathogo, 2011; Suarez-Rivera, 2011; Willberg, 2011; Mastalerz i in., 2009 i 2012; Green, 2013; Chen i in., 2014; Stankiewicz i in., 2015; Ptaszyńska, 2015).

W porównaniu ze skałami węglanowymi lub piaskowcami, łupki mogą stanowić bogate źródło metali, w tym miedzi i pierwiastków towarzyszących (Mastalerz i in., 2000; Bakalarz, 2014; Stodulski i Drzymała, 2014). Proces wzbogacania łupków jest bardziej złożony niż w przypadku skał konwencjonalnych, głównie z powodu obecności dużych ilości materii organicznej (Kijewski i Leszczyński, 2010; Konieczny i in., 2014), a także znaczącej ilości drobnych wprysnięć minerałów miedzi (Zarudzka, 2010; Polesiak i Kowalczyk, 2014).

Największym światowym producentem miedzi jest Ameryka Południowa, głównie Chile (ok. 31 % światowej produkcji) oraz Peru (7,4 %). Stany Zjednoczone pozyskują ok. 7,3% światowej produkcji, w tym największy udział mają Arizona, Utah, Montana, Nowada i Nowy Meksyk. Produkcja miedzi w Kanadzie wynosi ok. 3,6 %, z czego 80% kanadyjskiej produkcji pochodzi z Ontario i Quebec (Rys.2). Wydobycie w Meksyku stanowi ok. 2,8% światowej produkcji (USGS, 2015). Miedź jest produkowana głównie ze skał osadowych i porfirowych.

W Azji produkcja miedzi również utrzymuje się na wysokim poziomie. Znaczny jest udział Chin (8,6%), Kazachstanu (ok. 2,3%) oraz Indonezji (ok. 2,2%). Udział Rosji to ok. 4,6% światowej produkcji. W Afryce miedź pozyskuje się głównie w Demokratycznej Republice Kongo (ok. 5,9%) i Zambii (ok. 4%), a także RPA, Botswanie i Maroku. W Australii produkcja utrzymuje się na poziomie 5-6%. W Polsce produkuje się ok. 2,3% z zasobów światowych (USGS, 2015).

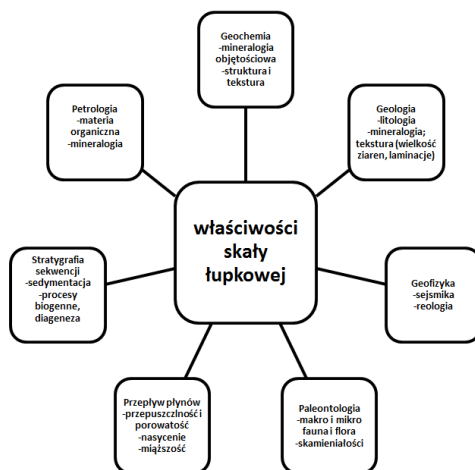


Rysunek 2.

Obszary występowania miedzi na świecie. Kolorem czerwonym oznaczono miedź pochodzącą z magmowych skał wulkanicznych (złoża porfirowe), natomiast kolor niebieski oznacza miedź zawartą w skałach osadowych (Stan na rok: 2008, źródło: USGS)

Z powodu dużej zawartości miedzi, łupki są przedmiotem zainteresowań przemysłu górniczego. Jednakże obecny uzysk miedzi w stosunku do jej średniej zawartości jest mały. W celu opłacalnego wykorzystania łupków jako źródła miedzi, pożądane jest otrzymanie koncentratu metalonośnego o najwyższej jakości (Konieczny i in., 2015).

Ze względu na wysoką heterogeniczność skał łupkowych, napotyka się trudności w wykorzystaniu dotychczas stosowanych doświadczalnych technik laboratoryjnych w celu właściwej interpretacji potencjału tych skał (Strapoc i in., 2010; Mastalerz i in., 2012). Z tego powodu, w ostatnich latach rozwinięto zakres metod badawczych nad heterogenicznością formacji łupkowych, a także związanych z nią innych właściwości zbiornika (Pollastro i in., 2007; Jarvie i in., 2007; Ross and Bustin, 2008 i 2009; Mastalerz i in., 2012; Suarez – Rivera i in., 2013; Green, 2013; Chen i in., 2014; Stankiewicz i in., 2015). Analiza heterogeniczności skał łupkowych ma ogromne znaczenie w kwestii jakości rezerwuaru oraz jego potencjału względem wydobycia surowca.



Rysunek 3.

Zagadnienia istotne dla zrozumienia właściwości skały łupkowej. Właściwości i zmienność tych formacji wpływają na przemiany zachodzące w rezerwarze, w tym procesy geochemiczne, organiczne, a także wpływają na inne właściwości. Zmiany te przebiegają w różny sposób w zależności od umiejscowienia w złożu i głębokości

W niniejszej pracy scharakteryzowano właściwości niekonwencjonalnych skał łupkowych, a w szczególności heterogeniczność w odniesieniu do parametrów tych utworów skalnych. Jako uzupełnienie danych literaturowych, wykorzystano elementy badań własnych, prowadzonych w zakresie geologii, stratygrafii sekwencyjnej geochemii oraz petrologii organicznej. Istotnym przeświadczeniem tego opracowania jest założenie iż integracja wiedzy i wyników badań otrzymanych różnymi metodami pozwala na zrozumienie właściwości tych skał.

DEFINICJA ŁUPKA

Jeszcze kilka dekad temu z powodu trudności instrumentalnych, litologia łupków była definiowana właściwościami charakterystycznymi dla innych skał, np. piaskowców czy wapieni, wówczas o większym znaczeniu gospodarczym i badawczym (Potter, 1980).

Początkowo skałę łupkową charakteryzowano w zależności od wielkości ziaren (Tourtelot, 1960), na podstawie stanu ich konsolidacji, a także względnego udziału krzemionki drobnoziarnistej (4-62 μm) w porównaniu do cząstek minerałów ilastych (4 μm) (Fuchtbauer i Muller, 1970; Pettijohn, 1975). Niektóre definicje łupka już w latach '70 odnosiły się do jego tekstury i składu. Picard (1971) opierając się na analizie płytek cienkich, uzupełnił standardową wówczas definicję piaskowca o zakres drobnych ziaren.

Lewan (1978) definiował łupkę na podstawie obecności drobnych ziaren piasku w szlifach cienkich oraz półilościowo za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Uważał, że łupliwość nie odgrywa głównej roli we właściwościach łupków. Samuels (1980) zaproponował klasyfikację na podstawie wielkości ziaren i stratyfikacji. Przedstawił on szczegółowy podział na podstawie grubości poszczególnych warstewek laminacji.

Potter (1980) uważał, że łupki mogą być sklasyfikowane wieloaspektowo i adekwatnie poprzez zdefiniowanie poziomu lityfikacji, zawartości składników ilastych, krzemianowych, minerałów węglanowych, materii organicznej, a także obecności płaszczyzn uwarstwienia i laminacji.

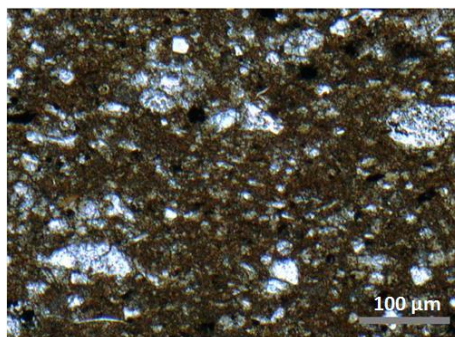
W obecnych doniesieniach literaturowych charakterystyka łupków nadal obejmuje teksturę, zawartość i formę występowania minerałów ilastych, węglanowych i krzemionkowych, a także wielkość cząstek detrytycznych. Ostatnio dużą uwagę przykładają się także do ilości, składu i dojrzałości substancji organicznych (Aitken i Howell 1996; Nichols i in., 2008; Nittrouer, i in. 2007; Suarez-Rivera i in., 2011; Gathogo, 2012; Mastalerz i in., 2009 i 2012).

Jarvie (2008) sklasyfikował systemy skał łupkowych poprzez wyodrębnienie ich dominujących cech w odniesieniu do litologii i materii organicznej. Podzielił łupki na bogate i ubogie w zawartość materii organicznej oraz w odniesieniu do obecności lub braku szczelin.

Innymi parametrami, według których klasyfikowana jest skała łupkowa, to porowatość, przepuszczalność, miąższość i nasycenie węglowodorami (Passey i in., 2010; Gathogo, 2011; Mastalerz i in., 2012). Niektóre definicje odnoszą się do statycznych i dynamicznych właściwości mechanicznych oraz poziomu anizotropii danej skały łupkowej (Suarez-Rivera i in., 2013; Ambrose, 2014).

Wraz z zawartością składników mineralnych i organicznych wyróżniają się dominujące cechy takie jak wzajemny kontakt powierzchni mineralnej i organicznej, powierzchnię właściwą przypadającą na jednostkę masy, podwójny układ porowatości (ze względu na obecność materiału organicznego i nieorganicznego), a także duża ilość laminacji (Suarez-Rivera i in., 2013; Mastalerz i in., 2012; Schieber, 2014; Ptaszyńska, 2015).

Lokalne różnice w środowisku dyspozycyjnym, ilość i rodzaj obecnych mikroorganizmów, a także ich interakcja z materiałem osadowym, transport i wytrącanie się minerałów biogennych, nadaje łupkom wyjątkowe cechy i bardzo niejednorodną teksturę (Potter, 1980; Gathogo, 2012; Suarez-Rivera i in., 2013; Schieber, 2014).



Rysunek 4.

Fotomikrografia składu i tekstury łupka na przykładzie litologii Wackestone. Ciemniejsze tło skalne wskazuje na obecność drobnych kryształów węglanowych, minerałów ilastych oraz materii organicznej. Obecne jest drobnokrystaliczne spoiwo i rozproszone, zrekrystalizowane cząstki detrytyczne. Czarne ziarna to głównie skupiska pirytu (Schieber, 2014)

TEKSTURA I SKŁAD SKAŁY

Definicja łupka nie jest jednoznaczna i zależy od wielu czynników, jak również celu dla którego te skały są definiowane. W większości utwory te zawierają przeważającą ilość minerałów ilastych, zróżnicowaną ilość minerałów krzemianowych i węglanowych, składników detrytycznych, a także cząstki rozproszonej materii organicznej (Fuchtbauer i Muller, 1970; Picard, 1971; Pettijohn, 1975; Potter 1980; Gathogo, 2012; Schieber, 2014).

W tabeli 1 wyszczególniono procentowy udział mineralny w wybranych próbkach skały łupkowej (dyfraktometria XRD), pochodzącej z przelomu jury i kredy jednej z formacji łupkowych w Argentynie. Widoczna jest wyraźna różnica poszczególnych minerałów w danych próbkach. Minerale te mogą występować w różnej formie, być częścią spoiwa lub stanowić element detrytyczny.

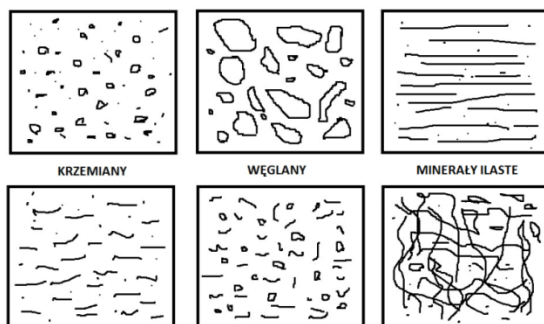
Forma występowania składników wpływa na układ porów, a także formę i sposób rozproszenia materii organicznej. Przy analizie łupków należy brać pod uwagę sposób ułożenia minerałów, a także związki, które współtworzą jako elementy matrycy skalnej (Mastalerz, 2009; Ptaszyńska, 2015).

Tabela 1.

Skład mineralny wybranych próbek rdzenia skały łupkowej (% mas.).
Materiał pochodził z formacji łupkowych w Argentynie (przełom jury i kredy).
Zmodyfikowano na podstawie Ptaszyńskiej (2015)

Krzemiany	Węglany	Minerały ilaste
12	48	35
54	14	30
41	17	36
36	8	51
49	7	41
20	68	9

Skały łupkowe mające ten sam skład zbadany wagowy lub wolumetryczny, mogą bardzo różnić się względem tekstury. Na rysunku 2. scharakteryzowano właściwości skał łupkowych o bardzo zbliżonym składzie, ale odmiennej teksturze. Rozkład i postać minerałów jest heterogeniczna. Skały o podobnym składzie, ale innej teksturze należy rozpatrywać indywidualnie, gdyż ich właściwości i potencjał odzysku surowców może być bardzo różny.



Rysunek 5.

Przykład skał łupkowych o tym samym składzie, ale odmiennej teksturze. Niektóre minerały mogą występować w skale w postaci inkluzji, inne stanowią część spoiwa. Kalcyt i kwarc mogą tworzyć różne formy. Wynik analizy półilościowej nie pozwala rozróżnić form występowania minerału (rys. zmodyfikowano na podstawie Gathogo 2011, Ambrose 2014).

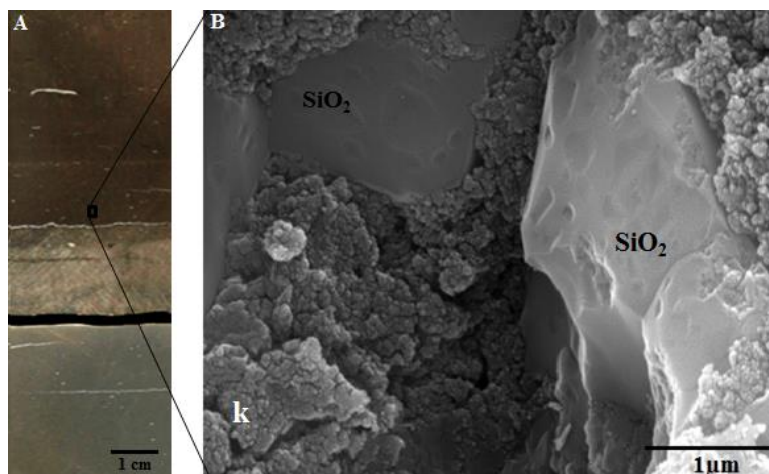
Rozmieszczenie oraz sposób połączenia składników mineralnych i organicznych prowadzi do wykształcenia charakterystycznych cech m.in. niskiej porowatości i przepuszczalności oraz rozproszenia materii organicznej i mineralnej (Schieber, 2014). Warunki sedymentacji i właściwości osadów w skałach łupkowych powodują powstawanie laminowanej struktury depozycyjnej, a także obecności płaszczyzn uwarstwienia o różnej częstotliwości (Schieber, 2014; Ptaszyńska, 2015).

HETEROGENICZNOŚĆ

Heterogeniczność formuje się podczas depozycji drobnoziarnistego materiału skalnego w zbiorniku, a także w czasie procesów diagenetycznych następujących po depozycji (Gathogo, 2011; Suarez-Rivera 2011). W pierwszej kolejności zróżnicowanie jest uzależnione od rodzaju materiału depozycyjnego, szybkości sedymentacji, poziomu natlenienia wód oraz innych czynników stanowiących o chemizmie osadów (Potter, 1980; Schieber, 2014).

Procesy postdepozycyjne z natury są przemianami fizyczno-chemicznymi osadów. Mogą trwać nieskończenie długo i w dużym stopniu decydują o charakterze poszczególnych warstw facji skalnych. Najbardziej znaczącymi procesami diagenetycznymi są geochemiczne transformacje materii mineralnej i organicznej, a także interakcja skały z płynami złożowymi o różnym składzie (Gathogo, 2011; Willberg, 2011; Suarez-Rivera, 2011; Williams, 2014; Ptaszyńska, 2015).

Heterogeniczność w procesach postdepozycyjnych modyfikowana jest przez bioturbacje oraz rozpuszczanie i wytrącanie się minerałów. Na przykład, pewne minerały ilaste mogą ulegać przemianie w inne, bardziej stabilne chemicznie. Strącanie się minerałów prowadzi do powstania skały o innych właściwościach niż materiał depozycyjny (Gathogo, 2012; Suarez-Rivera i in., 2013). Przebieg zmian zależy od umiejscowienia w złożu i warunków panujących na określonej głębokości.



Rysunek 6.

Heterogeniczność skały łupkowej widoczna w skali makro (A) i mikro (B). A: fragment rdzenia, różnorodność litologii i jej komponentów jest wyraźnie widoczna, B: zdjęcie skały wykonane pod mikroskopem skaningowym; ziarna kwarcu (SiO_2) otoczone drobnym bezpostaciowym kerogenem (k). Fotomikrografia: A.Ptaszyńska

Zróznicowanie skał łupkowych pod względem tekstury a także jej komponentów jest widoczne dla obu powiększeń (rys.6), włączając skalę zbiornika, studni, rdzenia, a także materiału widzianego w skali równej skali porów (Suarez-Rivera i in., 2011; Suarez-Rivera i in., 2011; Gathogo, 2012; Mastalerz i in., 2012; Green, 2014; Stankiewicz, 2015). Rozpoznanie wielkoskalowego zróżnicowania stanowi wyzwanie, gdyż potencjał tych złóż nie może być określany statystycznie, jak w przypadku skał konwencjonalnych (Suarez-Rivera i in., 2013; Green, 2014).

Rysunek 6 przedstawia próbkę rdzenia skały, zróżnicowanie widoczne jest nieuzbrojonym okiem na granicy dwóch różniących się składem litologii pojawia się szczelina. Widoczne są także fragmenty wąskich, horyzontalnych żył mineralnych. Mikrografia na rys.6 B ujmuje skalę łupkową widzianą w powiększeniu 20 000 x. Widoczne są ziarenka kwarcu (SiO_2) otoczonych drobnym, amorficznym kerogenem (k).

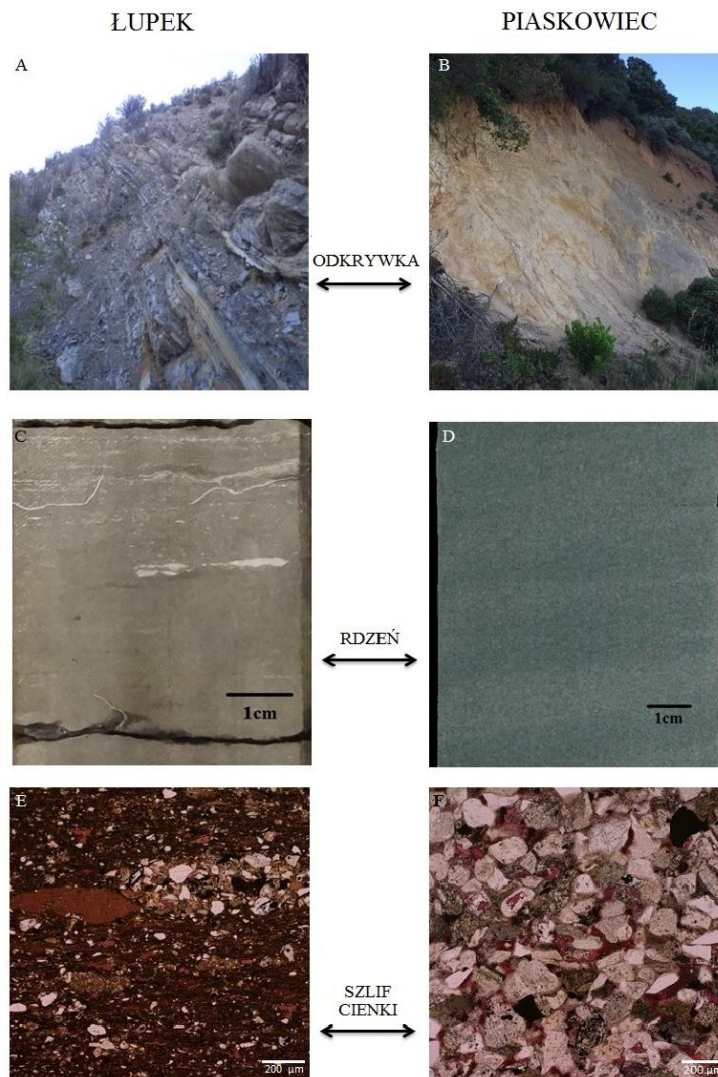
ZŁOŻA KONWENCJONALNE I NIEKONWENCJONALNE

Zasadniczą różnicą pomiędzy rezerwuarem konwencjonalnym a niekonwencjonalnym jest wielkość cząstek ziaren i kryształów oraz związana z tym porowatość i przepuszczalność układu. Porowatość wyraża wolną przestrzeń pomiędzy ziarnami, natomiast przepuszczalność wskazuje czy pory są typu otwartego czy zamkniętego, tym samym określa w jakim stopniu płyn przenika przez skalę.

System układu i połączenia porów ma wpływ na potencjał produkcji węglowodorów. Przepuszczalność łupków jest bardzo niska. Zazwyczaj wynosi 100-800 nD, gdzie ok. 100 nD wydaje się być granicą ekonomicznej produkcji (Suarez-Rivera, 2011).

Ponad połowę składu łupka stanowią ziarna i kryształy o wielkości poniżej 4 μm , w tym przeważający jest drobnziarnisty materiał ilasty (poniżej 2 μm). Skala konwencjonalna, np. piaskowiec, składa się z ziaren o wymiarach 0,06-2mm, głównie kwarcu, skalenia, miki, połączonych spoiwem krzemionkowym, węglanowym lub innym.

Ze względu na warstwową naturę, skały łupkowe często są skałami anizotropowymi. Na rysunku 7 porównano skałę niekonwencjonalną (łupek) i konwencjonalną (piaskowiec), zaczynając od skały widocznej na powierzchni (odkrywka), poprzez fragment rdzenia, do fotomikrografii szlifów cienkich, wykonanego pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle przechodzącym.



Rysunek 7.

Porównanie tekstury i składu skały konwencjonalnej i niekonwencjonalnej na podstawie analizy łupka i piaskowca; Różnice pomiędzy homogenicznym piaskowcem a łupkiem są wyraźne zarówno przy analizie odkrywki (A-B), rdzenia skalnego (C-D), a także przy porównaniu fotomikrografii szlifów cienkich (E-F). Właściwości tekstury i składu skały są istotne przy analizie jakości rezerwuaru względem wydobycia surowców. Heterogeniczność tekstury powoduje wysoką zmienność we właściwościach fizyczno-chemicznych, petrofizycznych oraz mechanicznych (zdjęcia i fotomikrografie: A. Ptaszyńska)

Skałę na powierzchni (rys. 7A) charakteryzuje obecność licznych płaszczyzn uwarstwienia, różniących się od siebie składem, miąższością, a także innymi parametrami. Warstwy rozprzestrzeniają się na długości kilometrów i wykazują horyzontalną kierunkowość we właściwościach.

Piaskowiec skonsolidowany, nie wykazuje jednak oddzielności łupkowej (rys. 7B). Różnice we właściwościach skały łupkowej i piaskowcowej są bardzo wyraźne już podczas inspekcji wizualnej (rys. 7A i 7B). Piaskowiec składa się z ziaren o mniejszym przedziale wielkości i o zbliżonych właściwościach pod względem koloru i kształtu. W odróżnieniu od łupka tworzy skałę bardziej jednorodną, często izotropową.

Podobne różnice można zauważyć analizując rdzenie skał konwencjonalnych i niekonwencjonalnych. Skała piaskowcowa jest bardziej homogeniczna niż skała łupkowa (rys. 7E i 7F). Rdzeń łupka wykazuje heterogeniczny charakter. Zauważalne są tam pasma krzemionki, skamieniałości oraz inne cząstki detrytyczne, np. wapienne. W niektórych miejscach wyraźny jest warstwowy charakter skały.

Fotomikrografie szlifów cienkich (rys. 7E i 7F) stanowią porównanie tych skał w skali mikroskopowej. Fragment skały łupkowej o litologii węglanowo-ilastej (rys. 7E) jest zasobny w materię organiczną (ok. 10% wag.). Substancja organiczna jest rozproszona w tej próbce, o czym świadczy też jej ciemny kolor. Wyraźne są pelety organiczne, a także fragmenty detrytyczne. Inny obraz przedstawia mikrografia piaskowca (rys. 7F). Skała ta to kompozycja ziaren kwarcu, skalenia i sporadycznych ziaren pirytu, będących ze sobą w bezpośrednim kontakcie. Minerale połączone spoiwem kalcytowym tworzą skałę relatywnie homogeniczną.

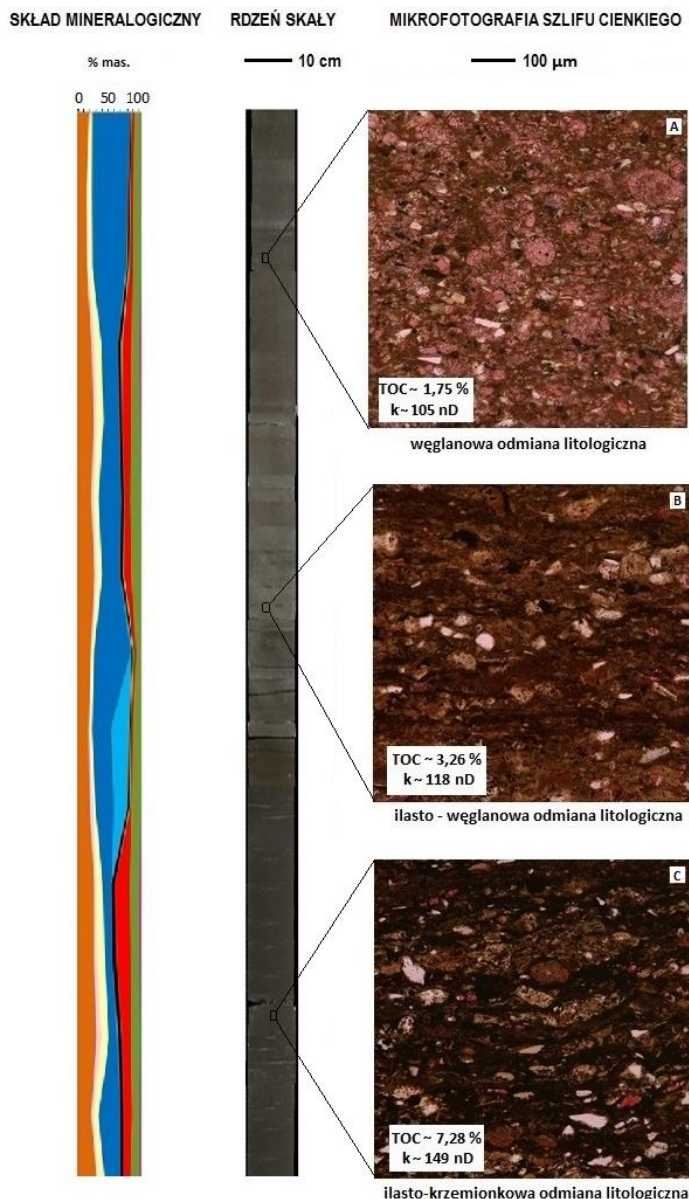
ZNACZENIE HETEROGENICZNOŚCI W ODNIESIENIU DO INNYCH PARAMETRÓW

Heterogeniczność widoczna nieuzbrojonym okiem odzwierciedla się we właściwościach fizyko–chemicznych poszczególnych komponentów skały. W skali rdzenia widoczne są zmiany litologiczne, płaszczyzny uwarstwienia o różnej częstotliwości, laminacje, składniki detrytyczne i inne (rys. 7). Widoczne są też zmiany składu chemicznego, zawartości materii organicznej, struktury porów oraz przepuszczalność.

Na rysunku 8. zestawiono informacje dotyczące fragmentu rdzenia skały łupkowej o długości około 2,5 m. Wyniki analizy geologicznej rdzenia zestawiono z wynikami mineralogicznej analizy XRD, całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC), a także petrograficznej analizy szlifów cienkich (A, B, C). Analizy te wyraźnie ukazują znaczenie i wzajemne powiązanie heterogeniczności widocznej w teksturze i składzie skały oraz w innych właściwościach.

Widoczna wzdłuż poszczególnych fragmentów litologia rdzenia skały zmienia się. Relatywnie zmienia się także tekstura, skład mineralogiczny, zawartość TOC, a także przepuszczalność skały. Górna część rdzenia (rys. 8A) charakteryzuje się wysoką zawartością minerałów węglanowych, głównie kalcytu. Mikrografia szlifów cienkich (rys. 8A) wskazuje na spoiwo kalcytowe, łączące elementy matrycy skalnej. Główne elementy litologii to zrekrytalizowane fragmenty skamieniałości, muszli oraz różnych minerałów. Próbkę jest wysoce zróżnicowana. Zawartość węgla organicznego jest relatywnie niska (1,75 % wag.).

Litologia łupka analizowanych próbek zmienia się z dużą częstotliwością. Środkowy odcinek rdzenia (rys. 8B) to materiał ilasto – węglanowy. Fotomikrografia ukazuje wysoką heterogeniczność materiału, także w stosunku do próbki 8A. Nieco wyższa jest zawartość TOC (~3,26 % wag.). Materia organiczna wypełnia przestrzeń matrycy skalnej, także w postaci wydłużonych peletów organicznych. Charakterystyczne są tutaj laminacje oraz wysoka zawartość materiału detrytycznego, głównie kwarcu i skalenia.



Rysunek 8.

Heterogeniczność rdzenia skały łupkowej odzwierciedla się także względem składu mineralnego, ilości materiału organicznego (% mas.) oraz względem tekstury skały. Wyraźne zróżnicowanie w odmianie litologicznej w skali rdzenia. Fotomikrografie: A - niewyraźne laminacje, wysoka zawartość skamieniałości, muszli i innych zrekrystalizowanych cząstek; spoiwo kalcytowe wmiessane w iłastą matrycę łupka; relatywnie niska zawartość węgla organicznego (TOC ~ 1-2 % mas.); B - umiarkowane laminacje, rozproszone ziarna kwarcu i skalenia detrytycznego, materia organiczna w postaci peletów fekalnych, zrekrystalizowane fragmenty skamieniałości, TOC ~ 3.26 % mas., C - niewyraźne laminacje, fragmenty cząstek organicznych, płytki kaolinitu rozproszone w iłastej materii skalnej, ziarna kalcytu oraz detrytycznego materiału krzemionkowego, TOC ~ 7,28 % mas.

(zmodyfikowano na podstawie: Ptaszyńska, 2015)

Dolną część rdzenia (rys. 8C) charakteryzuje relatywnie wysoka zawartość TOC (~7,3% wag), a ciemne tło próbki świadczy o rozproszonych fragmentach materiału organicznego. Charakterystyczna jest niewyraźna laminacja i wysoka heterogeniczność kierunkowa. Materiał detrytyczny występuje wzdłuż płaszczyzn uwarstwienia. Wysoka zawartość materiałów ilastych powoduje że składniki skały występują w rozproszonej postaci.

Porównując analizowane próbki (rys. 8A-8C) zauważa się niejednorodność analizowanych materiałów względem przepuszczalności. Jest ona podyktowana przede wszystkim charakterem osadów depozycyjnych oraz późniejszych transformacji. Najniższa przepuszczalność (k~10 nD) charakteryzuje próbkę A.

W przypadku litologii ilasto–krzemionkowej (rys. 8C), przepuszczalność jest wyższa i wynosi 118 nD. Warunki depozycji i charakter osadów pozwoliły na wykształcenie się struktury porów. W przypadku próbki, w której przeważający materiał stanowią minerały ilaste, zarówno przepuszczalność, jak i zawartość materiału organicznego, jest znacznie wyższa niż w pozostałych próbkach (TOC 7,3; k~150 nD).

HETEROGENICZNOŚĆ MATERII MINERALNEJ I ORGANICZNEJ

Znajomość właściwości materii organicznej w skałe łupkowej stało się kluczowe dla pozyskiwania węglowodorów ze złóż niekonwencjonalnych. Skały łupkowe i zawarty w nich materiał organiczny znalazły się w centrum badań przemysłu wydobywczego. Celem badań jest bardziej wnikliwe zrozumienie charakteru skały łupkowej, aby w jak największym stopniu odzyskać pożądany materiał.

Właściwości fazy organicznej w łupkach ropo- i gazonośnych w dużej mierze wskazują na potencjał rezerwuaru do wydobycia węglowodorów. Ocena rozproszenia substancji organicznej oraz zrozumienie procesu transformacji kerogenu do bituminu jest jednym z najistotniejszych zagadnień.

Heterogeniczność materii organicznej tak istotna przy wydobyciu ropy i gazu, wpływa także na odzysk surowców mineralnych, w szczególności miedzi. W przypadku łupków ropo i gazonośnych, pożądana jest wysoka zawartość węgla organicznego o odpowiednich właściwościach. W przypadku skał łupkowych zawierających rudy metali, zawartość węgla organicznego powyżej 8% może destruktywnie wpływać na odzysk miedzi z tego surowca (Konieczny i in., 2014).

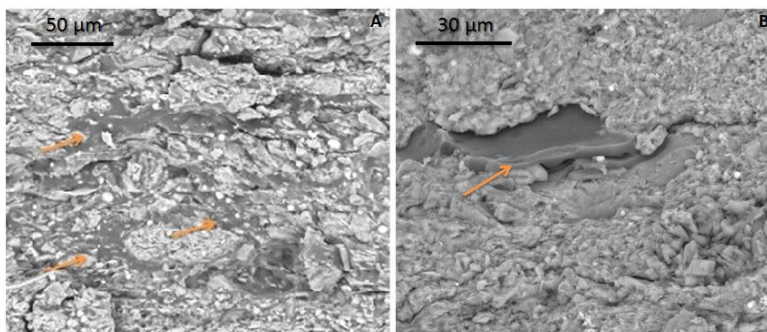
CHARAKTERYSTYKA MATERII ORGANICZNEJ ŁUPKA

Pojęcie heterogeniczności skały łupkowej związane jest z różnorodnością występujących w niej komponentów organicznych i nieorganicznych, które zazwyczaj są rozmieszczone bardzo nierównomiernie. Niejednorodność przejawia się względem pochodzenia, rodzaju i formy, ilości i rozmieszczenia w skałe, a także składu chemicznego. Może występować w postaci inkluzji stałych lub ciekłych, pojedynczych fragmentów lub rozproszonej materii otaczającej minerały, wypełniającej przestrzenie matrycy skalnej (rys. 9). Na rysunku 9. ukazano dwa przykłady rozmieszczenia materiału organicznego w skałe łupkowej. Jedna z fotomikrografii (A) przedstawia materiał organiczny rozproszony w ilastej matrycy skalnej. Na fotomikrografii (B) uwidoczniono obraz pojedynczej cząstki materiału organicznego.

Zdeponowany pierwotny materiał organiczny w skałach osadowych to kerogen. W wyniku diagenety i towarzyszącej temu procesowi zmianie temperatury i ciśnienia, kerogen o odpowiedniej dojrzałości ulega przemianom do bituminu (rys. 10). W zależności od rodzaju materiału (morski, lądowy, rzeczny lub fluwalny), bitumin może ulegać transformacji do ropy

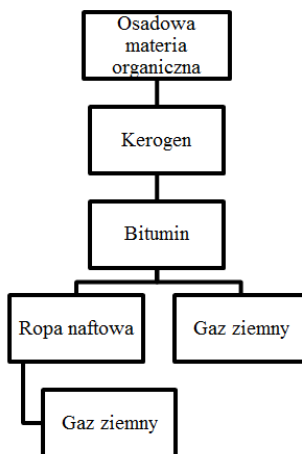
naftowej lub gazu ziemnego. Przykładowe etapy transformacji materii organicznej w skały łupkowej przedstawiono na rys.10 (Mastalerz i in., 2009; Ptaszyńska, 2015).

W rzeczywistości przemiana kerogenu jest bardziej złożona, i wyróżnić też można bitumy o różnym składzie chemicznym i właściwościach fizycznych (Schimmelmann i in., 1999; Nabbefeld i in. 2010; Ptaszyńska, 2015).



Rysunek 9.

Fotomikrografie wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Przykład rozmieszczenia materii organicznej w skale: A – materiał organiczny, wypełniający przestrzeń matrycy skalnej, B – uwidoczniona cząstka materii organicznej w łupku (strzałki) (źródło: Ptaszyńska, 2015)



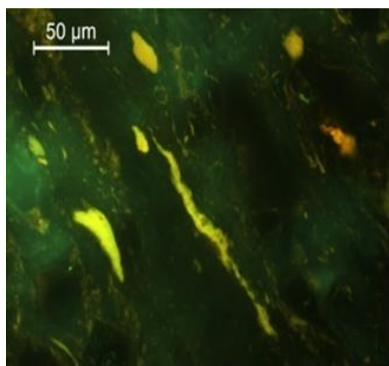
Rysunek 10.

Etapy przemiany materii organicznej w skałach łupkowych (wg Mastalerz i in., 2009; Ptaszyńska, 2015)

WŁAŚCIWOŚCI KEROGENU I BITUMINU

Substancję organiczną w łupku stanowią rozproszone cząstki materiału różnego pochodzenia. W zależności od miejsca i warunków depozycji, a także procesów diagenetycznych zachodzących w skale, skład kerogenu może być różny. Tym samym pochodzenie i dojrzałość termiczna decydują o stopniu przemiany kerogenu do węglowodorów (Espitalie, 1984; Vandenbroucke i Largeau, 2007; Jarvie, 2007 i 2008).

Kerogen jest stałą materią organiczną, nierozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych. Przy odpowiedniej dojrzałości termicznej jest źródłem węglowodorów (Jarvie, 2007, 2008; Vandenbroucke i Largeau, 2007). Zazwyczaj jest to heterogeniczna mieszanina macerałów, różniących się między sobą właściwościami, powiązanych w wieloraki sposób (Ptaszyńska, 2015).



Rysunek 11.

Fotomikrografia szlifu (peletu ziarnowego o zeszlifowanej powierzchni) wykonanego w świetle fluorescencyjnym pod mikroskopem optycznym z obiektywem z olejkim immersyjnym; żółty podłużny alginit oraz pomarańczowy liptodetrynit, to macerały pochodzenia morskiego (źródło: Ptaszyńska, 2015)

Występowanie macerałów kerogenu można przyrównać do występowania minerałów w skale. Macerały fizycznie i chemicznie mogą być związane z minerałami łupka, a także tworzyć odrębne skupiska o różnym składzie, formie i ilości (Ptaszyńska, 2015). Pod względem chemicznym, kerogen stanowi heterogeniczną mieszaninę aromatycznych i alifatycznych węglowodorów oraz związków organicznych zawierających pewne ilości tlenu, azotu i siarki (Gathogo, 2011; Ptaszynska, 2015)

Analizie heterogeniczności skały łupkowej powinna towarzyszyć analiza właściwości kerogenu. Kerogen można podzielić w zależności od ilości węgla, wodoru i tlenu na 4 główne typy (tabela 2). W zależności od właściwości złoża, kerogen ulega przemianie do węglowodorów ciekłych lub gazowych.

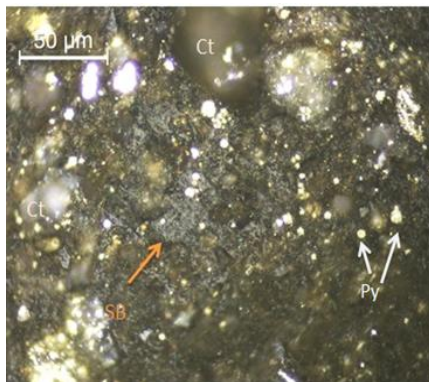
Tabela 2.

Typy kerogenu. Podział ze względu na rodzaj i pochodzenie macerałów
(na podstawie: Drobniak i Mastalerz, 2003)

Typ kerogenu	Macerały
I, II Liptynit	alginit, bituminit/amorfinit, liptodetrynit, sporynit, kutynit, suberynit, rezynit, chlorofilinit
III Witrynit	telinit, kolotelinit, witrodetrynit, kolodetrynit, korpogelinat, gelinit
IV Inertynit	fuzynit, semifuzynit, funginit, makrynit, mikrynit, inertodetrynit
Produkty wtórne	bitumin stały, pirobitumin, ropa

Macerały kerogenu mogą być otoczone przez bitumin wypełniający wolne przestrzenie między nimi, jak również pory i szczeliny w matrycy skalnej (Rys. 12). Skład chemiczny bitumu, a także zawierających się w nim węglowodorów, zależy między innymi od rodzaju

kerogenu, procesów termicznych którym ulega, a także obecności i składu płynów złożowych (Mastalerz i in., 2009; Ptaszyńska, 2015).

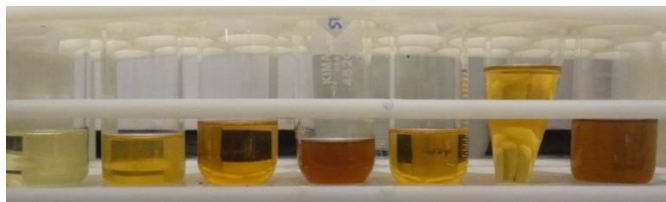


Rysunek 12.

Fotomikrografie szlifów wykonana w świetle odbitym mikroskopu optycznego. Przykłady komponentów skały zaznaczono za pomocą strzałek: bitumin stały (SB), piryt (Py), minerały węglanowe (Ct). Bitumin widoczny jest jako szary, amorficzny materiał rozproszony w materii mineralno-organicznej; wypełnia puste przestrzenie międzyporowate, szczeliny, otacza minerały (np. węglanowe), przyjmuje różne kształty. Rozprzestrzenianie się bituminu w próbce skały, jego obecność w postaci żył przylegających lub inkluzji przyczynia się do zwiększenia stopnia heterogeniczności łupka (źródło: Ptaszyńska, 2015)

Bitumin to stała lub płynna materia organiczna w skale, która w odróżnieniu od kerogenu, ulega rozpuszczeniu w rozpuszczalnikach organicznych. Jest produktem transformacji kerogenu pod wpływem czynników zewnętrznych (temperatura, ciśnienie).

W zależności od właściwości skały oraz kerogenu, bitumin może mieć charakter alifatyczny, lub aromatyczny. Podczas gdy kerogen pozostaje w skale macierzystej, bitum może migrować. Dogłębna analiza chemiczna pozwala na rozpoznanie pochodzenia tej materii w skale (Espalite, 1984; Curiale, 1986; Ptaszyńska, 2015).



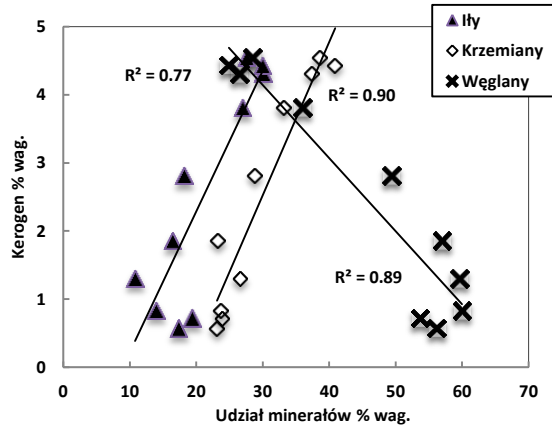
Rysunek 13.

Próbki bitumu z rdzenia skały łupkowej wyekstrahowane dichlorometanem z różnej głębokości. Zróżnicowany kolor roztworów świadczy o heterogenicznym charakterze materii organicznej (źródło: Ptaszyńska, 2015)

Na rysunku 13 zaprezentowano kilka roztworów bituminu w dichlorometanie uzyskanych przez ekstrakcję pochodzącego z różnej głębokości, co około 1m. Odmienne barwa i intensywność barwy próbek wskazuje na odmienne chromofory i ich stężenie (Ptaszyńska, 2015).

Istnieje wyraźna zależność pomiędzy ilością kerogenu, a środowiskiem mineralnym w jakim uległ on depozycji, a także późniejszym przeobrażeniu. Przykład korelacji pomiędzy zawartością kerogenu w łupku a występowaniem minerałów ilastych ($R^2=0,77$),

krzemionkowych ($R^2=0,90$), a także odwrotną korelację pomiędzy zawartością kerogenu i minerałów węglanowych ($R^2=0,71$) pokazano na rys. 14.



Rysunek 14.

Ilość materii organicznej (kerogenu) w skałe łupkowej odniesiona do mineralogii złoża (% mas.)
(zmodyfikowano na podstawie: Ptaszyńska, 2015)

MINERAŁY METALONOŚNE W SKAŁACH ŁUPKOWYCH

Minerały metalonośne występują w otoczeniu materiału skały płonnej, głównie kwarcu, węglanów, minerałów ilastych oraz materii organicznej. Sporadycznie w rudzie łupkowej występują również minerały akcesoryczne, na przykład glaukonit (Kucha i Głuszek, 1985). W zależności od składu litologicznego łupków metalonośnych wyróżnia się kilka odmian tych utworów (Kijewski i Leszczyński, 2010).

Łupek zawiera większe ilości miedzi i i pierwiastków stowarzyszonych w porównaniu z rudą węglanową lub piaskowcową. Zazwyczaj są to Pb, Ag, Zn, Ni (Bakalarz, 2014; Stodulski i Drzymała, 2014). Stosunek ilości miedzi zawartej w rudzie łupkowej do jej zawartości w skałach węglanowych lub piaskowcu wynosi jak 17:6:5 (Róg i Drzymała, 2014).

Ruda łupkowa zawiera minerały metalonośne, które mogą występować w postaci rozproszonej oraz w postaci zrostów. Minerały miedzionośne to ziarna o średniej wielkości 5 – 40 μm (Bakalarz, 2014). Minerały te mogą występować wzdłuż płaszczyzn łupliwości (rys.15), a także tworzyć żyłki, soczewki oraz formy rozproszone (Kucha i Mayer, 1996; Stodulski i Drzymała, 2014).



Rysunek 15.

Łupek miedzionośny. Związki minerałów metalonośnych często rozprzestrzeniają się wzdłuż płaszczyzn łupliwości

Analizując dane pochodzące z różnych obszarów górniczych, ruda łupkowa stanowi obecnie od 5 do 15% wydobywanego urobku, ruda piaskowcowa to 33 do 82% a węglanowa od 12 do 92% (Kijewski i Leszczyński, 2010). Przykładowy skład nadawy rudy łupkowej to głównie Cu (2,3%), Fe (3,4%), Pb (0,9%), Zn (0,2%), oraz Corg (14,4%) (Bremenstein i in., 2015).

ŹRÓDŁA METALI W SKALE ŁUPKOWEJ

Wśród wymienionych w tabeli 3 minerałów miedzi, ważne pod względem ekonomicznym są rudy łupkowe zawierające bornit, chalkozyn i chalkopiryt (Kucha i Głuszek, 1985; Bremenstein i in., 2015). Znajomość typu minerałów metalonośnych zawartych w skale jest istotna, gdyż pozwala na dobór odpowiedniego procesu przeróbki i maksymalny uzysk miedzi (Leliński, 2013).

Główne znaczenie w światowej produkcji mają minerały siarczkowe wzbogacane za pomocą flotacji (Leliński, 2013). Rudy ubogie w miedź oraz zawierające minerały tlenkowe wzbogacane są przez ługowanie (Leliński, 2013; Róg i Drzymała, 2014). W przypadku ługowania minerałów siarczkowych powstają produkty przejściowe (na przykład siarka elementarna), które blokują dostęp do powierzchni minerału czynnikom ługującym (Róg i Drzymała, 2014). Związki miedzi występujące w postaci tlenków nie są hydrofobowe, stąd efektywność flotacji stanowi wyzwanie (Leliński, 2013).

Tabela 3:
Minerały miedzi o znaczeniu przemysłowym. Sporządzono na podstawie danych z Zakładu Przeróbki Kopalni i Odpadów, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wroclawska

Minerał	Skład Chemiczny
Miedź rodzima	Cu
Chalkopiryt	CuFeS ₂
Bornit	Cu ₅ FeS ₄
Kowelin	CuS
Chalkozyn	Cu ₂ S
Tetraedryt	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃
Enargit	Cu ₃ AsS ₄
Kupryt	Cu ₂ O
Tenoryt	CuO
Malachit	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
Azuryt	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Chryzokola	CuSiO ₃ ·nH ₂ O

ROZMIESZCZENIE MINERAŁÓW METALONOŚNYCH W ZŁOŻU

Minerały miedzi i inne minerały metalonośne w skałach łupkowych rozproszone są bardzo nierównomiernie, a drobne ziarna często występują w zrostach z minerałami płonnymi (rys. 16).

Spośród minerałów siarczkowych, najbardziej rozpowszechnionym minerałem w łupkach jest bornit (Cu₅FeS₄). Minerał ten może występować w ilościach powyżej 11% (Kucha i Głuszek, 1985), nawet do 15% (Bakalarz, 2014). Bornit często występuje w postaci drobnych ziaren (poniżej 100μm). W matrycy ilasto-bitumicznej może tworzyć inkluzje o wielkości

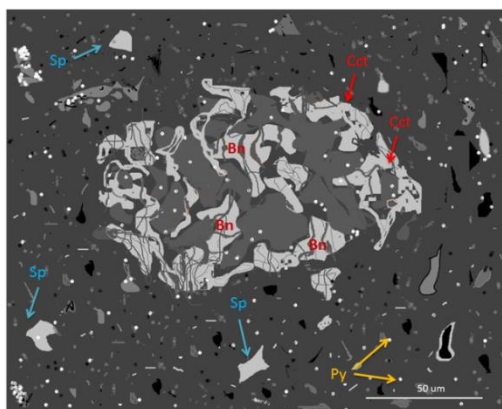
poniżej 2 μm (Kucha, 1976). Bornit niejednokrotnie występuje w zrostach z chalkopirytem, (rys. 16) (Kucha i Głuszek, 1985).

Chalkopiryt (CuFeS_2) w rudach łupkowych tworzy znaczące koncentracje. Rzadko występuje w postaci samodzielnych ziaren. Często pojawia się w aglomeracjach z innymi minerałami metalonośnymi, np. galeną (PbS), bornitem (Cu_5FeS_4) lub sfalerytem (ZnS) (rys. 16). W chalkopirycie, sporadycznie pojawiają się wrostki pirytu (Kucha i Głuszek, 1985).

Złoża rud miedzi są polimetaliczne (Kucha i Głuszek, 1985; Bakalarz 2014). Galena (PbS) tworzy samodzielne ziarna lub zrosty z innymi minerałami. Sfaleryt występuje w postaci pojedynczych ziaren (rys. 16) lub w zrostach z bornitem, galeną lub chalkopirytem. Podobne aglomeracje tworzy eugenit i stromeyerit, który w rudzie łupkowej występuje stosunkowo często (Kucha i Głuszek, 1985).

Piryt (FeS_2) na ogół nie tworzy większych koncentracji w rudzie łupkowej. Aglomeracje stanowią mniej niż 1% obecności tego minerału w danej próbce. Wszegobecne są natomiast pojedyncze ziarna pirytu (do 20 μm) (Kucha i Głuszek, 1985), odznaczające się połyskiem w litologii skały (rys. 16).

Chalkozyn (Cu_2S) rozmieszczony jest nieregularnie. Często tworzy zrosty i wrostki w bornicie. Kowelin (CuS) występuje powszechnie, ale w niewielkich ilościach. Duża część kowelinu jest uważana jako rezultat rozpadu bornitu (Kucha i Głuszek, 1985).



Rysunek 16.

Wyobrazenie skały łupkowej, drobne ziarna minerałów metalonośnych w zrostach z materiałem skały płonnej (Bn: bornit, cct: chalkozyn, Py: piryt, Sp: sfaleryt). Wyraźne są minerały bornitu w zrostach z chalkopirytem, otoczone materia organiczną (wg Brmenstein i in., 2014)

MINERAŁY METALONOŚNE I MATERIA ORGANICZNA

W porównaniu do węglanów i piaskowców, ruda łupkowa zawiera największą ilość materii organicznej. W skałach łupkowych zawierających minerały metalonośne, zawartość TOC może się wahać od mniej niż 2% wag do 11% , średnia zawartość węgla organicznego to ok. 5-8% (Kijewski i Leszczyński, 2010). Znane są też łupki o zawartości TOC ok. 14-15% (Bremenstein i in. 2015), a nawet powyżej. Dlatego też, w celu optymalizacji procesów technologicznych, rozpoznanie geologicznych aspektów obecności materii organicznej w rudach miedzi jest niezbędne (Kijewski i Leszczyński, 2010; Konieczny i in., 2014).

Metale mają znacznie większą gęstość niż faza organiczna, natomiast często występują rozproszone w substancji organicznej i dlatego bardzo trudno je oddzielić. Materia organiczna jest hydrofobowa, a minerały często hydrofilowe (Mastalerz i in., 2000). Stąd też rozproszenie

substancji organicznej, a tym samym występujących w niej metali, może stanowić dodatkowe utrudnienie w procesie przeróbki. Nawet gdy zawartość miedzi, czy też innego metalu w skale, jest zbliżona, stopień jej uwolnienia może być różny, w zależności od składu mineralnego skały otaczającej (Leliński, 2013).

METODY ANALITYCZNE BADAŃ ŁUPKA. MODELOWANIE GEOLOGICZNE

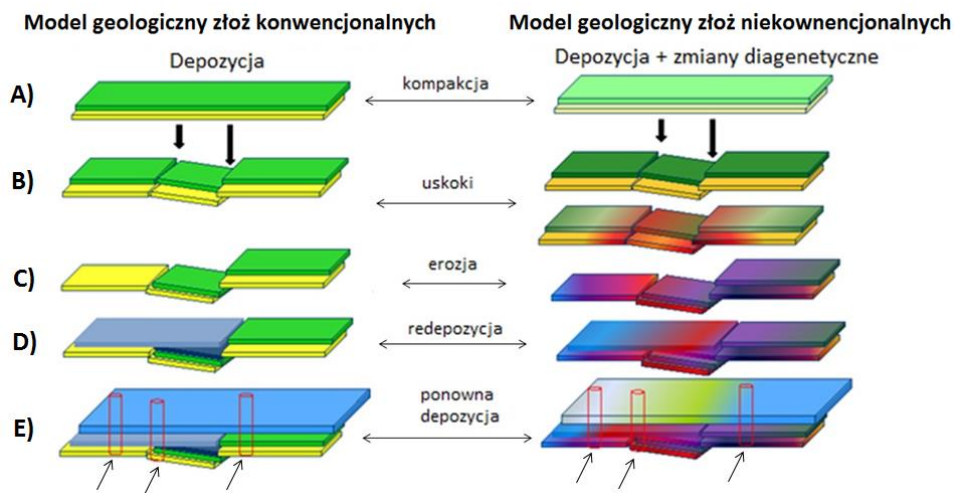
Modele wykorzystywane do oznaczania parametrów skał konwencjonalnych często polegają na identyfikacji aspektów geologicznych i towarzyszących im zmian właściwości skały. Ponadto, ważne są badania geofizyki otworowej, sejsmiki. W przypadku skał niekonwencjonalnych, modelowanie złóż jest wciąż w fazie rozwoju. Niejednorodność skał komplikuje wszystkie założenia pomiarów sprawdzających się w przypadku złóż konwencjonalnych.

W odniesieniu do złożoności łupków tworzone są modele, które jak najbardziej mogą ujednorodnić ich właściwości. Często opierają się one na niepełnych danych w odniesieniu do skały na powierzchni, w warunkach laboratoryjnych. Stąd też stosowanie ich nie zawsze będzie odzwierciedlać procesy zachodzące w rezerwarze.

Biorąc pod uwagę właściwości skał, w przypadku systemów konwencjonalnych, dużo łatwiej jest odnieść właściwości przebadane w laboratorium do skały rezerwaru, ponieważ nie zmieniają się one tak bardzo jak w przypadku niekonwencjonalnych.

Szczegółowe obserwacje petrograficzne wykonane na próbkach skał łupkowych ujawniają znaczące przemiany w odniesieniu do tekstury i składu skały (Gathogo, 2011 i 2012). Na rysunku 17. przedstawiono model przemiany postdepozycyjnej dla skały konwencjonalnej (lewa strona), wykorzystany dla skały niekonwencjonalnej (prawa strona).

Stosunkowo podobne formacje skalne na etapie depozycji osadu nabywają zupełnie innych właściwości w wyniku procesów postdepozycyjnych.



Rysunek 17.

Przykład wykorzystania modelu sekwencji stratygrafii zaprojektowanego dla skał konwencjonalnych do niekonwencjonalnych. Pokazuje on, że bardzo odmienne właściwości tych formacji powodują inne właściwości zbiornika. Strzałkami zaznaczono potencjalne miejsca pobierania rdzeni skalnych (ilustracja zmodyfikowana na podstawie: Gathogo, 2011)

Różnice pomiędzy wpływem procesów postdepozycyjnych na daną formację skalną są wyraźne już podczas fałdowania (rys. 17 B: uskoki). Wysoka różnorodność komponentów skały łupkowej, drobne ziarna, duża powierzchnia właściwa, sprzyja procesom wymiany masy przy zachodzeniu procesów fizyczno-chemicznych charakterystycznych dla diagenety.

W wyniku procesów postdepozycyjnych i transformacji geochemicznych właściwości rezerwuarów konwencjonalnych i niekonwencjonalnych są bardzo różne (rys. 17D i E). Dlatego zastosowanie konwencjonalnych modeli do analizy skał niekonwencjonalnych może prowadzić do błędnych wniosków.

Korzystnym rozwiązaniem mogłoby być modelowanie wyłącznie w odniesieniu do tekstury i składu skały łupkowej, a następnie integracja otrzymanych rezultatów z wynikami innych analiz, np. wytrzymałości mechanicznej, przewodnictwa (Gathgo, 2011 i 2013; Suarez-Rivera i in., 2013).

INNE METODY STOSOWANE W CELU OZNACZANIA WŁAŚCIWOŚCI ŁUPKÓW

Właściwości skały łupkowej ze względu na jej wysoką heterogeniczność są trudne do jednoznacznego określenia. Analiza różnorodnych parametrów skały, a następnie ocena jej przydatności do pozyskania węglowodorów, czy też metali, stanowi pewne wyzwanie. Już samo pobieranie próbek do badań wymaga profesjonalizmu, gdyż zróżnicowanie tekstury i składu skały jest wysokie i istnieje w każdej skali. Ponadto, trudno jest pobrać reprezentatywną próbkę skały o masie zaledwie kilku gramów do analizy w laboratorium.

Wiele badań polega na analizie heterogeniczności poprzez wyznaczenie logarytmu zależności pomiędzy poszczególnymi właściwościami złoża, badanymi poprzez analizę reakcji skały do pewnych pomiarów. Mogą to być np. przewodnictwo cieplne, wytrzymałość materiału na ścinanie, fluorescencyjna analiza pierwiastkowa (XRF) oraz wiele innych. Istotne jest aby zrozumieć heterogeniczność łupka zależną od skali, a następnie odnieść się do jego właściwości za pomocą określonych zależności.

Istnieją metody pozwalające na wyznaczenie niektórych podobieństw pomiędzy poszczególnymi parametrami warstw skalnych. Ważne jest, aby analizując np. aspekty mineralno-organiczne w skale nie ograniczać się do jednej metody ilościowej lub jakościowej, ale stosować obie i uzupełniać brakujące informacje. Ma to na celu jak najbardziej precyzyjne zdefiniowanie właściwości badanego materiału.

Istotnymi metodami w celu charakterystyki łupka są analiza geologiczna rdzenia, często wykorzystująca badania mikroskopowe, stratygrafia sekwencji połączona z paleontologią, a także rozmaite metody charakterystyki materii mineralnej i organicznej (m.in. XRD, micro-FTIR, SEM, mikroskopia ze światłem przechodzącym i odbitym, Rock Eval, a także ekstrakcja i izolacja materiału organicznego).

UWAGI KOŃCOWE

Definicja skały łupkowej nie jest jednoznaczna, gdyż jej skład i tekstura zależą od wielu czynników. Generalnie skały te zawierają przeważający udział minerałów ilastych, krzemionkę drobnoziarnistą, zróżnicowaną ilość węglanów, składników detrytycznych, a także cząstki rozproszone w matrycy skalnej materii organicznej.

Heterogeniczność łupka formuje się podczas deponowania materiału skalnego w zbiorniku, a także w czasie kolejnych przemian, w tym interakcji z organizmami żywymi, transformacji materii mineralnej i organicznej, a także w wyniku kontaktu z płynami złoża.

Zróźnicowanie składu i tekstury występuje zarówno w skali makro jak i mikro. Zmienność formacji łupkowych powodują przemiany chemiczne i transformacja materii mineralnej i organicznej, które mogą zachodzić w różny sposób, w zależności od umiejscowienia w złożu i warunków panujących na danej głębokości.

Heterogeniczność właściwości rezerwuarów niekonwencjonalnych ma kluczowe znaczenie przy analizie odzysku surowców mineralnych (miedzi i innych metali), a także na produkcję węglowodorów (ropy i gazu).

Przy analizie skał niekonwencjonalnych, ogromne znaczenie ma wykonanie analiz w zakresie wielu dziedzin nauki, gdyż integracja wiedzy i wyników badań różnych nauk takich jak sedimentologia, geochemia oraz petrologia organiczna, oraz innych, daje możliwość bardziej wnikliwej charakterystyki tych skał.

PODZIĘKOWANIA

Szczególne podziękowania kierujemy dla prof. Sidney Green i dra Roberto Suarez-Rivera za umożliwienie przeprowadzenia badań w Centrum Innowacji Schlumberger oraz za cenne dyskusje.

LITERATURA

- ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2013. *World shale gas resources: an initial assessment of 14 regions outside the United States*. EIA US Department of Energy.
- AITKEN J. F., HOWELL J. A., 1996. *High resolution sequence stratigraphy: innovations, applications and future prospects*. Geological Society, London, Special Publications 104(1): 1-9.
- AMBROSE J., 2014. *Failure of Anisotropic Shales under Triaxial Stress Conditions*. Doctoral Dissertation, Imperial College London, Department of Earth Science and Engineering: 9.
- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego okręgu miedziowego*. w: Łupek miedzionosny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWR, Wrocław: 13-18.
- BEREMENSTEIN I., SCHAEFER J., KAMRADT A., 2015. *Recent investigations on flotation of black shale-hosted copper ore from the Sangerhausen mining district, Central Germany*. Poster Presentation at Flotation '15 Conference, Cape Town, November 15-19, 2015.
- CHEN Y., FURMANN A., MASTALERZ M., SCHIMMELMANN A., 2014. *Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR*. Fuel 116: 538-549.
- CURIALE, J. A., 1986. *Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results*. Organic Geochemistry 10(1): 559-580.
- GEOSCIENCE NEWS AND INFORMATION, 2014. *Copper Uses, Supply, Demand and Production Information*. Report republished from USGS data released in June, 2009 and January 2014.
- DROBNIAK A., MASTALERZ M., 2003. *Classification of Organic Matter in Source Rocks according to TSOP and ICCP System 2003*. Instytut Badań Geologicznych, Uniwersytet Indiana, Bloomington.
- DYNI J. R., 2006. *Geology and resources of some world oil-shale deposits*. US Department of The Interior, US Geological Survey.
- ESPITALIÉ, J., SENGAKAKADI, K. AND TRICHET, J., 1984. *Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis*. Organic Geochemistry 6: 365-382.
- FUCHTBAUER H., MULLER G., 1970. *Sedimente und Sedimentgestein*. Sedimentpetrologie II, Stuttgart (E. Schweizerbart): 729.
- GREEN S., 2013. *The Role of Stresses Versus Rock Fabric on Hydraulic Fractures. Geomechanics and Reservoir Characterization of Shales and Carbonates*. AAPG Geosciences Technology Workshop, Baltimore, Maryland, July 16-17, 2013.

- GREEN S., 2014. *The Role of Rock Fabric on Fracture Complexity and Height Growth*. Dhahran Geoscience Society Invited Presentation, Dhahran, Saudi Arabia, October 21, 2014.
- GATHOGO P., 2011. *Diagenetic Transformation of Tight Shales*. First Shale Science Conference Evolution of the mental picture of tight shales, March 28-29, 2011, Warszawa.
- GATHOGO P., 2012. *Quantitative Geology for Better Reservoir Characterisation and Completion Design*. Second Shale Science Conference "Developing the Mental Picture of Reservoir Quality and Completion Quality for Tight Shales", Maj 16-17 2012, Warszawa.
- JARVIE D. M., HILL R. J., RUBLE T. E., POLLASTRO, R.M., 2007. *Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment*. AAPG Bulletin 91(4): 475-499.
- JARVIE D. M., 2008. *Unconventional shale resource plays: shale-gas and shale-oil opportunities*. Fort Worth Business Press meeting.
- KIJEWSKI P., LESZCZYŃSKI R., 2010. *Węgiel organiczny w rudach miedzi-znaczenie i problemy*. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN: 131-146.
- KONIECZNY A., KRZEMIŃSKA M., PAWLOS W., KSIĘŻNIAK K., 2014. *Rola i znaczenie węgla organicznego w ciągu produkcyjnym realizowanym w KGHM Polska Miedź S.A.* Proceedings of the Mineral Engineering Conference MEC 2014, Lutyński M., Suponik T.(ed.), September 15-18, 2014, Istebna, Poland.
- KONIECZNY A., PAWLOS W., KSIĘŻNIAK K., KRZEMIŃSKA M., KASIŃSKA-PILUT K., PIWOWAR, P., 2015. *Badania wpływu gęstości zawiesiny flotacyjnej oraz prędkości obrotowej wirnika na wzbogacalność urobku w KGHM Polska Miedź S.A.* Cuprum: Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud (2): 87-96.
- KUCHA H., 1976. *Materia organiczna, Au, Ni, Co w utworach cechsztynu monokliny przedsudeckiej*. Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Kraków, 46/3: 363-416.
- KUCHA H., GLUSZEK A., 1983. *Zmienność okruszcowania Cu, Zn, Pb i Ag w złożu kopalni Lubin*. Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego 53/1-4:143-168.
- KUCHA H., MAYER W., 1966. *Geochemia*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, Wyd. CBPM Cuprum Sp. z o.o., Lubin., 237-241.
- LELIŃSKI D., 2013. *True Value Added in Flotation*. Keynote at the Flotation'13 Conference, Cape Town, November 18-21, 2013.
- LEWAN M., 1978. *Laboratory classification of very fine grained sedimentary rocks*. Geology 6 (12): 745-748.
- MASTALERZ M., GLIKSON M., STANKIEWICZ A.B., VOLKOVA I.B., BUSTIN R.M., 2000. *Organic and mineral matter in a Precambrian shungite deposit from Karelia, Russia*. Organic matter and mineralisation: thermal alteration, hydrocarbon generation and role in metallogenesis. Springer Science & Business Media. M. Glikson and M. Mastalerz (ed.), Kluwer Academic Publishers: 102-119.
- MASTALERZ M., HOWER J. C., DROBNIAN A., MARDON S. M., LIS G., 2004. *From in-situ coal to fly ash: a study of coal mines and power plants from Indiana*. International Journal of Coal Geology 59(3): 171-192.
- MASTALERZ M., DROBNIAN A., SCHIMMELMANN A., 2009. *Changes in optical properties, chemistry, and micropore and mesopore characteristics of bituminous coal at the contact with dikes in the Illinois Basin*. International Journal of Coal Geology 77(3): 310-319.
- MASTALERZ M., DROBNIAN A., SOWDER K.H., HILL B. T., DAY J.M., 2010. *Coal of Indiana*. Indiana Geological Survey.
- MASTALERZ M., HE L., MELNICHENKO Y.B., RUPP J.A., 2012. *Porosity of coal and shale: Insights from gas adsorption and SANS/USANS techniques*. Energy & Fuels 26(8): 5109-5120.
- NABBefeld, B., GRICE, K., SCHIMMELMANN, A., SUMMONS, R. E., TROITZSCH, U. AND TWITCHETT, R. J., 2010. *A comparison of thermal maturity parameters between freely extracted hydrocarbons (Bitumen I) and a second extract (Bitumen II) from within the kerogen matrix of Permian and Triassic sedimentary rocks*. Organic Geochemistry 41(2): 78-87.
- NICHOLS G., WILLIAMS E., PAOLOLA C., 2008. *Sedimentary Processes, Environments and Basins*. Wiley-Blackwell, Chichester.

- NITTROUER C.A., AUSTIN J.A., FIELD M.E., KRAVITZ J.H., SYVITSKI J.P. WIBERG P.L., 2009. *Continental margin sedimentation: From sediment transport to sequence stratigraphy* (special publication 37 of the IAS), John Wiley & Sons.
- PETTIGREW F.J., 1975. *Sedimentary Rocks Harper and Row*. New York vol. 3: 526.
- PICARD M.D., 1971. *Classification of fine-grained sedimentary rocks*. Jour. Sed. Petrol. 41: 179-195.
- POTTER P. E., MAYNARD J. B., PRYOR W.A., 1980. *Sedimentology of shale*. Springer New York: 1: 3-38.
- POLESIAK K., KOWALCZUK P.B., 2014. *Skład ziarnowy łupka miedzionośnego w wyniku rozdrabniania chemicznego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWt, Wrocław: 33-38
- POLLASTRO R.M., JARVIE D.M., HILL R.J., ADAMS C.W., 2007. *Geologic framework of the Mississippian Barnett Shale, Barnett-Paleozoic total petroleum system, Bend archFort Worth Basin, Texas*. AAPG Bulletin 91(4): 405-436.
- PTASZYŃSKA A., 2015. *The role of organic and mineral constituents in kerogen transformation ratio*. Gdansk University of Technology, Chemical Faculty, Department of Chemical Technology, dane niepublikowalne.
- RIPPEN D., LITTKER R., BRUNS B., MAHLSTEDT N., 2013. *Organic geochemistry and petrography of Lower Cretaceous Wealden black shales of the Lower Saxony Basin: the transition from lacustrine oil shales to gas shales*. Organic Geochemistry 63: 18-36.
- ROSS D.J., BUSTIN R.M., 2008. *Characterizing the shale gas resource potential of Devonian–Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation*. AAPG Bulletin 92(1): 87-125.
- ROSS D.J., BUSTIN R.M., 2009. *The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs*. Marine and Petroleum Geology 26(6): 916-927.
- SCHIEBER J., 2014. *Sequence Stratigraphy of Vaca Muerta*. Schlumberger Innovation Center, Unpublished report.
- SCHIMMELMANN A., LEWAN M.D., WINTSCH, R.P., 1999. *D/H isotope ratios of kerogen, bitumin, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, and III*. Geochimica et Cosmochimica Acta 63(22): 3751-3766.
- STRAPOC D., MASTALERZ M., SCHIMMELMANN A., DROBNIK A., HASENMUELLER N. R., 2010. *Geochemical constraints on the origin and volume of gas in the New Albany Shale (Devonian–Mississippian), eastern Illinois Basin*. AAPG Bulletin. 94: 1713-1740.
- STANKIEWICZ A., IONKINA N., MOTHERWELL B., BENNETT B., WINT O., MASTALERZ M., 2015. *Kerogen Density Revisited—Lessons From the Duvernay Shale*. Unconventional Resources Technology Conference (URTEC), San Antonio, Texas, 20-22 July 2015: pp. 864-874.
- STODULSKI M., DRZYMAŁA J., 2014. *Densymetria łupka miedzioowego*. Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWt, Wrocław: 23 - 17.
- SUAREZ-RIVERA R., BEHRMANN L.A., GREEN S., BURGHARDT J., STANCHITS S., EDELMAN E., SURDI A., 2013. *Defining Three Regions Of Hydraulic Fracture Connectivity, In Unconventional Reservoirs, Help Designing Completions With Improved Long-term Productivity* . SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- SUAREZ-RIVERA R., 2011. *Heterogeneity and Anisotropy in Tight Shales*. First Shale Science Conference on Evolution of the mental picture of tight shales , March 28-29, 2011, Warszawa.
- SUAREZ-RIVERA R., BURGHARDT J., EDELMAN E., STANCHITS S., SURDI A., 2013. *Geomechanics Considerations for Hydraulic Fracture Productivity*. 47th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium, American Rock Mechanics Association.
- SUAREZ-RIVERA R., BURGHARDT J., STANCHITS S., EDELMAN E., SURDI A., 2013. *Understanding the effect of rock fabric on fracture complexity for improving completion design and well performance*. IPTC 2013: International Petroleum Technology Conference.
- SUAREZ-RIVERA R., DEENADAYALU C., CHERTOV M., HARTANTO R. N., GATHOGO P., KUNJIR R., 2011. *Improving Horizontal Completions on Heterogeneous Tight-Shales*. Canadian Unconventional Resources Conference, Society of Petroleum Engineers.

- VANDENBROUCKE M., LARGEAU C., 2007. *Kerogen origin, evolution and structure*. Organic Geochemistry 38(5): 719-833.
- WILLBERG D., 2011. *Rock-Fluid Interactions in Unconventional Rocks*. Second Shale Science Conference on Developing the Mental Picture of Reservoir Quality and Completion Quality for Tight Shales, May 16 -17 2012, Warszawa.
- WILLIAMS R., WILLBERG D., HANDWERGER D., EKART D., PETRIELLO J., SUAREZ-RIVERA R., 2014. *Advanced Core Analysis Methodologies Quantify and Characterize Prolific Liquid Hydrocarbon Quantities in the Vaca Muerta Shale*. SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference, Society of Petroleum Engineers.
- TOURTELOT H. A., 1960. *Origin and use of the word "shale"*. American Journal of Science 258: 335-343.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2015. *Mineral Commodity Summaries, Copper Resources; Summary Report as of 2014*.
- WAY D., 1973. *Terrain Analysis: A Guide to Site Selection Using Aerial Photographic Interpretation*. Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg.
- ZARUDZKA E., 2010. *Wpływ kwaśnego ługowania rud siarczkowych na ich flotację*. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.