

Aniela MATUSZEWSKA
Uniwersytet Śląski, Sosnowiec

PIROLITYCZNA ANALIZA ROCK-EVAL W BADANIACH WĘGLI KAMIENNYCH-NIEKTÓRE ASPEKTY

Streszczenie. Na podstawie danych literaturowych i badań własnych przedstawiono niektóre możliwości badawcze pirolitycznej metody Rock-Eval w odniesieniu do problematyki węglowej.

ROCK-EVAL PYROLYSIS AND SOME OF ITS APPLICATION TO THE HARD COAL INVESTIGATIONS

Summary. On a basis of the literature data as well as own investigation results some possibilities have been presented of the use of Rock-Eval pyrolysis in the domain of hard coal analysis

1. Wstęp i cel pracy

W badaniach nad ropą naftową wykorzystywano niektóre metody analityczne stosowane wcześniej do badań węgla. W ten sposób wykorzystano np. diagram van Krevelena zależności stosunków atomowych H/C i O/C [1], który charakteryzował proces przeobrażeń materii węglowej i różnicował jego typy za pomocą zależności między parametrami H/C i O/C. Badanie wzajemnych relacji w zawartości węglowodorowych i tlenowych składników okazało się bardzo przydatne i wysoce diagnostyczne także w analizie kerogenu. Efektem wieloletnich badań prowadzonych nad tym problemem we Francuskim Instytucie Ropy Naftowej stała się metoda pirolityczna Rock-Eval rozwijana tam od 1973 r. dla uzyskania informacji zarówno o potencjale ropotwórczym skał, jak i typie zawartej w nich materii organicznej (MO), jej stopniu przeobrażenia i zawartości wolnych węglowodorów [2–5a–c]. Dane takie w istotny sposób służą nadal celom eksploracji ropy naftowej [6, 7]. Jednocześnie

rozwinęte w ten sposób badania nad ropą naftową zaczerpnięte pierwotnie częściowo z badań nad węglami, wzbogaciły z kolei możliwości analizy węgla przez szereg prób wykorzystania metody Rock-Eval do badań organicznej materii węgla, w tym do oceny ich potencjału ropotwórczego [8–11].

Celem niniejszej pracy jest prezentacja niektórych możliwości i ograniczeń stosowania metody Rock-Eval w badaniach węgla. Charakterystykę przeprowadzono zarówno na podstawie danych literaturowych, jak i badań własnych.

2. Metoda Rock-Eval, parametry, interpretacja

Metoda Rock-Eval polega na programowanym ogrzewaniu w zakresie 300–600 °C (25 °C/min), w atmosferze gazu obojętnego (helu), niewielkiej próbki rozdrobnionej skały (ok. 100 mg) w celu ilościowej charakterystyki materii organicznej (MO) zawartej w skałe przy użyciu następujących parametrów (rys. 1):

1. S_1 [mg CH(węglowodorów)/g skały] – parametr określający zawartość wolnych węglowodorów (gaz +ropa) wydzielanych w procesie izotermicznego ogrzewania skały w temp. 300°C (przez 3 min).
2. S_2 [mg CH/g skały] – parametr wyznaczany w kolejnym etapie analizy, przy ogrzewaniu próbki od 300 do 600 °C.

W zależności od wielkości potencjału genetycznego skały macierzyste wg Espitalié [4, 5] dzieli się na klasy:

- a. ubogie – poniżej 2 mg CH/g skały;
- b. średnio – bogate: od 2–5 mg CH/g skały
- c. bogate: od 5–20 mg CH/g skały
- d. bardzo bogate: powyżej 20 mg CH/g skały.

Wartości S_2 wykazują korelację z wartościami parametru TOC, zależą także od typu MO. Badania laboratoryjne wykazały, że MO typu I (to najczęściej MO pochodzenia jeziornego) może dać ilość produktów pirolizy aż do 80 % jej całkowitej zawartości, MO typu II (pochodzenia morskiego) – tylko 50–60 %, MO typu III (pochodzenia lądowego): 15–30 % [5b].

Wartości S_2 zależą też od stopnia przeobrażenia MO. Większość skał charakteryzuje niska wartość S_2 . Niektóre skały macierzyste zwane czasem bitumicznymi mają natomiast wysokie S_2 : od 50 mg CH/g skały (np. łupki toarsu w Basenie Paryskim [12])

do 250 mg CH/g skały (np. łupki Green River, USA). Niektóre skały bardzo bogate w MO, jak kukersyt z Estonii albo boghead z kop. Bozon (Francja), mogą dać wartości S_2 sięgające 500 mg CH/g skały [5b].

Parametr S_2 służy też do obliczania wskaźnika wodorowego H/I.

3. S_1 [mg CO₂ na 1 g skały] – parametr wyznaczony na podstawie zawartości CO₂ zebranego w pułapce w zakresie temperatury krakingu: 300–390 °C.

Parametr S_3 służy też do obliczenia wskaźnika tlenowego OI.

4. S_4 [mg CO₂/ g skały] – pik CO₂ powstały w rezultacie spalania resztkowego węgla organicznego w atmosferze powietrza w temp. 600 °C

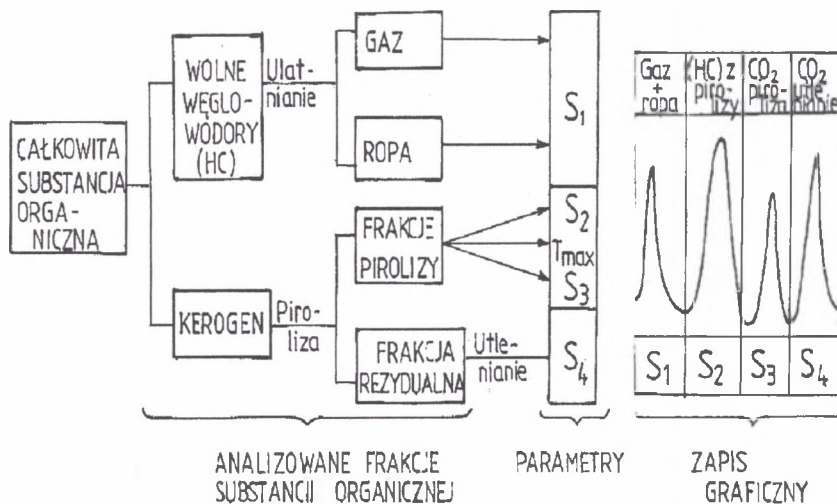
5. T_{max} [°C] – temperatura określana wg maksimum pików S_2 , czyli pików maksymalnego generowania węglowodorów. T_{max} określa bezpośrednio stopień przeobrażenia substancji organicznej, jest więc wskaźnikiem dojrzałości substancji organicznej. Wzrost T_{max} ze wzrostem stopnia przeobrażenia MO tłumaczy się tworzeniem bardziej złożonych, skondensowanych i usieciowanych struktur, których kraking wymaga w rezultacie większej energii [13].

Zmiany wartości T_{max} porównuje się z innym parametrem dobrze opisującym przeobrażenie MO: wartością refleksyjności wityrytu [14]. Otrzymana korelacja pokazała, że początkowi „okna” generowania ropy charakteryzowanego zwykle wartością R_0 : 0,5 %, odpowiadają wartości średnie T_{max} : 430 °C, oraz że początek strefy generowania mokrego gazu odpowiada wartościom R_0 : 1,35 % i T_{max} średnio: 465 °C.

Wyznaczone metodą Rock-Eval parametry wykorzystywane są do obliczenia wskaźników służących do charakterystyki MO w badanej skale: -

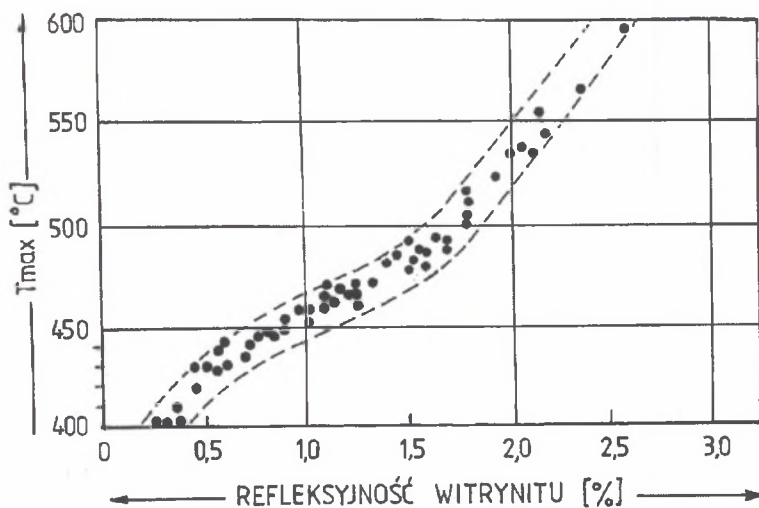
1. TOC [%wag] – całkowita zawartość węgla organicznego w próbce (oznaczona przez utlenienie w powietrzu MO, pozostałej w próbce po krakingu (resztkowy węgiel organiczny, S_4) i zsumowana z węglem zawartym w węglowodorach wydzielonych w trakcie uprzedniego ogrzewania: ($S_1 + S_2$)).
2. HI – wskaźnik wodorowy : S_2/TOC [mg CH/g TOC], służy m.in. do określenia typu kerogenu o niższym stopniu uwęglenia, koreluje ze składem elementarnym w relacji atomowej: H/C dla kerogenu i węgla, nie koreluje zaś w przypadku MO torfów i węgla brunatnych.
3. OI – wskaźnik tlenowy: S_3/TOC [mg CO₂/ g TOC].
4. PI – wskaźnik produktywności: $S_1/ (S_1+S_2)$ wyraża proporcję wolnych CH do ich całkowitej ilości wyznaczonej na podstawie pirolizy analizowanych próbek; parametr ten

pozwała wyróżnić próbki zawierające węglowodory epigenetyczne ($PI > 0.4$), może także być przydatny do określania stopnia dojrzałości substancji organicznej.



Rys. 1. Ogólny schemat analizy metodą pirolityczną Rock-Eval różnych frakcji materii organicznej skał – opis głównych parametrów i sposób ich rejestracji wg [5a]

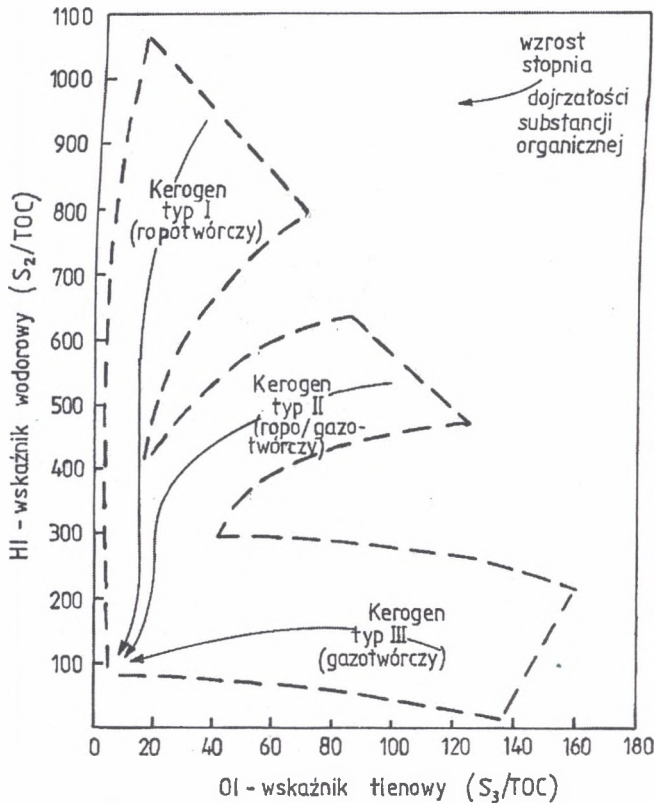
Fig. 1. General diagram of analysis, by pyrolytic Rock-Eval method, of different fractions of the total organic matter of rocks, the corresponding parameters and their recording, after [5a]



Rys. 2. Korelacja między parametrem T_{max} i zdolnością odbicia światła wityrnytu, dla materii organicznej typu III (głównie węgli) wg [5b]

Fig. 2. Correlation between T_{max} and the vitrinite reflectance for organic matter of type III (mainly coals) (after [5b])

Diagramy zależności HI/OI oraz HI/T_{max} mogą służyć do określania typu substancji organicznej. Pierwszy z nich można porównać z diagramem van Krevelena $H/C = f(O/C)$ [1]. Diagramy takie, pozwalają zróżnicować typy materii organicznej różnego pochodzenia i o różnych właściwościach: ropo-, bądź gazotwórczych. Rys. 3 prezentuje 3 główne typy MO kerogenu: I-III.



Rys. 3. Klasyfikacja głównych typów kerogenu (I-III) na diagramie zależności HI-OI (HI, OI – indeksy: wodorowy i tlenowy, wyznaczone metodą Rock-Eval) (wg opracowań Zakładu Surowców Energetycznych, AGH, Kraków, 2005)

Fig. 3. Classification of the principal types of kerogen (I-III) in an HI-OI diagram (HI, OI – hydrogen and oxygen indexes estimated by Rock-Eval method (after elaborations of Dept. of Raw Energetic Materials, AGH, Kraków, 2005)

W trakcie wypracowywania zasad interpretacji wyników autorzy metody Rock-Eval [3-5] wykorzystali rezultaty kompleksowych badań geochemicznych i korelacji, wykonanych na typowych skałach macierzystych, jakimi są:

- łupki Gree-River (stan Utah, USA), dla I typu kerogenu (algowego),

- łupki dolnego toarsu z Basenu Paryskiego, jako charakterystyczne dla II typu kerogenu (saproelowego),
- osady karbonu górnego z Basenu Paryskiego i kredy górnej z Kamerunu, jako reprezentatywne dla III typu kerogenu (humusowego, detrytycznego).

3. Metoda Rock-Eval w badaniach węgla

Metoda ta została wykorzystana także do badań węgla o różnym stopniu uwęglenia. Celem takich badań była pirolityczna charakterystyka węgla albo diagnostyka zmierzająca do oceny ewentualnych zdolności ropotwórczych węgla [5c, 9].

Pomimo iż węgiel charakteryzują parametry klasyfikujące go jako równoważny III typowi kerogenu, a więc gazotwórczy, nie wyklucza się całkowicie możliwości generowania i ekspulsji przez węgle węglowodorów ropotwórczych.

Inan i współpracownicy [15] stwierdzili na podstawie wielu badań, iż węglowodory z pirolizy pochodzą głównie z materii organicznej zawierającej dużo wodoru w kerogenie. Węgle brunatne i kamienne są stosunkowo ubogie w wodór, stąd dają głównie produkty gazowe. Wyjątkiem jest węgiel humusowy bogaty w liptynit, ma on bowiem zarówno potencjał generowania ropy, jak i gazu. O znaczącym udziale wodoru w strukturze decyduje bowiem zawartość macerałów grupy liptynit. Macerały te odpowiadają typom I i II kerogenu, dlatego uznano, że posiadają potencjał generowania ropy. Macerały grupy witynit (odpowiadające typowi III kerogenu) uznano zaś za źródło gazu, natomiast inertynit odpowiadający typowi IV kerogenu, ma niewielki albo zerowy potencjał generowania węglowodorów. Takie powiązanie składu petrograficznego ze zdolnością generowania ropy jest jednak uproszczeniem ze względu na dużą różnorodność budowy struktury chemicznej w obrębie poszczególnych grup macerałów. Stwierdzono bowiem tylko słabą korelację, np. między parametrem HI albo wydajnością węglowodorów a zawartością liptynit [14]. Taka zależność istnieje tylko w przypadku bogatych w alginit węgla boghedowych albo łupków bitumicznych [16].

Jednym z argumentów przeciw możliwości ekspulsji ropy z węgla w procesie przeobrażenia jest pogląd, iż ciecze generowane w tym procesie są zatrzymywane w mikroporach matrycy węglowej [1, 15]. Niektóre węgle produkują jednak dość bituminów, aby zarówno nasycić pory, jak i wydzielić składniki ropopodobne [15, 17]. Wczesna

ekspulsja daje wtedy ropę, zaś retencja jej części w matrycy węglowej daje w procesie termicznej destrukcji gaz i kondensat.

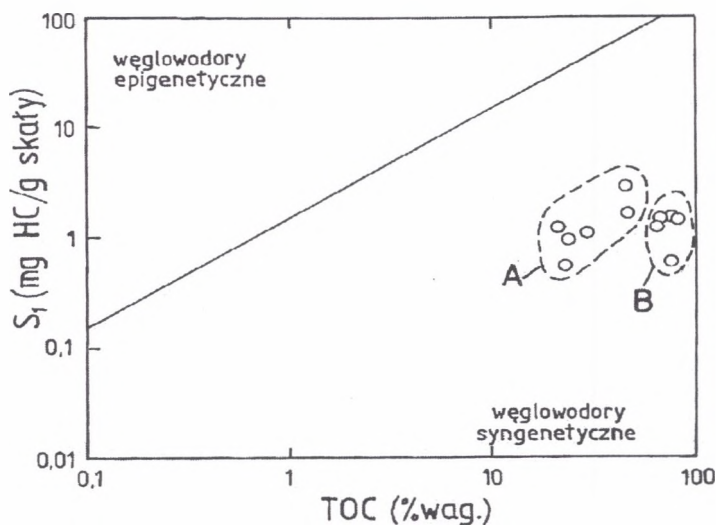
Badania wykazały, że potencjał węglowodorowy węgla może być scharakteryzowany przez względny udział bogatych i ubogich w wodór składników. Powell [18] sugeruje, że aby źródłowa skała była efektywna, stosunek atomowy H/C powinien wypadać w zakresie 0,8–0,9 [19] albo HI wyznaczony metodą Rock-Eval powinien przypadać na zakres powyżej 200–300, zanim ujawni się potencjał ekspulsji [20]. Przegląd literatury wskazuje na znaczną użyteczność metody Rock-Eval do tego typu badań węgla.

Dobrym wskaźnikiem wysokiego stopnia uwęglenia węgla kamiennych jest parametr T_{max} . Jest on ogólnie dobrym wskaźnikiem ewolucji MO, gdyż wartości T_{max} na ogół rosną ze wzrostem stopnia przeobrażenia MO [4]. Wiązania chemiczne, które pozostają w kerogenie bardziej przeobrażonym, wymagają bowiem więcej energii w procesie pirolizy dla ich rozerwania [13]. Stąd piki S_2 , w przypadku MO od typu I do III stają się szersze i przesunięte do wyższych wartości. Najwyraźniej zaznacza się wzrost T_{max} podczas dojrzewania w przypadku MO typu III. Na początku ewolucji (dla torfów) wartości T_{max} są poniżej 400 °C. T_{max} osiąga zaś wartość 600 °C w stadium antracytów dla wartości R_o wityrnytu ok. 2,60 %.

4. Badania własne – wybrane aspekty

Analizowane próbki węgla pochodzą z KWK Sośnica (GZW), z pokładu 416, z różnej odległości od ciała magmowego (od 0 do ok. 2 m). Próbki te charakteryzuje więc różny stopień metamorfizmu określony parametrem zdolności odbicia światła wityrnytu w zakresie 0,69 do 5,79 %. Rozdrobnione próbki (do ziarna poniżej 0,2 mm) poddano standardowemu procesowi pirolizy w aparacie Rock-Eval (ogrzewanie 100 mg próbki w tygielku w atmosferze helu, w temperaturze 300–600 °C (25 °C/min)). Po zakończeniu analizy umieszczono próbkę w piecu oksydacyjnym dla spalania w temp. 600 °C w atmosferze powietrza. W wyniku przeprowadzonych analiz i obliczeń uzyskano dla każdej próbki następujące parametry : TOC, T_{max} , S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , PI, HI, OI.

Na rys. 4 przedstawiono zależność między wyznaczonymi parametrami S_1 i TOC. Wykres ten wskazuje na syngenetyczność węglowodorów wydzielonych z badanych próbek w procesie destylacji w temperaturze 300 °C. Dwa zaznaczone na rysunku obszary A i B wskazują na zróżnicowanie charakterystyki próbek z bezpośredniego zasięgu działania intruzji: 0–0,85 m (A) i próbek pobranych z dalszej odległości (do 1,8 m) (B).



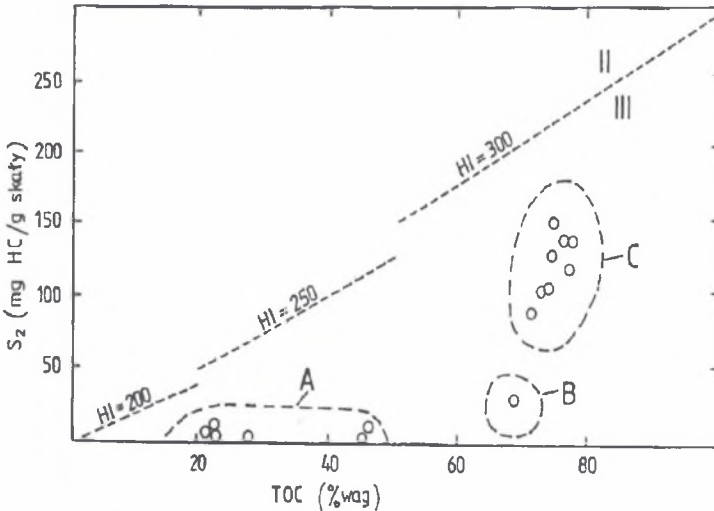
Rys. 4. Wykres zależności zawartości wolnych węglowodorów S_1 i całkowitej zawartości węgla organicznego TOC dla badanych próbek węgla. Przebieg granicy między węglowodorami epi- i syngenetycznymi – wg [22]

Fig. 4. Graph of free hydrocarbons contents S_1 vs total organic carbon TOC for analyzed coal samples. The course of limit between epi- and syngenetic hydrocarbons – after [22]

Wyznaczone dla badanych próbek wartości parametru S_1 są niewielkie (0,51–2,85), zgodnie z danymi literaturowymi, wskazującymi, iż wartości tego parametru są bardzo niskie dla próbek węgla, niezależnie od stopnia uwęglenia, ale zgodnie z charakterem węgla z północnej półkuli odzwierciedlającym ich terygeniczne pochodzenie (typ III) [8, 14].

Parametr S_1 , jako prezentujący zawartość wolnych węglowodorów, powinien korelować z wydajnością ekstraktów uzyskanych z badanych węgla za pomocą rozpuszczalników. Dane literaturowe [21] wskazały jednak, iż mogą wystąpić znaczne różnice między tymi parametrami. Dla badanych próbek z odległości 1,40–2,0 m wydajność ekstrakcji (w granicach: 1,68–3,54 %) okazała się 20-30-krotnie wyższa od wartości parametru S_1 (w zakresie: 0,062–0,153 %). W przypadku próbek pobranych z sąsiedztwa intruzji (do ok. 1 m) wartości S_1 (0,051–0,285 %) są zbliżone do wielkości wydajności ekstrakcji (0,05–0,44 %). Różnice zaobserwowane w pierwszym przypadku można by tłumaczyć faktem, iż destylacji nie uległy cięższe i bardziej polarne składniki, które były natomiast podatne na wymycie za pomocą rozpuszczalników [21].

Na rys. 5 przedstawiono zależność między wartościami parametrów S_2 i TOC. Badane próbki mieszczą się w obszarze wyznaczonym przez dane właściwe dla MO typu III. Wykres taki może więc służyć do potwierdzenia typu wysoko przeobrażonej MO węgla kamiennych.

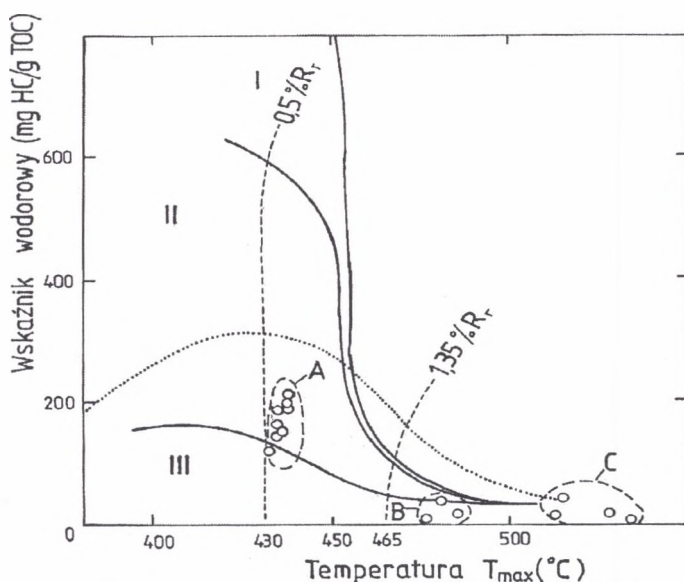


Rys. 5. Położenie próbek na tle zależności między wartościami S₂ i TOC. Przebieg granicy typów kerogenu dla rozproszonej materii organicznej (MO) (TOC < 20 % wag.) – wg [23], przebieg granic kerogenu typu II i III dla przejściowej materii organicznej (łupki węglowe, 20 < TOC < 50 % wag.) oraz dla MO węgla (TOC > 50 % wag.) – wg [5b]

Fig. 5. Location of samples against a background of relation between S₂ and TOC values. Limit of kerogen types for dispersed organic matter (OM) (TOC < 20 % wt.) – after [23], limits of II and III type of kerogen for intermediate OM (coal shales, 20 < TOC < 50 % wt.) and OM of coals (TOC > 50 % wt.) – after [5b]

Espitalié i współpracownicy [5b] określili potencjał ropotwórczy węgla, jako bardzo zróżnicowany: S₂ od 50–250 mg CH/ g węgla dla średniego stopnia uwęglania.

W przypadku badanych węgla parametr S₂ przybiera wartości w zakresie od 2,53–156. Próbkę pobrane bliżej skały magmowej (do ok. 1 m) wykazują przy tym wartości najniższe (2,53–9,7), gdyż wysoka temperatura kontaktu była powodem wcześniejszego usunięcia większości MO (w tym węglowodorów) z tych próbek. Wyższą wartość S₂ (31,8) wykazuje próbka pobrana z odległości 1–1,1 m, zaś próbki pobrane z odległości dalszej, niż 1,1 m od kontaktu, wykazują znacznie większe wartości parametru S₂: od 81,8–156. Te wyraźne różnice, wynikające ze zróżnicowania stopnia przeobrażenia pod wpływem intruzji, odzwierciedlają się na rys. 5, co zaznaczono literami A, B, C w kolejności wymienionych grup próbek.



Rys. 6. Porównanie wartości wskaźnika wodorowego i temperatury T_{max} badanych próbek węgla, na tle krzywych do określenia typu kerogenu i jego dojrzałości termicznej. Linia kropkowana wyznacza górny zasięg pasma przeobrażenia materii organicznej III typu zdeponowanej w postaci łupków węglowych oraz węgla, wg [5b]

Fig. 6. Correlation of Hydrogen Index vs T_{max} values for analysed coal samples against a background of curves for definition of the type of kerogen and its thermal maturity. Dotted line demarkates an upper limit of transformation band of organic matter of the III type in the form of coal shales and coals (after [5b])

Rys. 6 prezentuje zależność między wartościami wskaźnika wodorowego (HI) a wartościami parametru T_{max} . Odpowiednie punkty charakteryzujące badane próbki naniesiono na wykres z zaznaczonymi krzywymi, pozwalającymi określić typ kerogenu i jego dojrzałość termiczną. Wykres ten został opracowany przez Espitalié i współprac. [5] na podstawie badań MO różnych typów i różnego pochodzenia. Wszystkie naniesione punkty stanowiące wyniki własnych badań, znalazły się w obszarze wykresu charakterystycznym dla lądowej substancji organicznej typu III. Badane próbki różnią się jednak znacznie stopniem termicznego przeobrażenia pod wpływem intruzji. Grupa punktów zaznaczona literą A, pochodząca od próbek pobranych z odległości większej, niż 1,10 m od intruzji, grupa C – z odległości 0,4–1,10 m, zaś grupa B – z bezpośredniego kontaktu z intruzją. Obserwuje się przy tym wyraźną różnicę w odpowiadających wymienionym grupom zakresach wartości parametru T_{max} – A: 433–443 °C, B: 477–486 °C, C: 500–549 °C. Pierwszy z wymienionych zakresów temperaturowych odpowiada fazie wczesnego tworzenia ropy ze skał, T_{max} : 429–437 °C, zaś końcowa faza generowania gazu zwykle występuje

w temperaturze: 493–530 °C, co odpowiada refleksyjności wityrytu: R_0 : 2–2,2 % [5]. Podobną, jak literaturowa, wartość R_0 : 2,58 % i odpowiadającą jej temperaturę $T_{\max} = 528$ °C wyznaczono dla próbki z odległości 1,0 m od intruzji. Pewne obniżenie wartości T_{\max} w bezpośrednim sąsiedztwie intruzji (grupa B) może być wynikiem pirolizy związków o niezbyt skomplikowanej budowie, które zostały tam wtórnie naniesione z obszaru oddziaływania procesów hydrotermalnych, jakie w badanym obszarze towarzyszyły aktywności ciała magmowego.

Wartości parametrów S_3 i OI , charakteryzujące heterozwiązki tlenowe, odpowiadają niewielkimi wartościami i małym zróżnicowaniem węglowemu stadium przeobrażeń, gdzie połączenia tlenowe nie stanowią istotnej części struktury.

Parametr PI , o bardzo małej wartości (0,01) dla większości badanych próbek (z odległości powyżej 1 m od intruzji), wykazał wyraźnie większe wartości (0,03–0,43) dla próbek z bliższego sąsiedztwa intruzji. Należy przypuszczać, że na podwyższone wartości tego parametru mógł wpłynąć efekt wtórnej migracji niskocząsteczkowych produktów pirolizy węgla powstałych pod wpływem intruzji. W warunkach hydrotermalnych, jakie towarzyszyły jej aktywności możliwa była bowiem migracja tych produktów, w tym węglowodorów, jak i niektórych heterozwiązków, głównie tlenowych. Hipotezę tę wydają się potwierdzać prowadzone niezależnie analizy ekstraktów badanych węgli.

Wnioski

Wartości parametrów wyznaczone dla badanych węgli metodą pirolityczną Rock-Eval potwierdziły terygeniczne pochodzenie ich substancji organicznej (III typ osadowej materii organicznej) oraz pozwoliły na charakterystykę zróżnicowania geochemicznego badanych próbek węgla w zależności od stopnia metamorfizmu kontaktowego wyrażonego wartościami refleksyjności wityrytu (R_0).

Próbki oddalone od kontaktu (od ok. 1,1 m) z ciałem magmowym wykazują dużą zawartość substancji organicznej o potencjalnie bardzo dobrych własnościach wydzielania węglowodorów. W próbkach tych obecny jest humusowy gazotwórczy kerogen III typu, który znajduje się w początkowej fazie niskotemperaturowego generowania węglowodorów termogenicznych. Próbki z bliskiego sąsiedztwa kontaktu, wykazujące tu najniższe wartości parametru S_2 (w zakresie 2,53–9,70) znalazły się w zasięgu działania znacznie wyższego paleogeotermicznego. Próbki te znajdują się na etapie generowania wysokotemperaturowego

metanu (zakres „okna gazowego”). Działanie wysokiej temperatury w sąsiedztwie kontaktu spowodowało częściowe usunięcie substancji organicznej z tego obszaru, zaś pozostała jej część uległa w znacznym stopniu kondensacji i usieciowaniu.

Całkowita zawartość węgla organicznego w próbkach (TOC) zmienia się wyraźnie z odległością od intruzji od wartości średniej: 20 (40 cm od intruzji), poprzez 45 (1 m od intruzji) do 70 (do 1,8 m od intruzji). Zmianom tym towarzyszy także wyraźne zróżnicowanie wartości refleksyjności wityrynytu: odpowiednio: 5,79–3,98 %, 3,31–2,58 %, 1,57–0,69 %.

Wykazano, że badane próbki zawierają tylko węglowodory syngenetyczne. Parametry S_1 oraz PI wskazały jednakże na możliwość wtórnej migracji niskocząsteczkowych produktów naturalnej pirolizy węgla w strefie najbliższej względem kontaktu z intruzją. Byłoby to uzasadnione warunkami hydrotermalnymi towarzyszącymi termicznemu oddziaływaniu intruzji magmowej.

Spśród oznaczonych parametrów, do określenia zróżnicowania stopnia metamorfizmu badanych węgli, najlepszą efektywność wykazały parametry: T_{max} , TOC, S_2 oraz HI.

Stwierdzono jedynie częściową, fragmentaryczną korelację między zawartością wolnych węglowodorów S_1 a wydajnością ekstrakcji w serii badanych próbek o różnym stopniu metamorfizmu. Tych dwóch parametrów nie można więc porównywać bezpośrednio, co wynika z odmienności procedur analitycznych, których efektywność zależy ponadto znacznie od stopnia metamorfizmu badanych próbek.

Pewnym ograniczeniem metody Rock-Eval w badaniach węgli, zwłaszcza o wyższych stopniach uwęglenia jest zbyt niska temperatura pirolizy (600 °C), co powoduje nie całkowite spalanie MO i zaniżone wartości TOC. Innym istotnym problemem komplikującym interpretację wyników jest fakt niskiego udziału węglowodorów, zaś wysokiego udziału w molekularnej fazie węgla oraz produktach pirolizy substancji o różnym stopniu polarności.

Mimo pewnych ograniczeń metoda Rock-Eval daje znaczne możliwości oceny zmian, jakie w węglu mogą zachodzić w trakcie termicznego dojrzewania w różnych warunkach złożowych. Może też (z uwzględnieniem specyfiki MO węgla) być wykorzystywana w badaniach potencjału ropo- i gazotwórczego węgla o różnym stopniu uwęglenia.

LITERATURA

1. van Krevelen: Coa – typology, chemistry, physics, constitution. Elsevier, Amsterdam, 1961.
2. Espitalié J., Durand B., Roussel J.C., Souron C. : Étude de la matière organique insoluble (kérogène) des argiles du Toarcien du bassin de Paris: II. Études en spectrométrie infrarouge, en analyse thermique différentielle et en analyse thermogravimétrique. Rev. Inst. Franç. du Petr., 28,1, 1973, ss. 37-66.
3. Espitalié J., Laporte J. L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J. : Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution, Rev. Inst. Franç. du Petr., 32,1, 1977, ss. 23-43.
4. Espitalié J.: Méthode rapide de caractérisation de s roches meres, de leur potentiel petrolier et de leur degre d'evolution, Rev. IFP, v.32, 1977.
5. Espitalié J., Deroo G., Marquis F.: La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, Revue IFP, a/ v. 40, No5, 1985, ss.563-579; b/ v.40, No6, 1985,ss.755-784; c/ v.41, No1, 1986, ss.73-89.
6. Wilczek T., Merta H.: Wstępne wyniki badań pirolitycznych metodą Rock-Eval, Nafta-Gaz, v.48, No 5-6, 1992, 109-116.
7. Kotarba M. J., Więclaw D., Kosakowski P., Kowalski A.: Charakterystyka geochemiczna substancji organicznej utworów karbonu w południowej części bloku małopolskiego. w: M. Kotarba (red.), Możliwości generowania węglowodorów w skałach karbonu w południowej części bloku górnośląskiego i małopolskiego Wyd. TBPS „Geosfera”, Kraków, 2004, ss.71-86.
8. Verheyen T. V., Johns R. B., Espitalié J.: An evaluation of Rock-Eval pyrolysis for the study of Australian coals including their kerogen and humic acid fractions. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 48, 1984, ss. 63-70.
9. Boreham Ch., Powell T. G.: Petroleum source rock Potential of Coal and Associated Sediments:Qualitative and Quantitative Aspects. In: Law B.E., Rice D.D., (Eds.), Hydrocarbons from coal. AAPG Stud. Geol., vol. 38. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK,1992, ss. 133-157.
10. Kotarba M., Clayton J. L., Rice D. D., Wagner M. : Assesment of hydrocarbon source rock potential of Polish bituminous coals and carbonaceous shales. Chem. Geol., v. 184, 2002, ss. 11-35.
11. Kotarba M. J., Więclaw D., Kosakowski P., Kowalski A.: Charakterystyka geochemiczna substancji organicznej utworów karbonu w południowej części bloku górnośląskiego. w: M. Kotarba (red.), Możliwości generowania węglowodorów w skałach karbonu w południowej części bloku górnośląskiego i małopolskiego Wyd. TBPS „Geosfera”, Kraków, 2004, ss.49-70.
12. Madec M., Espitalié J.: Application of pyrolysis to the characterization and the upgrading of the Toarcian from the Paris Basin. Fuel, v. 63, 1984, ss.1720-1726.
13. Tissot B., Espitalié J.: Evolution thermique de la matiere organique des sediments: application d'une simulation mathematique. Rev. IEP, v. 30, 1975.
14. Teichmüller M., Durand B. : Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals and comparison with the result of the Rock-Eval pyrolysis. Intern. J. Coal Geol.,v.2, 1983, ss.197-230.
15. Inan S., Yalçın M. N., Mann U.: Expulsion of oil from petroleum source rocks: inferences from pyrolysis of samples of unconventional grain size. Org. Geochem., v. 29, No 1-3, 1998, ss. 45-61.

16. Boreham C. J., Powell J. G., Hutton A. C.: Chemical and petrographic characterization of the Australian Tertiary Duaringa oil shale deposit. *Fuel*, v.67, 1988, ss.1369-1377.
17. Forbes P. L., Ungerer P. M., Kuhfuss A. B., Riis F., Eggen S.: Compositional modelling of petroleum generation and expulsion: trial application to a local mass balance in the Smorbukk Sor field, Haltenbanken area. Norway, *AAPG Bulletin*, v. 75, 1991, ss.873-893.
18. Powell T. G.: An assessment of the hydrocarbon source rock potential of the Canadian Arctic Islands, Geological Survey of Canada. 1978, Paper 78-12.
19. Powell T. G.: Developments in concept of hydrogen generation from terrestrial organic matter: Petroleum resources of China and related subjects. Texas, Circum Pacific Council of Energy and Mineral Resources Earth Science Series, v. 10, 1988, ss.807-824.
20. Pepper A. S., Corvi P. I.: Simple kinetic models of petroleum formation. III. Modelling an open system. *Marine and Petroleum Geology*, v.12, 1995, ss. 417-452.
21. Snowdon L. R.: A comparison of Rock-Eval pyrolysis and solvent extraction results from the Collingwood Kettle Point oil shale. Ontario, *Bull. Can. Petrol. Geol.*, v.32, 1984, ss. 327-334.
22. Smith J. T.: Petroleum system logic as an exploration tool in a frontier setting. In: Magoon L. B., Dow W. G. (eds.), *The petroleum system-from source to trap*, AAPG Memoir 60, 1994.
23. Langford F. F., Blanc-Valleron M. M.: Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs total organic carbon. *AAPG Bulletin*, v. 74, No6, 1990.

Recezent: Dr hab. inż. Bronisława Hanak, prof nzw. w Pol. Śl.