

**Prírodovedecká fakulta  
Univerzity Komenského v Bratislave**

**OTÍLIA LINTNEROVÁ**

**Geológia kaustobiolitov.  
Uhlie a uhl'ovodíky**



**UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE 2009**

*Autor: Doc., RNDr, Otilia Lintnerová, CSc.  
Súbor prednášok pre bakalárske štúdium geológie, so zameraním na všeobecnú a ložiskovú  
geológiu  
Vysokoškolské skriptá neprešli recenziou ani jazykovou redakčnou úpravou.  
ISBN 978-80-223-2623-0*

# Obsah

<b>Obsah</b> .....	<b>3</b>
<b>Úvod</b> .....	<b>5</b>
<b>Prednáška 1. Uhlie a sedimentárne prostredie</b> .....	<b>7</b>
1.1. Fosílné palivá v geologickom zázname .....	7
1.2. Definícia uhlia .....	9
1.3. Vznik uhlia .....	10
1.4. Uhlie a sedimentárne prostredie .....	11
1.4.1. Lakustrinné – jazerné sedimenty.....	11
1.4.2. Deltové uloženy .....	12
1.4.3 Riečne – fluviálne uloženy .....	13
1.4.4. Klastické sedimenty pobrežnej línie.....	14
1.4.4.1. Lagúny .....	15
1.4.4.2. Bariérové ostrovy .....	15
1.5. Záver k sedimentárnym prostrediam .....	15
<b>Prednáška 2. Faktory riadiace vznik uhlia</b> .....	<b>18</b>
2. 1. Uhl'otvorné rastliny .....	18
2. 2. Chemické zloženie uhl'otvorných rastlín a rašeliny.....	18
2.3. Klimatické podmienky .....	20
2.4. Paleogeografické a tektonické podmienky pre akumuláciu organickej .....	21
2. 5. Preuhoľnovací proces.....	22
2.5.1. Tvorba rašeliny .....	22
2.5.2. Premena rašeliny na uhlie – geochemické štádium.....	24
2.5.3. Pôsobenie magmatitov na uhlie .....	28
2.6. Zhrnutie – vznik uhlia.....	29
<b>Prednáška 3. Petrografia uhlia</b> .....	<b>30</b>
3.1. Makroskopické zložky – litotypy .....	30
3. 2. Mikroskopické štúdium - mikroytotypy .....	32
3.2.1. Mikrolitotypy - macerály.....	32
3.2.2. Petrografická klasifikácia.....	35
3.2.3. Migrabitúmen.....	38
3.3. Anorganické látky v uhlí .....	39
<b>Prednáška 4. Klasifikácia uhlia a použitie</b> .....	<b>42</b>
4.1. Uhlie v systéme palív .....	42
4.2. Klasifikačné systémy uhlia .....	44
4.2.1. Parametre používané pri klasifikácii.....	44
4.2.2. Chemická analýza uhlia.....	44
4.2.3. Americká klasifikácia ASTM .....	47
4.2.4. Európska klasifikácia.....	48
4.3. Príklady použitia uhlia.....	52
4.3.1. Plyn uhoľných súvrství (Coal Bed Methane – CBM).....	52

4.3.2. Splyňovanie uhlia a výroba vodíka.....	54
<b>Prednáška 5. Akumulácia organickej hmoty v sedimentoch a kaustobiolity .....</b>	<b>56</b>
5.1. Globálny uhlíkový cyklus Zeme.....	56
5.2. Produkcia organickej hmoty v oceáne.....	58
5.3. Akumulácia organickej hmoty v morských sedimentoch .....	58
5.3.1. Anoxické prostredia a tvorba uhl'ovodíkov.....	59
5.3.2. Primárna produkcia oceánov.....	60
5.3.3. Hromadenie organických látok v morských sedimentoch: anoxia vs produktivita .....	61
5.3.4. Sorpčno protekčná teória.....	63
5.3.5. Zmeny OM počas diagenézy – zhrnutie .....	64
5.4. Anorganické teórie vzniku ropy .....	65
5.5. Organická hmota ako zdroj informácii .....	65
5.6. Izotopové zloženie bio-aktívnych prvkov.....	65
<b>Prednáška 6. Kerogén.....</b>	<b>67</b>
6.1. Definícia kerogénu.....	67
6.1.1. Metodiky izolácie kerogénu.....	68
6.1.2. Protokerogén.....	69
6.2. Určenie typu kerogénu.....	69
6.2.1. Chemická - prvková analýza.....	69
6.2.2. Pyrolýza a celková chemická analýza kerogénu: vodíkový a kysíkový index.....	72
6.2.3. Optické metódy.....	77
6.2.3.1. Experimentálne meranie odraznosti vitrinitu.....	79
6.2.3.2. Interpretácia údajov odraznosti vitrinitu .....	80
6.3. Iné parametre používané na určenie stupňa zrelosti .....	81
<b>Prednáška 7. Vznik ropy - organogénna migračná teória.....</b>	<b>83</b>
7.1. Generovanie uhl'ovodíkov z organickej hmoty .....	83
7.1.1. Diagenéza .....	83
7.1.2. Katagenéza.....	86
7.1.3. Metagenéza.....	88
7.2. Množstvo vznikajúcich uhl'ovodíkov a typ kerogénu .....	88
7.3. Teplota a hĺbka generovania uhl'ovodíkov.....	89
7.4. Generovanie uhl'ovodíkov z uhlia.....	89
7.5. Geomarkre .....	90
<b>Prednáška 8. Tvorba ložísk ropy a zemného plynu.....</b>	<b>92</b>
8.1. Migrácia uhl'ovodíkov.....	92
8.2. Primárna migrácia .....	93
8.2.1. Primárna migrácia uhl'ovodíkov vyvolaná aktívnym tokom podz, vody.....	93
8.2.2. Primárna migrácia ako kontinuálne oddeľovanie uhl'ovodíkovej fázy .....	94
8.2.3. Efektívnosť primárnej migrácie.....	97
8.3. Sekundárna migrácia uhl'ovodíkov.....	97
8.4. Akumulácia uhl'ovodíkov v ložiskách .....	101
8.5. Ložiská uhl'ovodíkov v sedimentárnych panvách.....	103
<b>Prednáška 9. Rozdelenie, klasifikácia a vlastnosti uhl'ovodíkov.....</b>	<b>106</b>
9.1. Prírodný plyn.....	106
9.2. Ropa.....	106
9.3. Ťažká ropa.....	110
9.4. Pevné uhl'ovodíky.....	111
9.5. Hydráty metánu .....	112
<b>Literatúra .....</b>	<b>113</b>

## Úvod

Kaustobiolity – to je tradičné označenie skupiny horľavých hornín, kvapalín a plynov, ktoré sa vytvorili premenou organického - biogénneho materiálu v geologickom čase, alebo vývoji v zemskej kôre. Kaustobiolity rozdeľujeme na uhoľnú a uhl'ovodíkovú skupinu, a to najmä z praktických dôvodov. Výskum a vyhľadávanie uhlia a uhl'ovodíkov sa od seba líšia, najmä preto, že uhlie je pevná látka – hornina. Určenie jeho výskytu a ťažba si vyžaduje viac menej tradičné postupy, ktoré sa využívajú aj pri iných pevných surovinách, čo aj dokumentuje história ťažby uhlia. Uhlie je tradičná – stará energetická surovina, ktorá stála na začiatku využívania nerastných surovín v priemyselnom meradle, odštartovala priemyselnú revolúcie a odvtedy sprevádza rozvoj a industriálny pokrok spoločnosti až do dnes. Vyhľadávanie, ale aj ťažba ropy a zemného plynu si vyžaduje osobitnú prípravu a špecializované metódy, ktoré sa v plnej sile rozvinuli až v druhej polovici 20 storočia, kedy sa ropa stala strategickou surovinou číslo 1.

Biogénny pôvod, spôsob a podmienky premeny organickej hmoty na fosílnu – horľavú palivú sa od seba až tak významne nelíšia a často nevieme, a nie je ani správne alebo možné, určiť hranicu medzi skupinou uhlia a uhl'ovodíkov, osobitne ak chceme zohľadniť aj plynné formy ako koncové členy obidvoch skupín kaustobiolitov.

Uhlie, ropa a zemný plyn predstavujú najkvalitnejšie zdroje fosílného uhlíka a stále sú najvýznamnejšie zdroje energie, ktoré sa v súčasnosti využívajú. Z hľadiska surovinovo-energetického, významný potenciál majú aj tzv. netradičné fosílnu palivá, ropné bridlice, uhoľné bridlice, biometán, vrátane hydrátov metánu a rôzne iné horniny nasýtené „hustými“ uhl'ovodíkmi (piesky s ťažkou ropou, asfaltény a pod.). Objemy zásob týchto netradičných, ale zároveň menej kvalitných surovín sú nepomerne väčšie, ale ich okamžité/priame využívanie je stále spojené s komplikáciami a rizikami, najmä technickými, ekonomickými, politickými ale aj environmentálnymi.

V skriptách je 9 prednášok zoradených tak, ako sú prednášané v počas letného semestra tretieho ročníka (6 semester) bakalárskeho štúdia v dvojhodinových prednáškach. Cieľom textov je ohraničiť rozsah potrebných (skôr minimálnych) vedomostí a ukázať možnosti ďalšieho štúdia rôznych aspektov fosílnych palív. Zároveň sa predpokladá, že študenti už majú základné poznatky – poznajú terminológiu a majú prehľad o energetických surovinách - zo základného kurzu zo 4 semestra predmetu „Nerastné suroviny“, kde fosílnym palivám venujeme tri prednášky, ako významným energetickým/surovinovým komoditám.

Ťažiskom tohto kurzu je najmä prehĺbiť znalosti o procesoch tvorby uhlia a uhl'ovodíkov v geologickej minulosti a identifikovať nevyhnutné podmienky a zákonitosti, ktoré tvorbu uhlia a uhl'ovodíkov podmieňujú, ozrejmiť intenzitu a trvanie procesov v kontexte s ostatných geologickými procesmi. Keďže ide o biogénne sedimenty, ich vznik (v ložiskových

množstvách) indikuje mimoriadne podmienky v bio-produkčných prostrediach v moriach, alebo na kontinentoch. Nadprodukcia a akumulácia organickej hmoty, premena organickej hmoty a vytvorenie uhlia a ropy, zachovanie ložísk – to sú významné epizódy tvorby ložísk kaustobiolitov, ktoré úzko súvisia s hlavnými geologickými procesmi (pohyb litosférických dosiek, tvorba oceánov a kontinentov, rozvoj organizmov, zloženie atmosféry a klímy, vrásnenie a erózia kontinetov a pod.). Uhlie, ale aj materské horniny uhl'ovodíkov obsahujú informácie o týchto procesoch, či vo forme tradičných-rastlinných fosílií (uhlie) alebo tzv. „geochemických“ fosílií“ - chemických zlúčenín a molekúl zachovaných v horninách (kerogén, biomarkre a i). Výskum fosílnych foriem organických látok, alebo uhlíka je príkladom interdisciplinárneho výskumu s neobmedzenými možnosťami uplatnenia najmodernejších metód a postupov a získané výsledky môžu bezprostredne použité pre riešenie teoretických, ale najmä praktických problémov.

Dúfam, že tieto skriptá budú inšpiráciou do ďalšieho štúdia a podnetia záujem študentov o ďalšie poznávanie a štúdium ložiskovej geológie, alebo iných geologických študijných programov. Ložisková geológia uhl'ovodíkov je mimoriadne atraktívna špecializácia, ktorá sa dá rozvíjať aj v magisterskom štúdiu geológie na našej fakulte.

Pri tvorbe textov som použila mnoho publikovaných prác, ktoré sú uvedené z literatúry. Boli použité najmä klasické práce a učebnice, ktoré majú poskytnúť ucelený, overený a akceptovaný súbor poznatkov a názorov na problematiku tvorby ložísk fosílnych palív. Z prác boli preberané aj schémy a obrázky, ktoré neboli vždy prekladané do slovenského jazyka. Práca neprešla odborným ani jazykovým posudzovaním a niektoré termíny sú uvádzané v anglickom jazyku, čo nie je optimálne, ale na druhej strane sa študent môže v problematike lepšie orientovať, resp. ľahšie preniknúť do anglickej terminológii pri spracovávaní iného anglického textu. Problematika je veľmi široká a zasahuje do rôznych, nielen geologických disciplín. Preto tieto texty ani zďaleka neprinášajú úplný prehľad, o problémoch, alebo výber najnovších poznatkov, pretože to ani nie je cieľom bakalárskeho štúdia. V každom prípade, text chcel ukázať, že pri tvorbe kaustobiolitov sa uplatňovali zložité procesy, ktorých zjednodušenie má (musí mať) svoju hranicu, ktorú nemôžeme prekročiť, ak chcem hovoriť pravdu. Štúdiu geológie na univerzite má smerovať študentov k pravde a nadmerné zjednodušovanie tu nemá miesto.

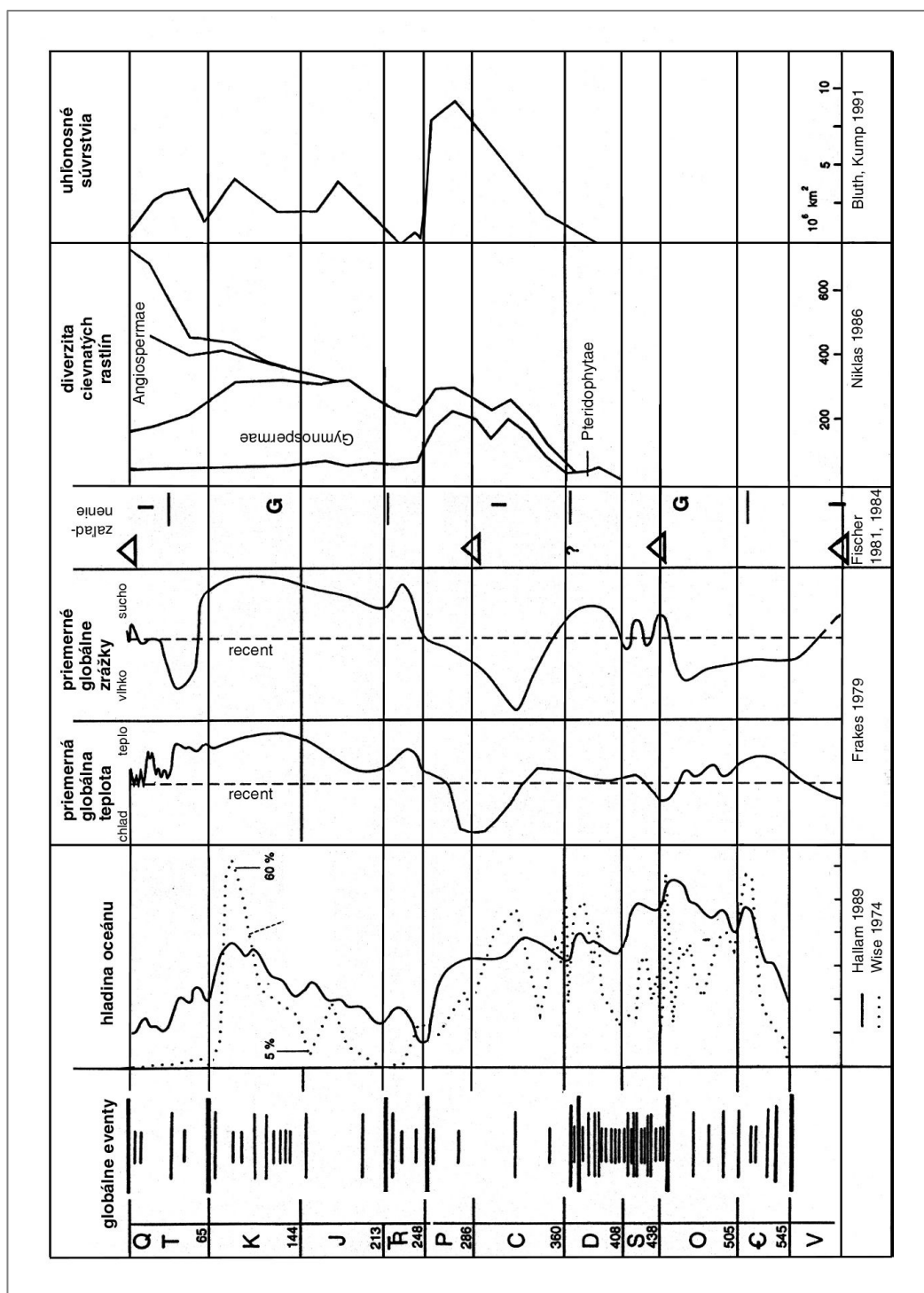
Text bude zverejnený v elektronickej forme a dostupný na CD nosiči. Predpokladám, že bude inovovaný, tak ako sa mení a dopĺňa naplň prednášok.

Marec 2009

# Prednáška 1. Uhlie a sedimentárne prostredie

## 1.1. Fosílna palivá v geologickom zázname

Uhlie a uhľovodíky sú neobnoviteľným zdrojom energie, ktoré sa vytvorili v geologickej minulosti, najmä posledných 500 mil. rokov (karbón, perm - uhlie, ropné bridlice – jura, krieda, obr. 1.). Ich tvorba musela súvisieť so špeciálnymi podmienkami produkcie a hromadenia organických látok v sedimente, ktoré sa nerozložili, ale „uskladnili“. Autochtónny charakter prevažnej väčšiny ložísk uhlia vedie k logickej hypotéze o priamej súvislosti medzi vývojom kontinentálnej vegetácie, klímy a tvorbu ložísk uhlia. Ďalej je známe, že ekonomicky významné akumulácie uhlia sa viažu na lakustrinné, fluviálne, deltové, morské pobrežné a lagunárno-bariérové sedimentárne súvrstvia (Kural 1994). Najväčšie ložiská uhlia sa viažu na cyklické kontinentálno-morské (paralické) sedimenty, ktoré sa vytvárali v (globálne) regresných podmienkach v predhlbniach v závere vývoja panví (postorogentické obdobia, záver varijského cyklu obr.1, McCabe 1991, Railsback 1995). Regresný režim, typický pre všetky uhoľné panvy, nielenže zväčšuje plochu kontinentov, ale vytvára vhodnejšie podmienky pre akumuláciu a zachovanie nahromadeného rastlinného materiálu v rašeliniskách. Krátkodobé transgresie (cykly nižšieho rádu, obr. 2) v generálne regresnom režime zaplavujú pobrežné plošiny a zabezpečujú prostredie pre rast vegetácie v rašeliniskách, ktoré nie sú vystavené intenzívnej erózii. Globálne zmeny hladiny oceánov predstavujú primárny faktor ovplyvňujúci tvorbu uhlia v geologickej minulosti, skôr ako (sekundárne) paleogeografické a klimatické zmeny (Railsback 1995). Okrem iného dobre vysvetľujú dokumentovaný výskyt uhoľných slojí v onlapových (transgresných) častiach cyklických sedimentov paralických paniev (Vail a kol. 1977), alebo skutočnosť, že priama korelácia tvorby uhoľných súvrství s paleogeografiou a klimatickými pásmi nie je vždy akceptovateľná (Lottes a Ziegler 1994). Tieto výsledky boli získané porovnávaním rýchlosti tvorby uhoľných súvrství a nielen ich priestorového rozdelenia (Railsback 1995, Ronov 1982). Tvorba materských hornín uhľovodíkov (čiernych bridlíc) je predmetom dlhodobého záujmu a výskumu, ale táto diskusia nie je stále ukončená, prinajmenšom v spojitosti s celkovou bilanciou uhlíka, t.j. s množstvom organického uhlíka uloženého v sedimentoch a jeho významu pre vývoj a priebeh rôznych procesov na Zemi (Berner 1995, Kural 1994, Tissot a Welte 1988). Rozklad organickej hmoty je hlavný proces, ktorý riadi chemické zloženie morskej vody a sedimentov. Je základom pre migráciu živín v oceáne a uskutočňuje sa niekoľkými cestami. Hoci základným mechanizmom migrácie uhlíka je oxidačný rozklad organických látok, v podmienkach vysokého nahromadenia organickej hmoty sa vo väčšej

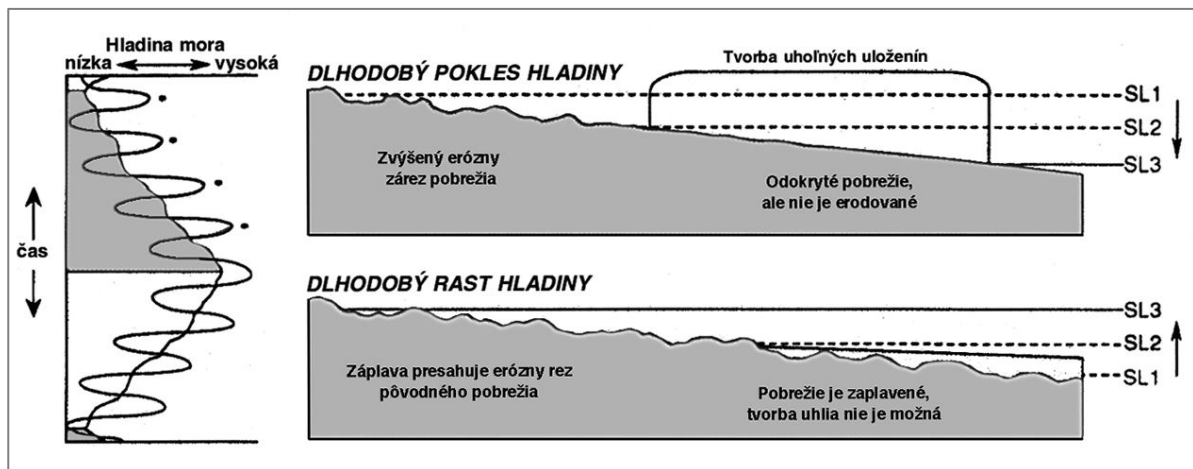


Obr. 1. V závislosti od množstva údajov je možné dokumentovať vzťahy medzi pohybom hladiny oceánu, teplotou a vlhkosťou klímy a tvorbou uhlia v geologickej histórii (Morrow et al.1995, upravené - Lintnerová 2001, 2005)

miere uplatňujú procesy prebiehajúce v anoxickom prostredí (Demaison a Moore 1980, Lee 1992, Pedersen a Calvert 1990, Schlünz a Schneider 2000 a iní). Tvorba čiernych bridlíc sa interpretuje ako výsledok anoxických oceánických eventov, rastu hladiny oceánov a klimatických zmien, často globálneho významu. Ich tvorba má vplyv na geochemický



uhlíkový cyklus, pretože anoxické sedimenty predstavujú miesta dlhodobého uskladnenia organického uhlíka, čo sa musí odraziť na zložení ostatných sedimentov a ich dlhodobých vlastnostiach.



Obr. 2. Schéma ilustruje vzťah medzi dlhodobými zmenami hladiny a rýchlosťou tvorby uhlia. Regresia odokryje ploché pobrežia a umožní rast rastlín a tvorbu rašelinísk. Globálna transgresia zaplavuje kontinentálny okraj a pobrežné ploché terasy vhodné na tvorbu uhlia sú pod vodou. Cyklostratigrafická krivka ukazuje vzťah medzi tvorbou uhlia (bodka, maximálna tvorba uhlia) a krátkodobými transgresívnymi cyklami (Railsback 1995, upravené Lintnerová 2001, 2005).

Ložiská ropy a uhlia sú najväčším nahromadením fosílného C v čistej podobe v zemskej kôre. Avšak, omnoho väčšie objemy (nekarbonátového) C sa nachádzajú v sedimentárnych horninách, osobitne v rôznych uhoľných/ropných bridliciach, ktoré sú považované za menej kvalitné, alebo potenciálne palivá, ktoré sa nedajú použiť priamo, tak ako uhlie, zemný plyn a ropa. Spaľovaním uhlia a ropy sa do prostredia - do atmosféry uvoľňuje fosílny uhlík a pravdepodobne narušuje stabilizovaný systém výmeny C v geologickom cykle C, ktorá sa postupne formoval v geologickom čase. Uvedený aspekt destabilizácie sa všeobecne uznáva, ale neustálu polemiku vyvolávajú odhady dôsledkov tohto procesu. Všeobecne sa považuje skôr za negatívny jav, ktorý ovplyvňuje klimatický a hydrologický stav na Zemi.

## 1.2. Definícia uhlia

Uhlie je nevratné fosílné palivo, ktoré sa vytvorilo sériou prírodných geologických procesov z rastlinných zvyškov, ktoré sa akumulovali s inými sedimentmi v plytkých, postupne klesajúcich sedimentačných panvách, v moriach alebo jazerách (Karayigit a Koksoy 1994, Lintnerová 2005).

Uhlie je vlastne horľavá hnedá alebo čierna sedimentárna hornina zložená z heterogénnych zložiek, ktoré majú rozdielne fyzikálne a chemické vlastnosti. Pozostáva z agregátov rôzneho zloženia, hlavne z organických látok, označovaných ako litotypy (vitrit, durit, klarit, fuzit) alebo mikrolitotypov (koncovka -init, skupiny macerálov vitinit, liptinit, inertinit) a z určitého

(skôr menšieho) množstva minerálnych látok, ktoré tvoria po spálení popol. Minerálne látky sú zastúpené hlavne horninovými minerálmi, takými ako kremeň, kalcit, dolomit, íly a Fe-sulfidy. Tretou zložkou uhlia je voda, ktorá sa však pri všeobecnej charakteristike uhlia obvykle neuvádza (pri analýzach uhlia – stav bez vody).

Fyzikálne, chemické a petrografické vlastnosti uhlia určujú jeho stupeň preuhoľnenia (typ, rang) a jeho kvalitu. Sú dané charakterom uhoľného litotypu alebo macerálu, ktorý je určený zložením pôvodných rastlín. Pravé alebo humitové uhlie (humit) je autochtónne a vytvorilo sa na mieste akumulácie rastlín v močiaroch, kde rástlo rašelinisko (mokrý les, bylinný močiar a pod.). Rašelina v močiaroch je predchodcom humitového uhlia a je to prvý člen radu, ktorá vyjadruje postupnú premenu rastlinnej hmoty na uhlie: rašelina - lignit - hnedé (subbituminózne) uhlie - čierne (bituminózne) uhlie - antracit.

### 1.3. Vznik uhlia

Môžeme vyčleniť niekoľko faktorov, ktoré zohrávali významnú úlohu pri vzniku uhlia respektíve v jednotlivých fázach tvorby uhlia. Tvorba rašeliny prebieha na povrchu zeme, vlastná tvorba uhlia sa deje v hĺbke, po prekrytí rašeliny hrubou (viac ako 1000 m ) vrstvou sedimentov a premena sa uskutočňuje počas dlhého geologického času. Uvedené dve fázy tvorby uhlia sú od seba časovo významne vzdialené. V uhlí sa zachovávajú informácie o rastlinnom materiáli a o prostredí, v ktorom sa rastliny tvorili a hromadili (paleoindikátor prostredia - klímy počas rastu rastlín) a tiež informácie o teplotnej histórii sedimentov (paleotermometer – podmienky v sedimente), ktoré uhlie obklopujú. Presné podmienky a ohraničenie premeny biomasy je možné dokumentovať v jednotlivých ložiskách na základe analýz vlastností uhlia.

Z analýz vyplynulo, že vznik uhlia je riadený, alebo ovplyvnený najmä:

- podmienkami sedimentácie (rýchlosťou sedimentácie a tektonickým vývojom panvy počas sedimentácie),
- geomorfologickými vlastnosťami okolia panvy,
- klimatickými podmienkami počas ukladania biomasy,
- charakterom a chemickým zložením uhoľtvorných rastlín (obecnejšie biomasy),
- podmienkami uhoľtvorného procesu v pochovanom sedimente,
- posedimentárnym tektonickým vývojom.

Prvé 4 faktory sa vzťahujú najmä k tvorbe rašeliny, alebo akumulácii organickej hmoty v sedimentárnej panve, posledné dva body sa týkajú najmä premeny rašeliny na uhlie, intenzity tejto premeny, ale tiež zachovania uhoľných slojov v ložiskách. Všetky uvedené faktory zohrávali nezameniteľnú úlohu pri vzniku uhlia a len optimálna súhra všetkých uvedených faktorov môže viesť k vzniku ložiskových akumulácií uhlia (Karayigit a Koksoy 1994, Lintnerová 2005).

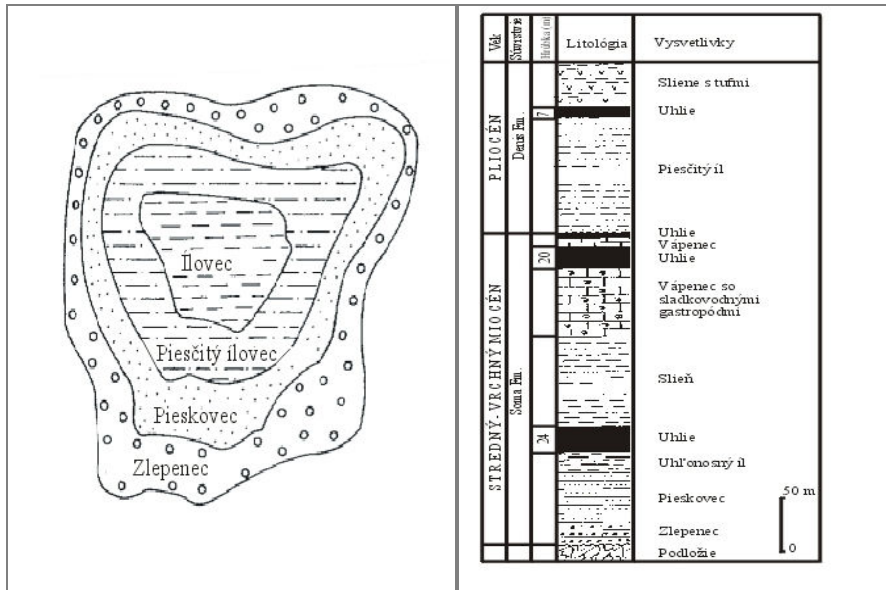
## 1.4. Uhlie a sedimentárne prostredie

Uhlie je sediment organického, prevažne suchozemského (kontinentálneho, rastlinného), pôvodu, ktorý sa tvoril v presne definovanom sedimentárnom prostredí. Najpriaznivejšie podmienky pre vývoj a rast uhľotvorných rastlín boli v močaristých prostrediach, ktoré sa vytvárali hlavne v rôznych plytkých panvách a depresiách pozdĺž morského pobrežia (paralické panvy), v deltách riek a v jazerách na kontinentoch. Existujúce uhoľné ložiská s produktívnou hrúbkou sedimentov niekoľko 100 m sa museli vytvárať v rozsiahlych sedimentárnych panvách, ktoré boli niekoľko stoviek km dlhé a široké. Vhodné podmienky pre tvorbu uhlia sa mohli vytvárať počas všetkých geologických období a uhoľné sedimenty môžu prechádzať horizontálne aj vertikálne do iných sedimentov. Odlíšenie a definovanie uhoľných sedimentov je možné na základe litologických vlastností, obsahu fosílií, sedimentárnych štruktúr a textúr a charakteru paleoprúdenia v panvách. Veľké, ekonomicky významné, akumulácie uhlia sa nachádzajú v lakustrinných, fluvialných, deltových a lagunárno-bariérových sedimentárnych súvrstviach (Korkmaz 1994).

### 1.4.1. Lakustrinné – jazerné sedimenty

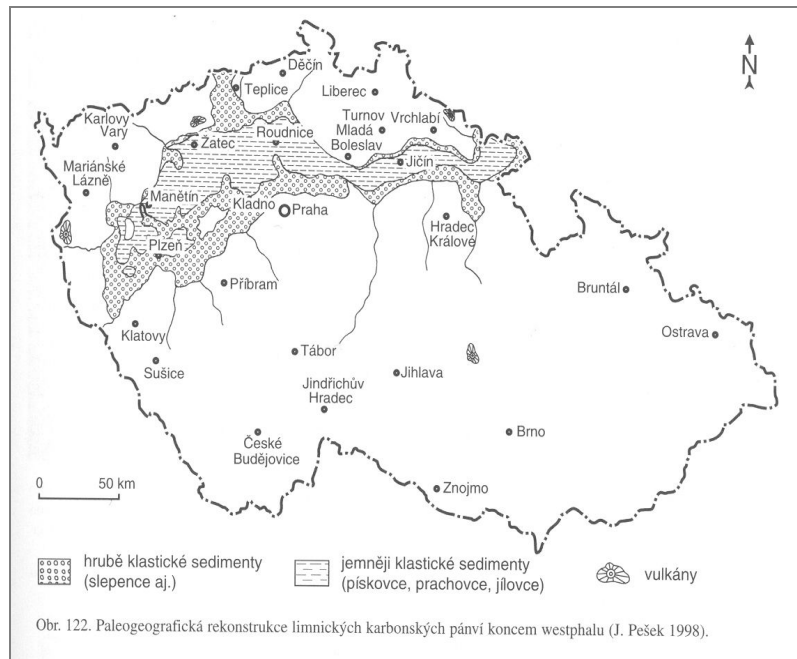
Jazerá na kontinentoch, alebo v intrakratonických podmienkach, obsahovali predovšetkým sladkú vodu. Najdôležitejšími faktormi jazernej sedimentácie je fluvialny režim, klimatické zmeny a tektonické pohyby. V závislosti od nich sa tvoria klastické, evaporitové a karbonátové sedimenty, pričom každý tento sediment môže prevládať, alebo sa môže nahradzovať iným. Rozsah a hrúbka jazerných sedimentov je menšia ako v morských panvách a vývoj jazerných sedimentov prebieha obvykle kratšiu dobu. Lakustrinné sedimenty neobsahujú morské fosílie, ale sladkovodné a brakitské. Je pre ne typická cyklická a varvitová sedimentácia. Sedimenty sa postupne menia a prechádzajú do fluvialných uloženín. Všetky jazerá sú postupne vyplnené – sedimentácia sa spája s regresiou (obr. 3a, b). Jazerné sedimenty tvoria obvykle nepravidelné vrstvy. Jazerá, kde sa v geologickej histórii tvorilo uhlie mali často omnoho väčšiu rozlohu a väčšiu hrúbku sedimentárnej výplň v porovnaní s recentnými jazernými sedimentmi (obr. 4). Napr. hrúbka jazerných sedimentov Uinta Basin (Utah, USA) dosahuje hrúbku 3000 m a sedimenty zaberajú plochu 23 tisíc km<sup>2</sup>. Okraje niektorých jazier sú ohraničené zlomami, ktoré veľmi priaznivo ovplyvňujú akumuláciu rašeliny na klesajúcom bloku. Obdobný mechanizmus viedol k tvorbe mohutného sloja terciérneho uhlia severočeskej panvy s hrúbkou až 60 m (Dopita et al., 1985).

Najvhodnejšie miesto pre ukladanie organickej hmoty a tvorbu rašeliny v lakustrinnom prostredí sú lakustrinné delty, močiare a marše okolo jazera, kde mohli rásť uhľotvorné rastliny. To znamená, že pri vyhľadávaní uhlia je potrebné lokalizovať pobrežné jazerné fácie (obr. 3), pretože hlbokovodné jazerné sedimenty nebudú obsahovať pravé (autochtónne), humitové uhlie. Aj najvýznamnejšie slovenské uhoľné ložiská (Handlová, Nováky) sa vytvorili v miocénnych jazerných sedimentoch (Dopita et al. 1985).



Obr.3a. Schéma zrnitosti distribúcie sedimentov v jazernom prostredí:

Obr. 3b. Lakustrinné súvrstvie s uhoľnými slojmi (Soma panva, Anatólia (Korkmaz 1994))



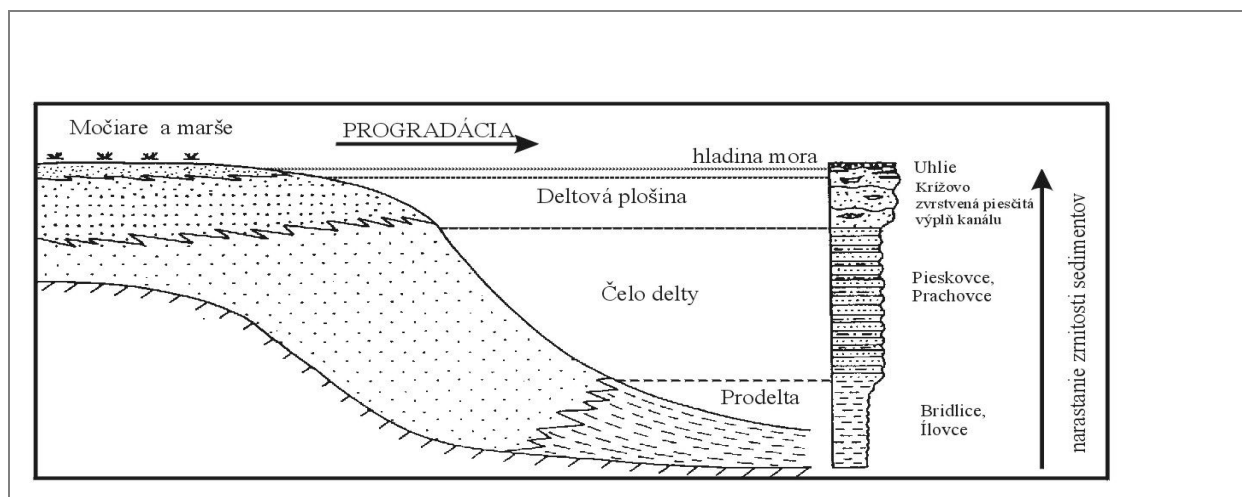
Obr. 4. Paleogeografická rekonštrukcia mladopaleozoických limnických sedimentov v oblasti západných Čiech, v rámci ktorých sa vytvorili veľmi významné ložiská čierneho uhlia. Mapa prevzatá z Chlupáč a kol. 2002, originál J. Pešek (1998).

#### 1.4.2. Deltové uloženy

Delty reprezentujú prostredie s veľmi veľkým transportom materiálu do jazier alebo do mora. Sedimenty sa akumulujú pozdĺž pobrežia a rozsah sedimentov delty závisí od množstva

sedimentov transportovaných z kontinentu, hĺbky mora a vplyvu vlnenia a prúdov. Kombináciou týchto faktorov sa môžu vytvoriť rôzne typy delt, napr. delty s prevládajúcim riečnym vplyvom, s prevládajúcim vplyvom prílivu, vlnenia a pod.

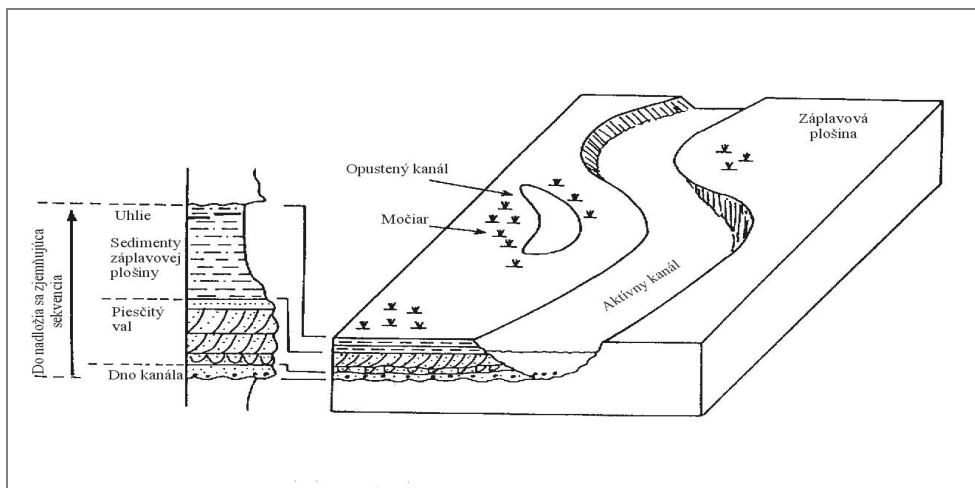
Delty sú tvorené prevažne klastickými sedimentmi, siltovými a ílovými, ktoré sú transportované riekami a ukladajú sa na dne mora začínajúc príbrežnou líniou (obr. 5). Na záplavovej (aluviálnej) plošine a ďalej smerom do mora dochádza k ich ďalšiemu zrnitostnému triedeniu. Na deltovej plošine sa tvoria močiare, ktoré sú prerezávané deltovými kanálmi (obr. 5). Pre delty sú typické mnohocyklové sedimenty so sladkovodnými cyklami. Môžu mať hrúbku niekoľko 100 m a pokrývajú plochy niekoľko tisíc km<sup>2</sup>. Najvhodnejšia pre akumuláciu rašeliny je aluviálna plošina, ale aj časti deltových sekvencií s dominantnou riečnou sedimentáciou. Znovu, aktívne zlomy, pozdĺž ktorých dochádza k poklesávaniu v deltových panvách alebo ich častí, môžu priaznivo ovplyvniť akumuláciu rastlinných zvyškov a tvorbu rašeliny.



Obr.5. Schéma sedimentácie na okraji mora s typickým rozdelením sedimentov v profile (Korkmaz 1994, upravené Lintnerová 2005).

### 1.4.3. Riečne – fluviálne uloženiny

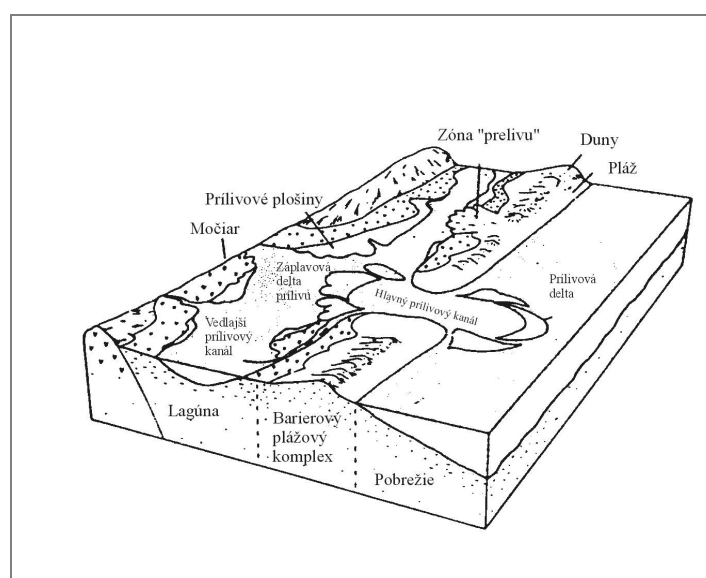
Fluviálne sedimenty sa tvoria v meandrujúcich riekach a v miestach odumierajúcich a oddeľovaných ramien rieky. Je to typické pre rieky ktoré pretekajú územím s nízkym reliéfom terénu. Jedna strana rieky je silne erodovaná a druhá je postupne zanášaná vytvoreným materiálom, pričom sa postupne mení aj samotný tok rieky. Dajú sa rozlíšiť 4 základné typy sedimentov meandrujúcich riek (obr. 6). Sú to sedimenty dna (1), ktoré tvorí hrubý, slabo vytriedený materiál, nánosy piesku – pieskové bary, (2) sedimenty záplavových plošín, tvorené jemnozrnným sedimentom uložených zo suspenzií, (3) sedimenty opustených (mŕtvych) kanálov (ox-bow-lake), (4) sedimenty v miestach, kde sa vytvárajú jazerá, vhodné pre tvorbu rašeliny a neskôr uhoľných telies (šošoviek). Hrúbka fluviálnych sedimentov môže byť aj niekoľko sto metrov veľká a sedimenty môžu pokrývať plochu až niekoľko tisíc km<sup>2</sup>. Akumulácie rašeliny sa môžu tvoriť v záplavových plošinách a v opustených korytách riek.



Obr. 6. Fluviálne prostredie a miesta najčastejšieho vzniku močiarov (Korkmaz 1994, upravené Lintnerová 2005).

#### 1.4.4. Klastické sedimenty pobrežnej línie

Erodovaný materiál transportovaný do mora je prepracovaný a redistribuovaný silnými prúdmi a prílivom a tvorí lineárne uložené klastické sedimenty. Sú to sedimenty aluviálnych a prílivových plošín, lagún, bariérových ostrovov a pobrežia (obr. 6). Veľmi významné sú aj deltové sedimenty, ktoré boli už opísané osobitne. Tieto sedimenty, ich vznik a akumulácia, sú riadené jednak prínosom sedimentov z kontinentov a jednak vplyvom pohybov hladiny mora. Schéma s cyklostratigrafickou krivkou ilustruje vzťah medzi zmenami hladiny (dlhodobými a krátkodobými) a rýchlosťou tvorby uhlia (obr. 2). Krátkodobé transgresie zaplavujú kontinentálny okraj a pobrežné ploché terasy vhodné na tvorbu uhlia sú pod vodou (bodka, maximálna tvorba uhlia). Ústup mora je sprevádzaný prínosom klastického



Obr. 7. Potenciálne močiarne prostredie v pobrežnej línii (Korkmaz 1994)

hruborzejšieho materiálu riekami (ale aj eróziou dna), vetrom, vulkanickou činnosťou a pod. Vývoj tvorby cyklického sedimentu paralicých paniev je čitateľný zo zloženia cyklu, vrátane dĺžky trvania sedimentácie celého, alebo časti cyklu. Zo sedimentárneho záznamu môžeme rozlíšiť jednotlivé alebo prevládajúce faciálne pobrežného prostredia (obr. 5, 7). Vo veľkých uhoľných panvách sa nachádzajú nad sebou desiatky uhoľných slojov a pokrývajú veľké územie.

#### **1.4.4.1. Lagúny**

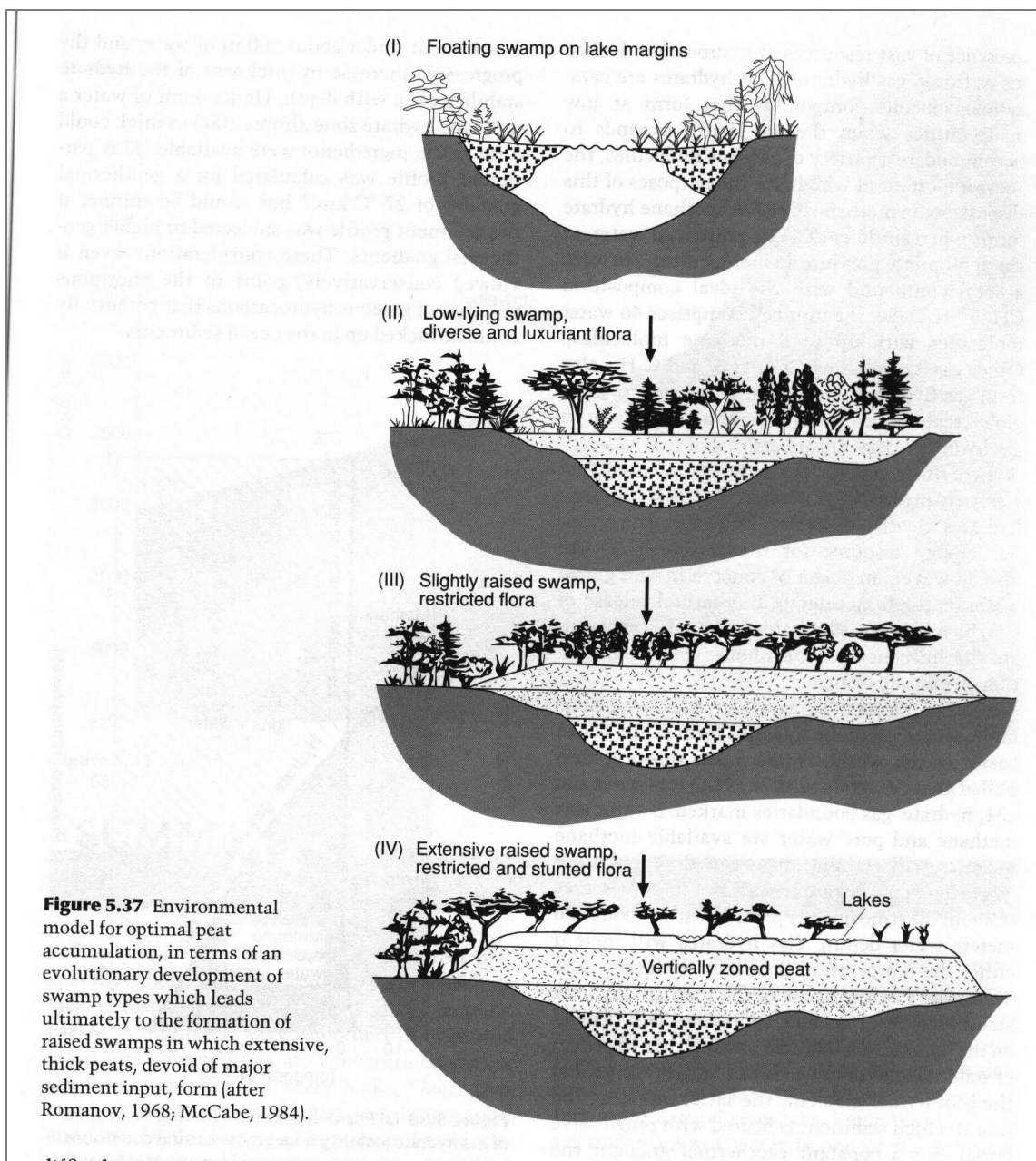
Lagúna reprezentuje plytké sedimentárne prostredie viac menej izolované od mora. Voda lagúny je pôvodne slaná a stúpanie salinity vody závisí od množstva vody, ktoré do lagúny pritečie z mora a rýchlosti evaporizácie. Fauna sa mení podľa salinity vody. Sedimenty tvoria silt, íl a vápnitý kal, uhlie, evapority a v aridnom prostredí sa tam môžu tvoriť aj dolomity. Okrem morských fosílií sa v sedimentoch lagún môžu nachádzať aj brakitské a sladkovodné fosílie. Slabo vytriedené sedimenty sú laminované a bioturbované.

#### **1.4.4.2. Bariérové ostrovy**

Bariérové ostrovy sú lineárne štruktúry medzi lagúnami a pobrežím a sú dlhé niekoľko sto kilometrov. Sú tvorené pieskami, menej jemnozrnným materiálom. Sedimenty bariérových ostrovom zrnitostne prográdujú smerom do mora, alebo smerom k pobrežiu v závislosti od toho či sa vytvárali počas transgresívneho, alebo počas regresívneho obdobia (obr. 2, 7). V transgresívnom režime sú plytkovodnejšie sedimenty (sedimenty lagúny s močiarimi a uhlím) v rámci sedimentačného cyklu na začiatku cyklu (na báze) a relatívne hlbokovodnejšie sedimenty hore (pobrežné – aluviálna plošina s kanálmi). V regresívnom režime je to naopak - v rámci jedného cyklu hlbokovodnejšie sedimenty (pobrežné) striedajú plytkovodnejšie plážové (backshore, duny). Výplne kanálov sú často tvorené prílivovými sedimentmi, t. j. sú dvojsmerne usporiadané (triedené, usmernené podľa prílivu – odlivu). Močiare potrebné pre akumuláciu rašeliny sa vytvárajú pozdĺž lagún a na ostrovoch smerom k pobrežiu.

### **1.5 Záver k sedimentárnym prostrediam**

Tvorba uhlia je výsledkom akumulácie organickej hmoty a jej transformácie vo vhodných prostrediach – močiaroch, rašeliniskách - na rašelinu. Potvrdili to výsledky výskumy a hlavne ťažba uhlia z ložísk rôzneho veku (od silúru až po recent) z celého sveta. Detailné opísanie a poznanie prastarých sedimentačných prostredí je základ pre identifikáciu prostredí vhodných pre akumuláciu uhlia. Tvorba rašelinísk a biologická akumulácia organickej hmoty je len prvou podmienkou pre budúci vznik uhlia po prekrytí rašeliny sedimentmi. Pre opísané sedimentárne prostredia je charakteristické, že sa môžu nachádzať tesne vedľa seba, alebo s



Obr. 8. Podmienky tvorby rašeliny a zmeny podmienok (Robb 2005)

postupne nahradzovať ako v jazerných, tak aj morských panvách (fluviálne sedimenty v deltách a jazerách, deltové sedimenty na pobrežnej línii a pod.). Tieto prostredia sú základom pre vytvorenie pravého uhlia, vzniknutého na mieste rastu rastlínstva a tvorby rašeliniska – autochtónneho uhlia. Rastlinný materiál môže byť aj transportovaný, a to na rôznu vzdialenosť a môže z neho vnikať alochtóne uhlie. Zloženie a štruktúra rašeliny sa postupne mení, tak ako sa menia podmienky a rašelina získava rôzne usporiadanie, čo môžeme je vyjadrené v nasledujúcej schéme pre jazerné prostredia (obr. 8).





Obr. 9. Rašelinisko v Estónsku. Staré, penepnenizovaný karbricko-ordovický terén, súvrstvia nachádzajúce sa pri povrchu a sú pokryté často len kvartérnymi sedimentmi a rašelinou. Terén je úplne plochý, depresie sú vyplnené vodou, pospájané miestami kanálmi.

Najvýznamnejšie náleziská rašeliny v Európe v súčasnosti sú v pobaltských krajinách, v Škandinávii a na Britských ostrovoch (Írsko). Rašelinu najviac ťažia pobaltské krajiny, Estónsko (obr. 9), Litva a Lotyšsko. Napriek veľkej ťažbe, krajiny sú zapojené do ochrany rašelinísk a ťažba je regulovaná s cieľom udržať živé rašeliniská a obnovovať vyťažené plochy. Na Slovensku sa rašeliniská nachádzajú v nížinách (podunajská, východoslovenská - slatiny), ale aj vo vyšších polohách (vrchoviská, Slávik a kol. 1967). Prírodná rašelina sa u nás neťaží je chránené všeobecným, alebo špecializovanými zákonmi (ochrana mokradí, biotopov, Natura 2000 a pod.) o ochrane životného prostredia.

## Prednáška 2. Faktory riadiace vznik uhlia

### 2.1. Uhl'otvorné rastliny

Na základe analýzy rastlinných zvyškov v uhlí môžeme povedať, že uhlie sa vyskytuje v sedimentoch všetkých geologických období, najmä od karbónu a permu (uhlíe týchto dvoch období sa ťaží vo veľkom rozsahu a zabezpečuje prevažnú časť svetovej produkcie) až po mezozoikum a terciér (obr. 10, 11). Karbónske uhlíe sa tvorilo premenou nižších (riasy, huby) a vyšších - cievnatých (machov, prasličkovitých, nahosemených) rastlín. Práve ložiská uhlia jasne ukázali, že prasličky a prasličkovité rastliny mali mohutný vzrast (obr. 10, 11). Napríklad rastliny rodu *Calamites*, *Cordaites*, *Lepidodendrons* a *Silingarias* dosahovali výšku viac ako 30 m. Ekonomicky významné uhoľné ložiská sa nachádzajú tiež v sedimentoch relatívne mladého veku. Sú to uhlia, ktoré sú spojené s rozvojom nahosemenných (gymnospermých) a krytosemenných (angiospermých) rastlín, ktorý nastal od konca permu a úspešne pokračoval počas mezozoika a terciéru (obr.1) v rozmanitých prostrediach (Karayigit a Koksoy 1994, Dopita et al. 1985, Lintnerová 2005).

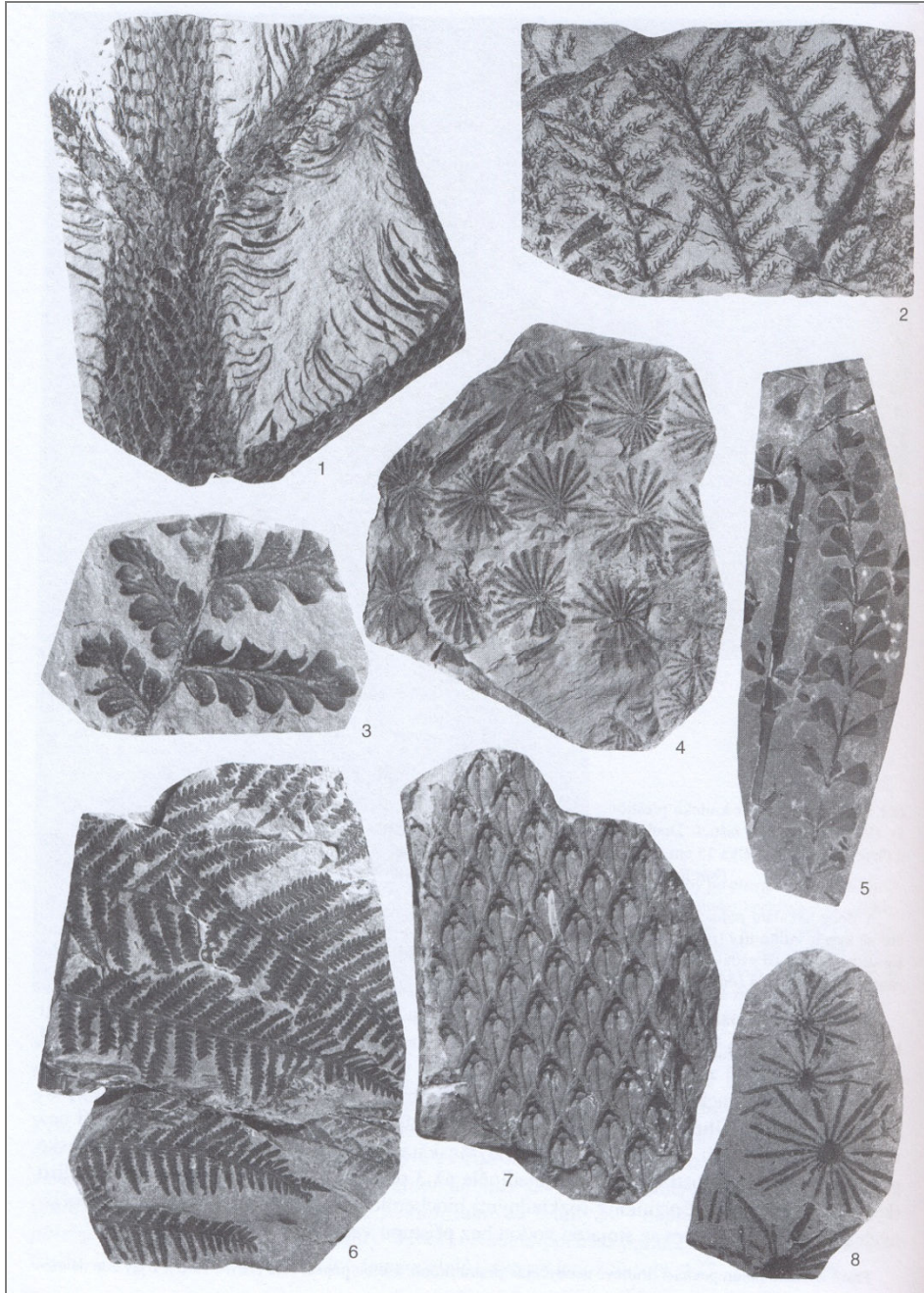
### 2.2. Chemické zloženie uhl'otvorných rastlín a rašeliny

Rastlinné zvyšky akumulované v močiaroch podliehajú chemickému rozkladu za účasti baktérii. Rastlinný materiál sa mení na rašelinu humifikačným procesom. Z chemického hľadiska ide najmä o znižovanie obsahu kyslíka v zlúčeninách a obohatenie o uhlík so zachovaním obsahu H a S, ako aj malého množstva N, pričom dochádza k rekonštrukcii štruktúry chemických zlúčenín pôvodných rastlín. Avšak, chemické zloženie rašeliny a uhlia sa líši v závislosti od typu rastlín a chemického zloženia rastlín, z ktorých vznikli.

Zelené rastliny spracovávajú živiny prostredníctvom fotosyntézy. Fotochemickou reakciou za účasti slnečného svetla viažu  $\text{CO}_2$  a vodu a tvoria uhl'ovodíky, hlavne jednoduché cukry - glukózu. Ako rastliny rastú, stovky a tisícky glukózových molekúl sa spája a tvorí polyméry - celulózu, chitín a škrob. Uhl'ovodíky sú najviac zastúpené v rastlinách, menej v živočíchoch. Okrem uhl'ovodíkov obsahujú lignín, proteíny, tuky, vosky a živice.

Rastliny tvoria obrovské množstvo rôznorodých organických látok s veľkými molekulami a komplikovanou štruktúrou. Najväčšie zastúpenie v rastlinách má celulóza a chitín (napr. v

hubách). Majú analogickú štruktúru, ktorá je tvorená bazálnymi glukózovými a glukoamínovými jednotkami. Drevo je zložené z celulózy (40 až 60 %) a lignínu. Lignín vytvára 3-rozmernú štruktúrnú kostru celulózových micel, ktorá vystužuje vlákna rastlín. Ligníny (lignín, tanín) majú aromatickú štruktúru a sú bežnou zložkou vyšších rastlín.



Obr.10. Fosílie rastlín v karbónskom uhlí (radnické a nýřanské vrstvy) stredočeských limnických pánví (rozsah jazera obr. 4). 1 - plavúň *Lepidodendron simile*, 2 - praslička *Asterophyllites grandis*, 3 - *Sphenopteris* sp., 4 - praslička *Annularia atellata*, 5 – praslička *Sphenophyllum emerginatum*, 6 - papraď *Pecopteris plumosa*, 7- kôra pavúňa *Lepidodendron*, 8 - listy prasličky *Annularia radiata*. Prevzaté z Chlupač a kol. ( 2002)

Proteíny majú vysoký obsah N a sú dôležité pre špecifické funkcie rastlín. Vosky a tuky (suberín, kutín, sporopolenín) majú významnú úlohu pri ochrane vlákien rastlín, ich kutikúl, stien spór a pod. Živice plnia tiež rôzne ochranné funkcie (napr. sú uložené v povrchových bunkách rastlín, suberín vo vnútorných vláknach a stenách buniek) a sú odolné voči rozkladu. Podiel jednotlivých látok v rastlinách rôzneho geologického veku sa mení, tak ako sa menila štruktúra, alebo stavba rastlinných tiel (napr. rozdielne zloženie kmeňov karbónskych prasličiek, plavúňov v porovnaní s terciérnymi stromami s vyvinutou kôrou, podobnou dnešným stromom, s rôznym zložením obalov semien a pod. (Karayigit a Koksoy 1994).

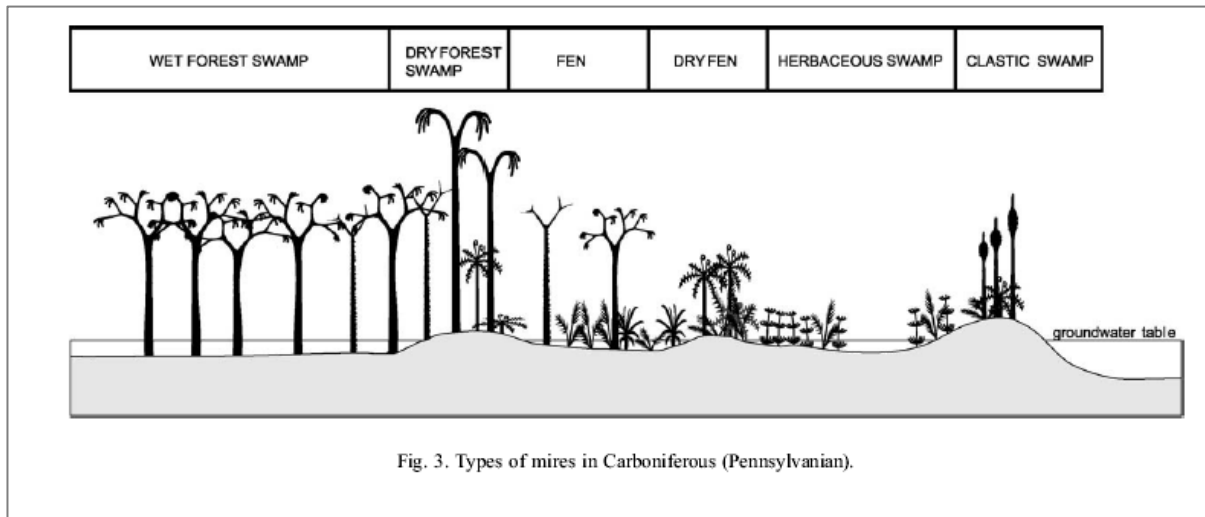


Fig. 3. Types of mires in Carboniferous (Pennsylvanian).

Obr.11. Ekosystémy karbónskych rašelinísk. Doložené ekosystémy (z ľava do prava): mokrý lesný, suchý lesný ekosystém, ekosystém papradí, suchomilných papradí, rastlinného močiaru, nahromadenie detritického/klastického rastlinného materiálu transportované do vodného prostredia, (Gmur a Kwiecinska 2002)

### 2.3. Klimatické podmienky

Klíma zohrávala dôležitú úlohu pri hromadení organického materiálu v sedimentárnych panvách v geologickej minulosti. Klíma je závislá od globálnych paleogeografických podmienok a reliéfu, ktorý sa formoval procesmi zvetrávania, transportom a sedimentáciou, pohybmi pobrežnej línie a tektonikou. Otváranie oceánov, pohyb kontinentálnych dosiek, putovanie pólů – tieto, ale celá rada sprevádzajúcich procesov sú ďalšie faktory, ktoré určovali klímu Zeme v geologickom čase. Rozšírenie oceánov (resp. rozmiestnenie kontinentov a prepojenie oceánov), veľmi pomalé zmeny teploty vzduchu v dôsledku zmien teploty vody a cirkulácia vody má veľký vplyv na klímu. Oceány udržiavajú klímu na Zemi v takom stave, aby mohli rásť rastliny a žiť zvieratá v biosfére, pretože riadia teplotu a vlhkosť vzduchu, množstvo zrážok, smer vetrov a prúdenie vody. Bez oceánov by nemohol existovať život na povrchu Zeme, pretože povrch Zeme by bol príliš horúci a suchý. Oceán je samozrejme hlavný zdroj zrážok.

Akumulácia veľkého množstva rašeliny vo veľkých, pomaly subsidujúcich sedimentárnych panvách okraja varijskej predhlbne dosiahla maximum vo vrchnom karbone v severnej hemisfére (Laurázia), a preto majú krajiny ako Anglicko, Francúzsko, Nemecko, Poľsko a Rusko veľké ložiská čierneho uhlia. Prevažovala mokrá a studená, alebo len relatívne teplá klíma, ktorá bola priaznivá pre rast uhl'otvorných rastlín vo vhodných - kontinentálnych prostrediach (obr. 1). Veľmi nízka, respektíve klesajúca hladina oceánov a zaľadnenie časti kontinentu viedla k diferenciacii prostredí vhodných pre vývoj uhl'otvorných močiarov. V gondwanskom super - kontinente takéto podmienky nastali až počas permu (Austrália, južná Afrika), rovnako ako pri „azijskom okraji“ varijskej predhlbne (ložiská Číny, Indie, východného Sibíru). V kontinentálnych panvách južnej Afriky sa uhoľná sedimentácia nachádza v nadloží glaciálnych sedimentov (Karayigit a Koksoy 1994).

Rašeliniská je možno nájsť vo všetkých prostrediach okrem púšte a zaľadnených oblastí, aj keď sa jednotlivé prostredia vyznačujú rôznou mierou tvorby a akumulácie rašeliny. Zvýšená teplota tropického pásma, ktorá napomáha rozkladu organických látok (pôdy chudobné na humus) sa eliminuje stúpajúcou nadmorskou výškou - vyššie polohy tropických oblastí majú predpoklady pre akumuláciu rašeliny, čo dokumentuje aj rozloženie recentných rašelinísk. Nížinné a horské rašeliny sa odlišujú nielen rastlinným zložením, ale aj chemickými a biochemickými vlastnosťami.

#### **2.4. Paleogeografické a tektonické podmienky pre akumuláciu organickej hmoty**

Vytvorenie prostredia, kde sa tvorila rašelina, z ktorej sa neskôr vytvorili uhoľné sloje si vyžadovala špeciálne – unikátne geologické prostredie (obr. 8, 9, 11). Predpokladom pre vytvorenie hrubých vrstiev rašeliny, okrem adekvátnej rastlinnej produkcie a akumulácie, sú nasledujúce podmienky.

1. Stabilizovaný rast hladiny podzemnej vody paralelne s tvorbou rašeliny.
2. Ochrana močiara pred trvalým zaplavením morom alebo sladkou vodou.
3. „Nízkoenergetický“ režim v panve, ktorý je možný na rovinách, napr. eróziou vyrovnaný reliéf s plytkými depresiami.

V stagnujúcich vodách rašeliniska sú rastliny chránené pred rozkladom a majú dost' vody na rast. V paralických panvách je rozsah rašelinísk riadený cyklickou osciláciou hladiny mora, ako bolo už uvedené v kapitole o sedimentačných prostrediach. Depresie a následne jazerá na kontinentoch sa vytvárajú v dôsledku vyrovnávania termických alebo tlakových rozdielov v kôre, najmä vyzdvihnutí horstiev. Poklesávanie okraja alebo časti panvy pozdĺž zlomu môže viesť k významnému nahromadeniu rašeliny v tejto časti panvy. Ak je subsidencia dna príliš rýchla začnú sa v panve/jazere usadzovať (limnické alebo morské) sedimenty - íly, sliene, vápence, ktoré močiar prekryjú. Ak je subsidencia príliš pomalá, na povrchu sa zakorení rastlinný materiál (suchý les) a organická hmota sa bude hromadiť iným spôsobom, čo sa prejaví v zmene kvality rašeliny vo vrstvách (obr.8). Ak sa k tomu pripojí pokles prítoku vody, alebo nastane aridizácia klímy, rašelina môže byť erodovaná. Plochý reliéf zabezpečuje obmedzený prínos fluvialných sedimentov, ktoré by mohli prerušiť tvorbu rašeliny. Naopak prínos materiálu v delte rieky môže viesť k zasypávaniu rašeliniska klastickými sedimentmi, čo bolo v uhoľných panvách mnohokrát dokumentované. Obdobne, vyzdvihnutie vulkánov

(neogény vulkanizmus u nás) môže prekryť rašelinu popolom, ale v dôsledku zvýšenia reliéfu v okolí (prínos materiálu), mikroklímy a iných faktorov môže porušiť optimálne podmienky pre rozvoj vegetácie. Zmeny v tektonickom vývoji ovplyvňujú aj nasledujúce fázy tvorby uhlia, vrátane preuhľňovania v podmienkach hlbokého pochovania. Tektonický vývoj v postsedimentárnom období vedie k deštrukcii, alebo premene už vytvorených uhoľných slojov (Karayigit a Koksoy 1994).

Takmer úplne plochý reliéf pobaltských krajín, ktorý sa formoval dlhodobou eróziou kambricko-ordovických terénov a plošný výskyt rašelinísk v súčasnosti názorne dokumentuje funkciu reliéfu a tektoniky a môže slúžiť ako príklad vzhl'adu uhoľných rašelinísk v minulosti (obr.8, 9).

## **2.5. Preuhľňovací proces**

Už od začiatku 20 storočia (White 1908) je známe, že je potrebné odlišovať dve štádiá tvorby uhlia - a to biochemické a geochemické. Biochemické štádium alebo tiež humifikačný proces predstavuje tvorbu rašeliny a procesy vo vrstvách rašeliny pri povrchu, ktoré sú ovplyvnené pôsobením mikroorganizmov a dochádza k premene pôvodne biogénnych organických látok na iné organické látky, ktoré sa v rastlinách pôvodne nenachádzali. Geochemické štádium reprezentuje termickú premenu (biochemicky zmenenej) rašeliny na uhlie.

### **2.5.1. Tvorba rašeliny**

Ako už bolo naznačené, pri tvorbe rašeliny sú dôležité mnohé faktory, najmä však :

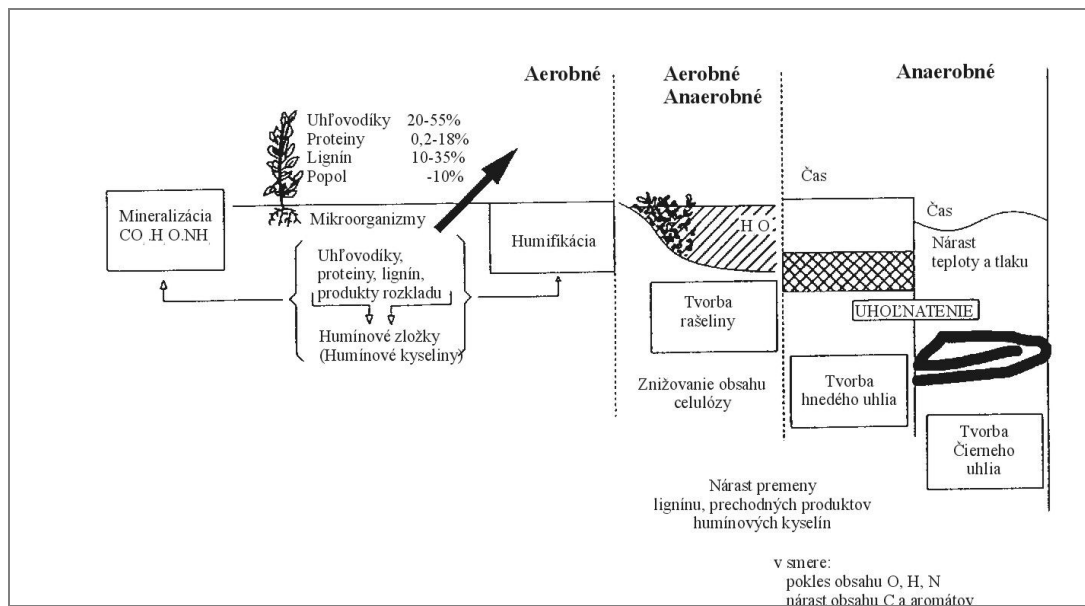
- autochtónne a allochtónne uloženia rastlinných zvyškov,
- rastlinné spoločenstvo, z ktorého sa rašelina tvorí,
- prostredie ukladania ( limnické, brakitské, morské – bohaté na Ca, sírany),
- prínos živín do rašeliniska a zloženie spoločenstva baktérií (eutrofné, oligotrofné),
- pH - kyslosť prostredia ovplyvňuje aktivitu baktérií,
- teplota rašeliniska,
- redox potenciál – anaeróbne a aeróbne prostredie.

Proces tvorby rašeliny je predovšetkým biochemický proces, pri ktorom prebieha hydrolýza, oxidácia a redukcia. Mnohozložková zmes rastlinného pôvodu je v procese rašelinotvorby obohatená o novú zložku, humínové kyseliny. Tvorba humínov a humínových kyselín sa prejaví ako tvorba hustého gélu, ktorý sa označuje v uhlí aj ako dopplerit (názov podľa pána Dopplera).

Hneď po odumretí rastlín sa rastlinný detrit akumuluje na zemi a dochádza k biochemickým procesom v oxidačných podmienkach. Akonáhle dôjde k prekrytiu zvyškov ďalšími rastlinami a stagnujúcou vodou, začnú prevládať redukčné podmienky. Skoro neutrálne pH sa mení na kyslé. Tieto chemické zmeny podporujú tvorbu rôznej populácie baktérií a húb. Mikrobiálna aktivita rapídne klesá s hĺbkou, ale nie je isté, či rozklad rastlinných vlákien je brzdený chemicky, alebo v dôsledku nedostatku výživných látok pre mikroorganizmy.

Počas rozkladu základné zložky - celulóza a lignín vo vode napučávajú, strácajú svoju bunkovú štruktúru a sú postupne rozkladané na molekulové agregáty (molekulová disperzia). Agregáty môžu tvoriť koloidy, alebo sa spájať s inými agregátmi, a až potom tvoriť koloidy a pod. Proces rozpúšťania koloidov sa nazýva peptizácia. Pevné látky sa menia na gél - prebieha gelifikácia.

Obsah vody, kyslosť a obsah rozpustených látok, to sú významné faktory pre aeróbnu a anaeróbnu cestu rozkladu organických látok. Rozsah aeróbnych procesov je ohraničený hladinou podzemnej vody. Pod jej hladinou prebiehajú anaeróbne procesy. Ako už bolo uvedené, najvýznamnejšou zmenou pri tvorbe rašeliny je vznik humínových kyselín, ktoré však nemôžu vznikáť zo všetkých organických látok. Celulóza a proteín, ktoré sú v rastlinách zastúpené primárne sa rozkladajú najrýchlejšie. Celulóza je hydrolyzovaná silnými minerálnymi kyselinami, alebo je rozkladaná baktériami, myko-baktériami alebo hubami. Huby sú aktívne hlavne v prostredí s pH nižšom ako 5,6 a baktérie nad pH 5,6. Pretože celulóza je chudobná na dusík, mikroorganizmy si musia dusík čerpať z aminokyselín a proteínov. Celulóza a polysacharidy sa rozkladajú na jednoduché sacharidy, ktoré sa rozpúšťajú vo vode a sú rozložené mikroorganizmami. Alkoholy a organické kyseliny sa tvoria ako medziprodukty. Konečným produktom rozkladu je CO<sub>2</sub> a voda a bunky mikroorganizmov. Len v špecifických podmienkach sa celulóza a polysacharidy menia na humínové kyseliny. Hlavný podiel humínových kyselín sa tvorí rozkladom lignínu. Lignín obsahuje aromatické zlúčeniny, je veľmi odolný a len niektoré mikroorganizmy ho dokážu



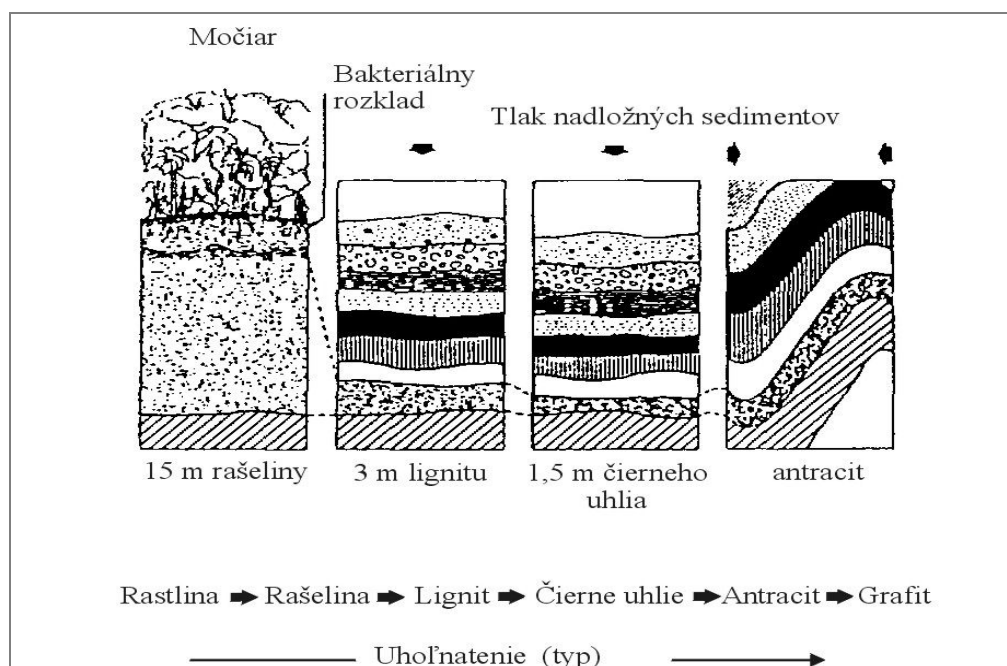
Obr.12. Schéma procesov a prostredí premeny rastlín na uhlie (Karayigit a Koksoy1994, upravené).

rozložiť. Baktérie sú dôležité pri konečnom štádiu rozkladu lignínu a iných aromatických zlúčenín. Maximálne množstvo aeróbnych baktérií, s maximálnou účinnosťou na rozklad organickej hmoty, je v hĺbke 20 – 40 cm od povrchu rašeliniska. Ojedinele sa našli aj vo väčšej hĺbke, maximálne v 9 m, a niektoré baktérie sa našli aj v hnedom uhlí. Veľké množstvo anaeróbnych baktérií je ešte v hĺbke cca 1,2 m. Rozklad základných zložiek rastlín v rašeline

nie je úplný, čo ukazujú nasledujúce údaje (obr. 12). Drevo obsahuje 45-65 % sacharidov a drevná rašelina len 26 %. Priemerný obsah celulózy v rašelini je 15-25 %. Obsah lignínu sa významne nemení (drevo 20-45 %, rašelina asi 23 %). Rastliny slatinnej rašeliny obsahujú 20-30 % celulózy a rašelina 0-6 %. V rašelini vrchovísk nie je rozklad taký rýchly a rozdiel v obsahu celulózy v rastlinách a v rašelini nie je taký veľký. Slatiny obsahujú veľa látok s dusíkom, majú skoro neutrálnu reakciu a tvoria sa pri vyššej teplote, preto je rozklad rýchlejší.

### 2.5.2. Premena rašeliny na uhlie – geochemické štádium

Biochemické procesy prebiehajú krátko po nahromadení rašeliny (rádovo roky až stovky rokov), geochemické v omnoho dlhšom - v geologickom čase (obr. 12). Geochemický proces je riadený najmä rastom teploty, chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami zachovaného a premeneného organického materiálu a prostredia (minerálov, vody, plynov a i. ). Pri premene



Obr. 13. Premena rašeliny na uhlie po prekrytí sedimentmi (Karayigit a Koksoy 1994, upravené Lintnerová 2005)

dochádza k zmenám tlaku v pochovávanom sedimente v dôsledku tlaku nadložia, ale aj v dôsledku premeny organickej hmoty, čo sa prejavuje uvoľňovaním vody a rôzneho množstva plynu. Pravé - humitové uhlie sa tvorí na mieste, kde rastliny rástli a hlavnou organickou zložkou uhlia je materiál pochádzajúci z humifikácie drevných vlákien. Uhlie z tohto prostredia je lesklé hnedé až čierne a obvykle zvrstvené. Sapropelové uhlie je makroskopicky nevrstvenaté a má matný vzhľad. Tvorí sa z relatívne jemnozrnného materiálu organického kalu alebo bahna, ktoré sa nahromadilo v pokojných, plytkých vodách bez kyslíka, napr. v jazerách, lagúnach a pod. Sapropel, alebo hnilokal sa tvorí hnitím vplyvom baktérií, húb a pod. Vzniká tu veľa plynov - dusíka, metánu, amoniaku a sírovodíka.



Všeobecne je sapropelové uhlie dosť vzácne, ale môže tvoriť polohu v humitovom uhlí. Uvoľnené plyny sa môžu hromadiť v sedimente, ale aj vo vlastnom uhlí. Napríklad ak je uhlie prekryté ílovým, nepriepustným súvrstvom, plyny nemôžu uniknúť tak rýchlo, ako v iných podmienkach. Mnoho autorov predpokladá, že statický tlak nemá významný vplyv na chemické procesy preuhoľnenia, ale môže meniť fyzikálnu štruktúru uhlia.

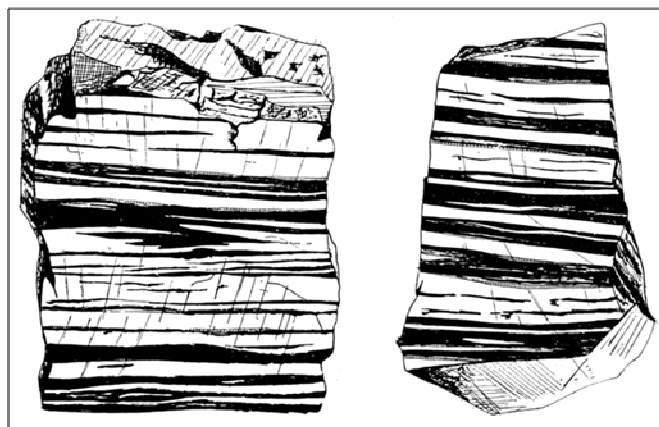
Indikátorom geochemickej premeny je teplota, ktorá sa odhaduje z premeny pôvodnej organickej hmoty (ako maximálna dosiahnutá teplota), najmä prostredníctvom petrografického (odraznosť vitrinitu,  $R_o$  v %) a geochemického výskumu uhlia. V mnohých uhoľných panvách vzrastá stupeň preuhoľnenia uhlia s hĺbkou a táto závislosť sa označuje ako Hiltovo pravidlo. Rýchlosť rastu teploty v panve je závislá na termickom režime v panve, ktorá sa vyjadruje ako geotermálny gradient, alebo tepelnou kapacitou /vodivosťou hornín (tab. 1). Na základe odraznosti vitrinitu organickej hmoty je možné odhadovať teplotu, a teda aj hĺbku panvy alebo hĺbku, v ktorej dochádzalo k tvorbe uhlia. Počas preuhoľňovania sa menia chemické, fyzikálne, technologické a petrografické vlastnosti uhlia. Napríklad dochádza k poklesu obsahu kyslíka a ďalších prvkov a k nárastu obsahu C (tab. 1). Obsah C vzrastá z 55% , čo je obsah v rašelini, na viac ako 92 % v antracite. Obsah H klesá z 10 % (rašelina) na menej ako 3 % (antracit) a obsah O z pôvodných 35% (rašelina) na konečné 2 %

Tab.1. Obsah prvkov v uhlí prepočítaný na 100% uhoľnú bázu (skratka dař, suché uhlie, bez popola). Bituminózne uhlie = hnedé a čierne uhlie spolu (Karayigit a Koksoy 1994, upravené)

Prvky	Rašelina	Lignit	Bituminózne uhlie	Antracit	Grafit
<b>C (%)</b>	55	70	80 – 90	92	100
<b>H (%)</b>	10	8 – 5	6 – 4	3	
<b>O (%)</b>	35	25	10 – 15	2	

v antracite. Dusík a síra sú prítomné len v nízkom percentuálnom obsahu a závislosť ich obsahu na stupni preuhoľnenia je menej zjavná a významná. Na charakteristiku stupňa preuhoľnenia sa môžu použiť aj pomery uvedených základných prvkov – napr. H/C pomer, alebo charakter C-väzby v uhlí: napríklad obsah aromaticky viazaného C sa mení z 0,5 % v lignite na 0,95 % v antracite.

V tabuľke (tab. 2) je sumarizovaný proces preuhoľnenia do troch stupňov podľa intenzity premeny. V porašelínovom vývoji alebo medzistupni došlo k stlačeniu a spevneniu rašeliny a rastlinný materiál bol humifikovaný, čo sa prejavilo gelifikáciou. Pri preuhoľnení v hnedouhoľnom stupni rastie výhrevnosť a obsah prchavých látok, ubúda obsah vody. Dochádza k uvoľňovaniu metánu. Miera gélovania vrcholí pri odraznosti vitrinitu  $R = 0.4\%$ . Hnedé uhlie sa označuje ako mäkké uhlie. V hnedom uhlí sa obvykle hodnotí obsah vody a výhrevnosť ako základné analytické parametre, v teréne sa sleduje lesk a páskovanie - prítomnosť litotypov (obr. 14). V hnedouhoľnom štádiu sa rozlišujú tri stupne preuhoľnenia. Podľa Dopita et al. (1985) sa fázy preuhoľnenia označujú predponami hemi/orto/meta, čo nie je v súlade s medzinárodnou klasifikáciou (Prednáška 4).



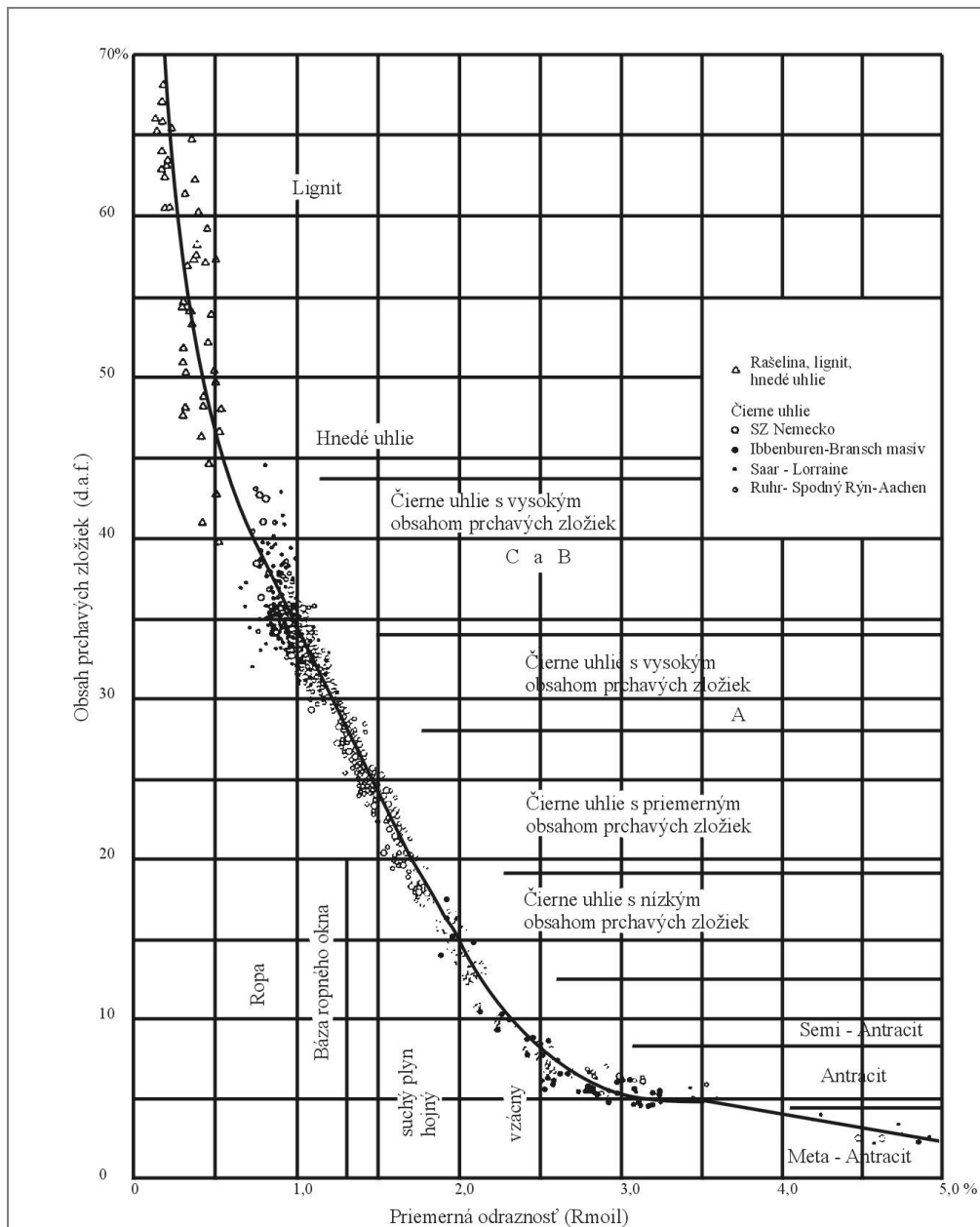
Obr.14. Páskované uhlie (Svoboda a Beneš, 1955)

Najnižšia fáza preuhoľnenia uhlia sa označuje lignit (lignitová fáza): je to uhlie, v ktorom sa nachádzajú zvyšky dreva a je zachovaná rastlinná štruktúra. Typické hnedé uhlie sa tvorí v ortofáze: vyššie preuhoľnenie sa prejavuje pásikmi s rozdielnym leskom. Pre hnedé uhlie v metafáze je typické, že má skoro čiernu farbu a rozdiely v páskovaní (v makro-meradle ) aj lesku postupne miznú. Čiernouhoľný stupeň sa znovu delí na tri fázy (tab. 2) na základe odraznosti vitrinitu a obsahu prchavých látok (obr.15). Hemifázu charakterizuje  $R_o$  cca 0.6% a množstvo prchavých látok na úrovni 43%, čo približne odpovedá hornej hranici „ropného

Tab. 2. Hlavné procesy pri premene organickej hmoty na uhlie: teplota a hĺbka pochovania je len orientačná (Lintnerová 2005)

Štádium	Proces	Odraznosť vitrinitu (%)	Stupeň preuhoľnenia	Fáza preuhoľnenia	Teplota (°C)	Približná hĺbka
<b>Biochemické</b>						
	vznik rašeliny		rašelina	rašelina subhumit		do 1 km
<b>Geochemické</b>						
Hnedouhoľné	preuhoľnenie	viac ako 0,3	lignit hnedé uhlie	hemifáza ortofáza metafáza	30 až 60	1 – 2 km
Čiernouhoľné		0,5 až 2,8	čierne uhlie	hemifáza ortofáza metafáza	60 až 180	2 – 6 km
Antracitové		2,8 až 6	antracit	antracit metantracit	180 až 300	6 – 10 km

okna“. U humitového typu uhlia je páskovanie ešte stále viditeľné. Humit s preuhoľnením v ortofáze je lesklejší, pretože pôvodne matné pásy sa stávajú lesklými. Odraznosť vitrinitu medzi orto a metafázou je asi 1,3% a obsah prchavých látok ( $V^{daf}$ ) klesá na 28-29 % (obr. 15). Metafáza v humitoch sa vyznačuje úplným splynutím páskovania. Spodná hranica metafázy



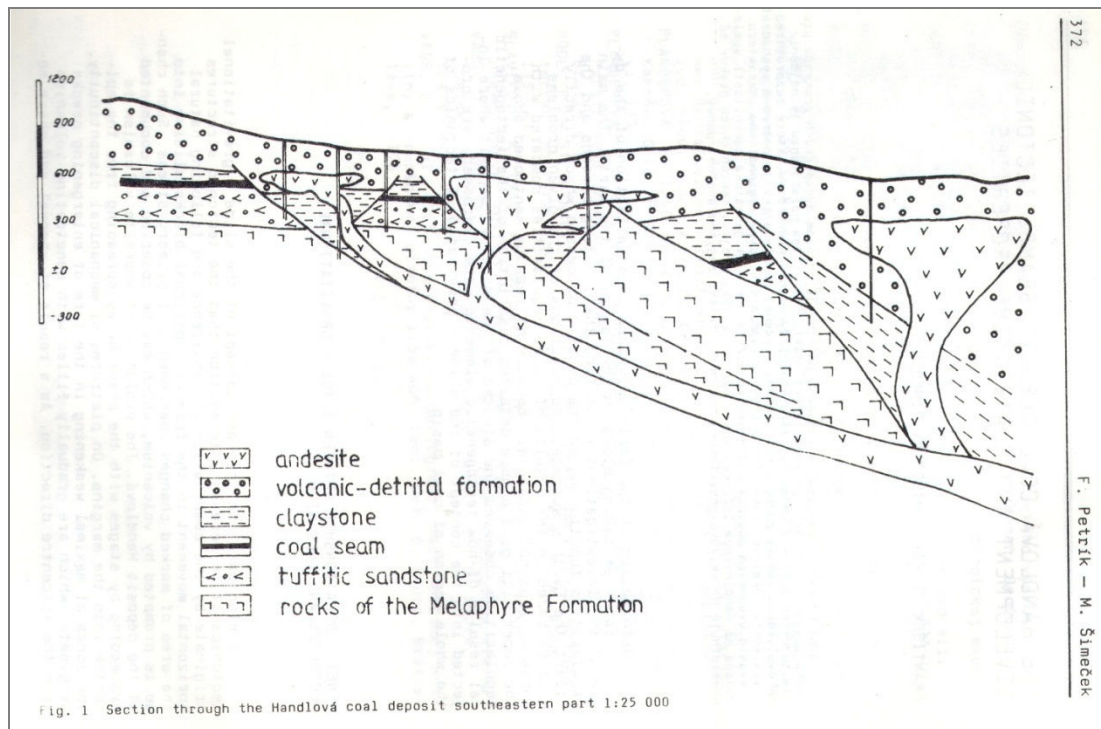
Obr. 15. Porovnanie vlastností uhlia na základe priemernej odraznosti vitrinitu ( $R_{moil}$ ) a obsahu prchavých fáz v suchej vzorke bez popola (d.a.f.) (Karayigit a Koksoy 1994, upravené).

odpovedá  $R_0$  1,6 %, s poklesom  $V^{daf}$  na úroveň 19-22%. Významne sa menia fyzikálne vlastnosti uhlia, pričom dochádza k vysokej produkcii metánu (1kg uhlia môže uvoľniť až 200 litrov metánu, táto úroveň premeny bola označená ako preuhoľňovací skok: Dopita et al. p1985). Rast preuhoľňovania v čiernouhoľňovom štádiu zväčšuje obsah C ( $C^{daf}$ ), výhrevnosti, lesku, odraznosti a poklesáva obsah vody, prchavých látok, H a produkcia metánu. Obsah prchavých látok klesá s hĺbkou (Hiltovo pravidlo : zmena  $V^{daf}$  na 100 m hĺbky sa označuje ako gradient poklesu prchavých látok  $-V^{daf}$ ). Čierne uhlie je tvrdé uhlie a je vhodné na výrobu koksu. Antracitové štádium sa delí na antracitovú a metaantracitovú fázu. Antracity sú

rovnomerne lesklé (homogénne, bez páskovania), obsah  $C^{daf}$  je nad 91%,  $R_o$  je 2,4 % a vyššie a plocha je výrazne anizotropná. Niektoré metaantracity sa otierajú o prsty, podobne ako grafity. Meta-antracit má odraznosť vitrinitu R nad 3,7 %.

### 2.5.3. Pôsobenie magmatitov na uhlie

Pôsobenie magmatických a vulkanických hornín (magmatitov) na uhlie je závislé na veľkosti telesa a vzdialenosti od neho. Veľké vyvreté teleso pod uhoľnými slojmi môže zvýšiť stupeň preuhoľnenia na veľkej ploche, a tým aj zlepšiť jeho preuhoľnenie - prirodzené zušľachtenie ložiska uhlia. Môže dochádzať k vzniku prírodných koksov, alebo až ložísk grafitu



Obr. 16: Prenikanie andezitových telies do uhoľného ložiska v Handlovej (Petřík a Šimečka, 1988)

z uhoľných slojov (Mexiko, Sibír). Nie je vylúčené, že v dôsledku tepelného pôsobenia magmatického telesa v hĺbke by sa mohla vydestilovať aj ropa z uhoľných slojov (Dopita et al., 1985).

Ak malé magmatické telesá preniknú cez uhoľné sloje, dochádza k tvorbe prírodných koksov na kontaktných plochách. Vytvárajú sa polohy hrubé desiatky centimetrov m až metrov. Na vonkajšej strane môže byť uhlie znehodnotené hydrotermálnou mineralizáciou, čím sa zvyšuje obsah cudzích prvkov alebo popola v uhlí (zóny niekoľko desiatok m hrubé). Prírodné koksy sú známe zo severočeského hnedouhoľného revíru, Handlovej a z ostravko-karvinského revíru.

## 2. 6. Zhrnutie

Uhl'otvorná biomasa, najmä časti odumretých rastlín, vrátane koreňových systémov sa plynule usadzujú na mieste svojho rastu v prostredí močiarov, lagún, jazier alebo delt, čiastočne sú aj presúvané alebo transportované tečúcou vodou do týchto prostredí. Množstvo prineseného materiálu je ovplyvnené geomorfologickými, klimatickými a inými faktormi. Pre vytvorenie hrubej vrstvy rašeliny, nevyhnutnej podmienky pre vznik uhlia, je potrebný dlhodobý rast rašelinísk, teda hromadenie rastlinnej biomasy na mieste. Vo vodnom prostredí sa redukuje chemický rozklad biologického materiálu a rozklad biomasy je ovplyvňovaný najmä bakteriálnou činnosťou (biochemické štádium). Tento proces sa volá humifikácia, alebo humifikačné štádium tvorby uhlia. Ak je rašelina pochovaná pod hrubé vrstvy sedimentu, čo sa uskutočňuje počas dlhého (geologického) sedimentačného obdobia, v pôsobí na rašelinu vyššia teplota a tlak. Dochádza k progresívnej premene rašeliny na uhlie, a tento proces označujeme ako preuhoľňovanie alebo geochemické štádium tvorby uhlia. Teplota je hlavný činiteľ premeny, ktorá mení rašelinu na uhlie resp. postupne na lignit, hnedé (subbituminózne, mäkké) uhlie, čierne (bituminózne, tvrdé) uhlie a antracit. Pri veľmi vysokej teplote (magmatity) môže vznikáť z organických látok materiál podobný grafitu. Počas preuhoľňovania sa menia fyzikálne, chemické, petrografické a mechanické vlastnosti uhlia. Tieto zmeny sa dajú sledovať pomocou výsledkov chemickej analýzy uhlia, napríklad percentuálneho obsahu C, H, N a S, zmeny fyzikálnych vlastností ako farba, lesk, tvrdosť, hustota, pórovitosť, alebo vlastností mikrolitotypov, najmä odraznosti vitrinitu ( $R_o$ ), ale aj iných vlastností.

## Prednáška 3. Petrografia uhlia

Petrografické vlastnosti uhlia ako sedimentárnej horniny definujeme na základe makroskopického a mikroskopického štúdia. Uhlie je zmes látok, pričom dve hlavné pevné zložky - uhoľná (horľava) a minerálna sa dajú dobre študovať petrografickými metódami. Premenená rastlinná lignitovo-celulózoová hmota sa postupne stávala tmavšia a hustejšia, a preto je potrebné jej zložky študovať v mikroskope v odrazenom svetle. Na štúdium uhlia sa používajú výbrusy hrubé 10 až 12 mikrometrov, ale na štúdium antracitu hrubé len 1 mikrometer.

Makroskopicky pozorovateľné zložky uhlia označujeme ako litotypy. Sú tvorené obvykle viac-menej paralelne usporiadanou uhoľnou hmotou – uhlie má obvykle páskovanú textúru. Macerál je mikroskopicky odlišiteľná zložka uhlia, označuje sa tiež ako mikrolitotyp. Macerály sú najmenšie častice odlišiteľné v mikroskope, a tak sa môžu považovať za analógiu minerálov v hornine. Klasifikácia macerálov bola rozpracovaná už v 30-tich rokoch dvadsiateho storočia (Stopes-Heerlen systém, Alpern 1980, Ward 1984 in Toprak 1994 Svoboda a Beneš 1954). V súčasnosti sa používa terminológia uvádzaná v „International Committee for Coal Petrology“ (ICCP) Handbook z roku 1971.

### 3.1. Makroskopické zložky – litotypy

Zjednodušená schéma znázorňuje (obr. 16) spojitosť medzi typom rastlinstva (fácia – suchý les až akvatické prostredie) a typom rašeliny a zastúpenie litotypov a mikrolitotypov v humitovom a sapropelovom uhlí. Sapropelové uhlie môžeme označiť ako sapropelit (pelit/prachovec) - sediment obsahujúci pôvodne sapropel – hnilokal. Sapropelit ale nemusí byť nevyhnutne uhlie, pretože môže obsahovať menej horľavej zložky ako by uhlie malo mať. Možno použiť názov sapropelitové uhlie, čo jednoznačne hovorí, že obsahuje viac ako 50 % sapropelovej zložky. Takže obidva pomenovania, sapropelové uhlie a sapropelitové uhlie sú vhodné. V texte používame sapropelové uhlie.

Podľa typu rastlinných zvyškov, ktoré sú prítomné v rašeline, môžeme rašelinu pomenovať – drevitá, bylinná a pod. Aj pri veľmi podrobnom štúdiu rašeliny, nenájdeme nič iné, len rastlinné zvyšky. Predpokladá sa, že už pri tvorbe rašeliny vytvorí základ litotypu alebo mikrolitotypu uhlia. V uhlí sa dajú ľahko rozlíšiť pásy, ktoré sa líšia svojim vzhľadom. ale aj hrúbkou. Tieto viditeľné pásy sú litotypy uhlia. Líšia sa farbou (svetlejšie, tmavšie), leskom (lesklé a matné), ohraničením (ostré, pozvoľné), tvrdosťou (tvrdé, mäkké) kompaktnosťou (pevné, rozpadavé), alebo homogénnosťou (porézne, bunkovité) a pod. V lignite a v hnedom uhlí, alebo v menej preuhoľnenom uhlí, odlišujeme základnú xylitickú a detritickú zložky,

ktoré informujú o množstve alebo pomere drevnej a rastlinnej organickej hmoty, a tak aj vlastnostiach prostredia, kde sa organická hmota hromadila (Dopita et al 1985).

	Suchý les	Mokrý les	Močiar	Voľná hladina
Vodný pokryv	Žiadny	Oscilujúci	Obvykle vždy	Úplný
Kyslosť	Vysoká	Stredná	Nízka	Nízka
Atmosferický O <sub>2</sub>	Pritomný	Čiastočne prítomný	Nepřítomný	Nepřítomný
Typ reakcie	Oxidácia	Oxidácia aj redukcia	Hlavne redukčné	Redukčné
Organická aktivita	Huby, hmyz, baktérie	Pleisne a baktérie	Anaeróbne baktérie	Anaeróbne baktérie
Rozklad	Prerastanie	Rašelinotvorba	Rašelinotvorba	Hnitie
Typ rašeliny	Humitová	Drevitá a humitová	Vlaknitá až zemitá	Organický kal
Mikrolitotypy	Fusinit až durinit	Vitrinit až trimacerit	Durinit, inertodetrinit	Liptinit, trimacerit
Litotypy	Fusit až durit	Vitrit až klarit	Klaro-durit, durit	Kenel, boghed
Typ uhlia		Humitové		Sapropelové

Obr. 16. Schéma premeny rašeliny na uhlie: vlastnosti východiskových rastlín a podmienky rastu (fácie – suchý les až „akvatické“ prostredie) sa zakódujú do vzniknutej rašeliny a do určitej miery aj v uhli, a to v type a množstve litotypov, resp. mikrolitotypov Poznámka: okrem označenia sapropelové uhlie možno použiť sapropelitové uhlie (upravené podľa Karayigit a Koksoy 1994, upravené Lintnerová 2005).

V silnejšie premenených, bituminózných uhliach sa litotypy (pásky, laminky) označujú ako vitrit, klarit, durit a fusit a často majú len milimetrovú hrúbku (Toprak 1994, obr.16).

Vitrit: tvorí pásky alebo šošovky, často ostro ohraničené, mm až cm hrubé a má typický diamantový až sklovitý vzhľad. Makroskopicky je bez štruktúry a homogénny, občas sa dá sledovať konchoidálny lom na makroskopickej vzorke. Môže, ale nemusí mať zachovanú drevnú štruktúru.

Klarit: svetlé uhlie, alebo pásiky uhlia s hodvábnym leskom, menej homogénne ako vitrit. Láma sa podľa plochy vrstvy. Nie vždy sa považuje sa samostatný litotyp.

Durit : Tvrdé, kompaktné a matné uhlie. Makroskopicky bez štruktúry, sivé až matné čierne, tvorí tenké aj hrubé nepravidelné pásy s nepravidelným lomom. Mikroskopicky je tvorený hlavne opaknými jemnozrnnými granulami a prevažne liptinitovými macerálmi.

Fuzit: Pórovitý až bunkovitý, matný, krehký, vláknitý materiál, označovaný tiež ako „matečné“ uhlie (pripomína drevné uhlie). Veľmi ľahko sa drví na prach. Je sivočierny so striebřistým leskom. Póry môžu byť prázdne, alebo vyplnené napr. pyritom, sadrovcom, kalcitom, ílom alebo iným materiálom.

### 3.2. Mikroskopické štúdium - mikrolitotypy

Uhlie je potrebné spevniť živicom, aby sa dalo nabrúsiť a vyleštiť. Podrobnejšie návody na prípravu vzoriek/výbrusov môžeme nájsť v prácach P. Dvořáka „Ložiská kaustobiolitov. Uhelná petrografia. Praktika“ J.V. Slobodu a K. Beneša „Petrografie uhlí“, alebo S. Topraka „Coal Petrography“ a inde. Na mikroskopické štúdium uhlia sa okrem štúdia vo viditeľnom svetle používa aj štúdium v UV (modrom) svetle, pretože menej preuhoľnené uhlie (organická hmota) má fluorescenčné vlastnosti.

#### 3.2.1. Mikrolitotypy - macerály

Macerál nie je kryštalický, ale má rôzne chemické a fyzikálne vlastnosti. V mikroskope sa odlišujú na základe takých vlastností ako je farba, lesk alebo odraz svetla (odraznosť), morfológia, veľkosť zŕn a pevnosť. Názvy mikroskopických zložiek majú koncovku - inít a podľa „ICCP Handbook“ (1971) rozlišujeme tri skupiny macerálov: vitrinit (huminit v lignitoch), liptinit (starý názov exinit) a inertinit. V uhlí rovnakého preuhoľnenia vitrinit (alebo huminit) obsahuje obvykle relatívne vyšší obsah kyslíka, liptinit viacej H a inertinit viacej C. Liptinit obsahuje relatívne veľký podiel prchavých zložiek - uhl'ovodíkov.

Tab.3. Macerály skupiny vitinitu v uhlí (upravené podľa Toprak, 1994, Lintnerová 2005)

Macerálová skupina	Macerál	Sub - macerál	Zdroj	Vlastnosti skupiny
VITRINIT	telinit	telinit 1 telinit 2	drevné vlákna listy, kôra	v odrazenom svetle stredne sivé
	kolinit	telokolinit gelokolinit desmokolinit korpokolinit	humínové gély	bohaté na kyslík, obsah C, H a stredný obsah prchavých látok chemicky reaktívne macerály
	vitrodetrinit		degradované fragmenty	

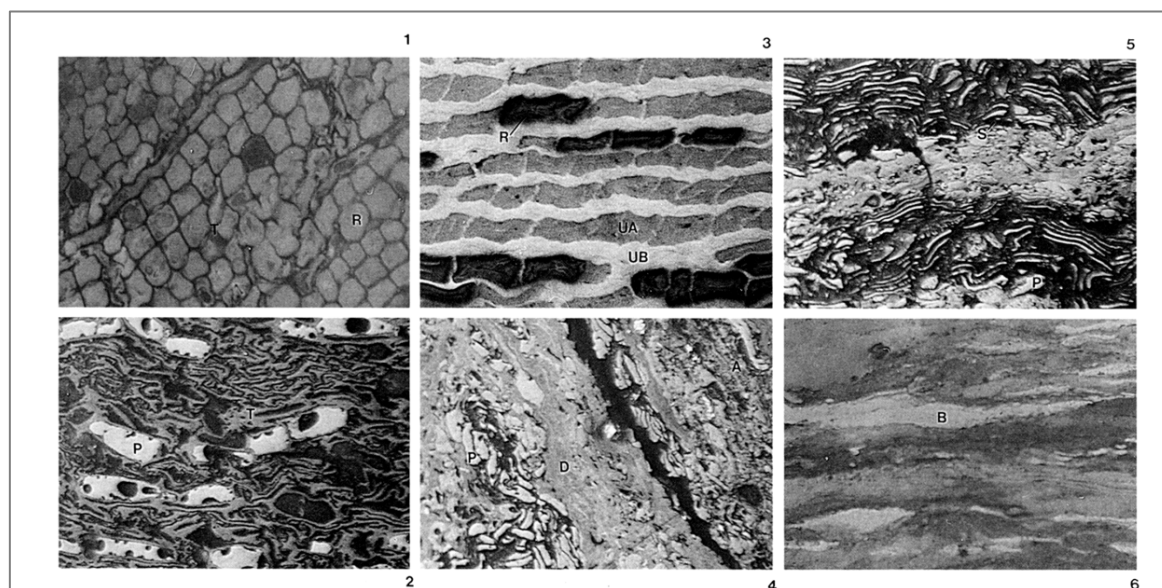
Vitrinit (huminit): Vitrinit je najčastejšie a v najväčšom množstve zastúpená skupina macerálov v uhlí. V uhlí s nízkym preuhoľnením menej premenený vitrinit obsahuje viacej jednotlivých macerálov tejto hlavnej skupiny (tab. 3). V týchto uhliach – v lignitoch sa označuje ako huminit a vlastne je predchodcom vitrinitu. Huminitové macerály sa dajú odlíšiť podľa stupňa zachovania rastlinného materiálu (humitu), alebo podľa stupňa zgélovatenia (tab. 4). Rovnako ako chemické zloženie, aj fyzikálne a optické vlastnosti macerálov (napr. pórovitosť, odraznosť) sa v mäkkých uhliach výrazne menia. Vitrinitové macerály sú identifikované v uhlí s vyšším preuhoľnením. Najbohatšie na vitrinit sú karbónske uhlia



severnej hemisféry. Odraznosť vitrinitu sa často používaná ako ukazovateľ termickej premeny organických látok v sedimente. Vitrinit viac-menej lineárne mení svoje fyzikálne a chemické vlastnosti v závislosti na stupni preuhoľnenia. Na rozdiel od liptinitu, alebo inertinitu, vitrinit je chemicky reaktívna - labilná zložka uhlia a ochotne sa dehydrogenuje, uvoľňuje prchavé látky a oxiduje sa, alebo tvorí koks. Vitrinit sa dá veľmi dobre odlišiť v mikroskope na základe porovnávania relatívnych rozdielov vedľa seba ležiacich macerálov.

Tab. 4. Macerály skupina huminitu (upravené podľa Toprak, 1994, Lintnerová 2005)

Macerálová skupina	Macerálová podskupina	Macerál	Zdroj	Ekvivalent macerálu v tvrdom uhlí
HUMINIT	humotelinit	textinit ulminit	drevné vlákna drevné vlákna	telinit telokolinit
	humodetrinit	attrinit densinit	jemne rozptýlený humusový detrit	vitrodetrinit desmo-kolinit
	humokolinit	gelinit korpohuminit	koloidné humínové gély kondenzované produkty tanínov	gelokolinit korpokolinit



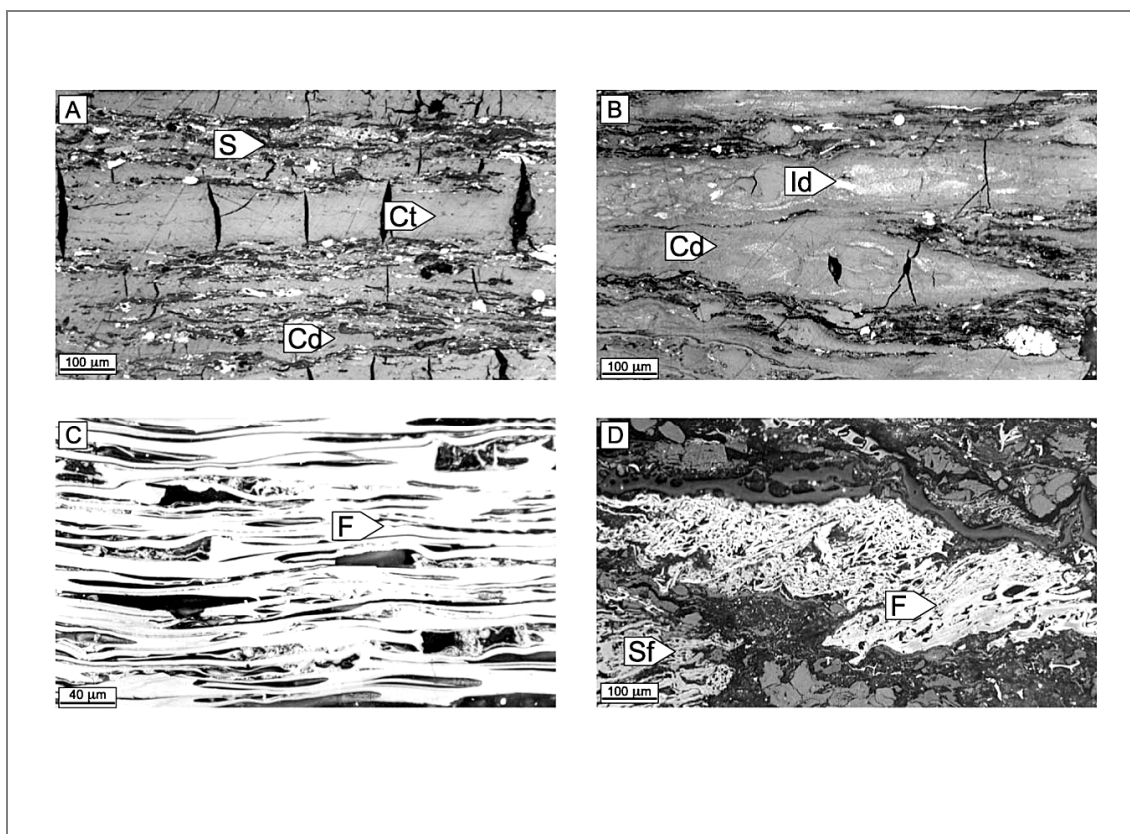
Obr . 17: Mikrofotografie macerálov (odrazené svetlo, olejová imerzia) v lignite, Štarejská panva: 1. Humotelinit s resinom - R, 2. textinit s hruboporéznym flofafinom - P, 3. ulminit - UB s resinom - R, 4. attrinit s densinitom – D, 5. cortex koreňov so suberinom, 6. bituminit - B v sapropelitovom uhlí (Kolcon a Sachsenhofer 1999, upravené Lintnerová 2005)

Liptinit: macerály tejto skupiny (tab. 5) sú menej zastúpenou zložkou uhlia, s výnimkou sapropelových uhlí. V závislosti na preuhoľnení, liptinity sú chemicky reaktívne a obsahujú vyšší podiel H a prchavých látok. Pri spaľovaní uhlia zvyšujú obsah bitúmenov a dechtových

látok. Sú dôležitým ukazovateľom pre posúdenie schopnosti uhlia vytvoriť uhl'ovodíky ( byť materskou horninou), respektíve posúdenia možnosti použiť uhlie na výrobu uhl'ovodíkov.

Tab. 5. Macerálová skupina lipinitu (upravené podľa Toprak, 1994, Lintnerová 2005)

Macerálová skupina	Macerál	Zdroj	Vlastnosti skupiny
LIPTINIT	sporinit kutinit rezinit alginit suberinit leptodetrinit fluorinit bituminit exsudatinit chlorofylinit	spóry a peľ kutikula rezín riasy pletivá kôry degradované produkty liptinitových macerálov pravdepodobne esenciálne oleje pravdepodobne riasy žilky bituménu, chloroplasty	V odrazenom svetle sú tmavosivé bohaté na H, vysoký obsah prchavých látok a alifatických uhl'ovodíkov, chemicky reaktívne



Obr. 18. Mikrolitotypy v čiernom (bituminóznom) uhlí (hornoslienka panva, Poľsko): A, B. uhlie z papradí, Cd - kolodetrinit, Ct - kolotelinit, Id - inertodetrinit, S - sporinit, C. F - fusinit zo suchého lesného močiara, D. Sf - semifusinit s fusinitom - F z papradí. Podľa Gmur a Kwiecinska (2002) upravené Lintnerová (2005)

Tab.6. Macerálová skupina inertinitu (upravené podľa Toprak, 1994, Lintnerová 2005)

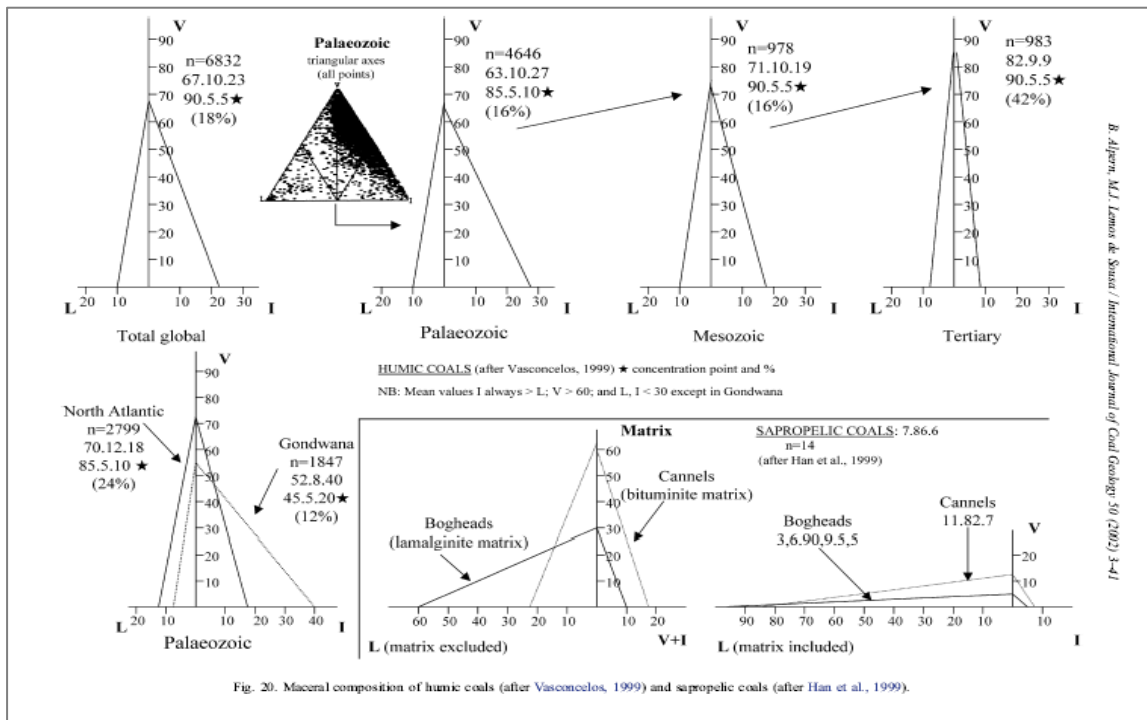
Macerálová skupina	Macerál	Zdroj	Vlastnosti skupiny
INERTINIT	fuzinit semifuzinit makrinit  mikrinit sclerotinit inerto-detrit	drevné vlákna, pletivá drevné vlákna, pletivá neistý - pravdepodobne sa tvorí oxidáciou gelifikovaných rastlín sekundárny macerál zvyšky húb degradované inertinitové macerály	v odrazenom svetle svetlosivý, bohatý na C, nízky obsah H, prchavých látok, bohatý obsah aromatických látok, chemicky inertný

Inertinit: macerály tejto skupiny sú zastúpené v uhlí v rôznom množstve, obvykle menej ako vitrinit (tab. 6). Macerály tejto skupiny majú najvyššiu odraznosť, najvyšší obsah C, najnižší obsah H, prchavých látok a vyšší obsah aromatických látok. Považujú sa za chemicky inertné, ale niektoré macerály tejto skupiny nie sú úplne nereaktívne (semifuzinit, mikrinit). Najčastejšie zastúpenou zložkou je fusinit a inertinitové uhlie, typické pre permské uhlie vzniknuté na „Gondváne“, sa preto označuje tiež ako uhlie fusinitové (Prednáška 4).

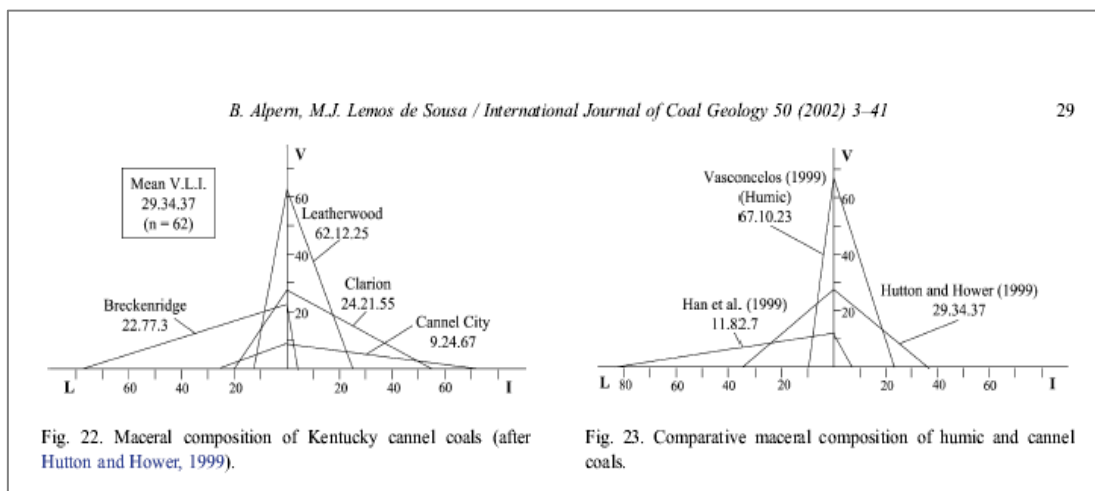
### 3.2.2. Petrografická klasifikácia

Jednotlivé litotypy v uhlí majú rôzne zastúpenie macerálov. Mikrolitotyp je buď skupina macerálov, alebo môže to byť len jeden macerál, ak je dominantne zastúpený v lamine hrubej aspoň 50 mikrometrov. Pri pomenovaní uhlia sa používa názov macerálu, ak je jeho obsah vyšší ako 5 %. Ak je obsah jediného macerálu nad 95% v lamine, ide o monomacerál, ak sú zastúpené 2 alebo 3 macerály – bimacerál, trimacerál: názov sa tvorí podľa názvu macerálu (obr. 17, 18). Do názvu vstupuje aj názov minerálnej zložky, ak je jej obsah nad 5 %: napr. 5 % pyritu a 20 % ílu – uhlie znečistené ílom a pyritom. Podobne ako pri mikroskopickom štúdiu hornín, môžu sa výsledky vyhodnotiť v trojuholníkových grafoch na základe modálneho zloženia macerálov, alebo macerálových skupín (obr. 19). V grafoch dobre vyniknú aj rozdiely medzi humitovým a saprepelovým uhlím (obr. 20, tab. 7).

Najčastejším cieľom mikroskopického štúdia uhlia je určenie typu z kvantitatívneho zastúpenia mikrolitotypov, ktoré sa použijú na pomenovanie uhlia a určenie jeho kvality, vzhľadom na možné použitie. Ďalej sa stanovuje stupeň preuhoľnenia, ale macerály indikujú aj paleoprostredie – miesta akumulácie rastlín a podmienky v panve. Výsledky sa môžu použiť na výpočet indexov gelifikácie (GI), zachovanie rastlinných pletív (TPI – Tissue Preservation Index) a iných parametrov (Toprak 1984).



Obr.19. Trojuhelníkové diagramy sumarizujú zastúpenie macerálových skupín v uhlí: V - vitrinitu, L - liptnitu, I - inertinitu v uhlí rôzneho veku (general) a osobitne v paleozoickom, mezozoickom a terciérnom uhlí. Paleozoické uhlia severoatlantickej provincie sa odlišujú od gondwánskeho uhlia dominantným zastúpením vitrinitu v prvom prípade a vysokým obsahom inertinitov v druhom prípade. Sapropelitové uhlie majú vysoký obsah liptinitu (Vascomcelos 1999, Han et al. 1999, in Alpern a Lemos de Sousa 2002).



Obr. 20. Klasifikácia niektorých typov sapropelového uhlia (sapropelitov) v trojuhelníkových diagramoch: Uhliá typu „cannel“ - sviečkové, voskové uhlie (vľavo). Porovnanie humitového a sapropelového uhlia (vpravo). Prevzaté z Alpern a Lemos de Sauca (2002).

Tab. 7. Porovnanie obsahu macerálov v humitovom a sapropelovom uhľí (Alpern a Lemos de Sousa 2002)

Uhlie	vitrinit (%)	liptinit (%)	autor
Humitové uhlie	67	10	Vascomcelos (1999)
Cannel - sapropelové uhlie	29	34	Hutton and Hower (1999)
Cannel – sapropelové uhlie	11	82	Han e t al. (1999)
Boghead – sapropelové uhlie	3,6	91	Han e t al. (1999)

Diessel (1986) vyvinul dva faciálne indexy pre uhlie: gelifikačný index (GI), v ktorom sa porovnávajú gelifikované a negelifikované macerály a index zachovania rastlinných pletív (TPI), v ktorom sa porovnáva zachovanie rastlinných pletív a ich degradácia.

$$GI = \frac{\text{texto-ulminit} + \text{eu-ulminit} + \text{corpohuminit} + \text{densinit} + \text{marinit}}{\text{texinit} + \text{attrinit} + \text{fusinit} + \text{inertodetrinit}}$$

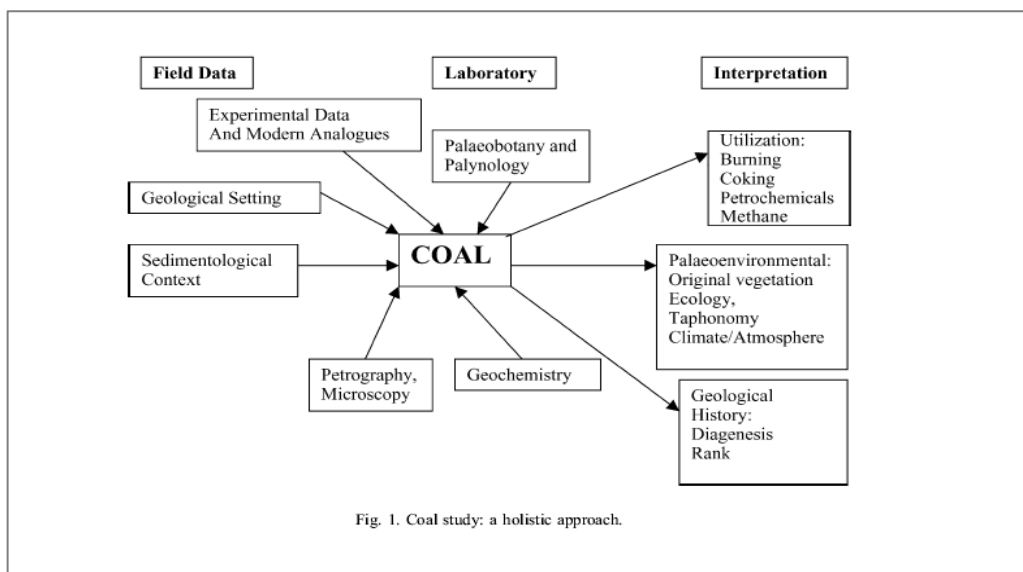
$$TPI = \frac{\text{texinit} + \text{texto-ulminit} + \text{eu-ulminit} + \text{corpohuminit} + \text{fusinit}}{\text{attrinit} + \text{densinit} + \text{macrinit}}$$

Pre nízko preuhoľnené uhlia boli navrhnuté úpravy uvedených indexov, ale aj iných, napr. pre index podzemnej vody (GWI).

$$GWI = \frac{\text{corpohuminit} + \text{minerálne látky}}{\text{texinit} + \text{texto-ulminit} + \text{eu-ulminit} + \text{attrinit} + \text{densinit}}$$

Najčastejšou aplikáciou uhoľnej petrografie v sedimentárnej petrografii je stanovovanie odraznosti vitrinitu  $R_o$  a fluorescenčná analýza organickej hmoty, resp. kerogénu. Súčasťou mikroskopického štúdia môže byť tiež štúdium peľov, alebo analýza iných biologických rezíduí (sedimentárna organická hmota). Získané poznatky o tvorbe uhlia (akumulácii a premene rastlinného materiálu) môžu byť použité v rôznych geologických paleoklimatologických, paleoekologických, paleotektonických štúdiách lokálneho, alebo regionálneho významu (obr. 21).

Uhoľná petrografia má aj industriálne využitie. Napríklad v metalurgii sa používa na hodnotenie vlastností metalurgického koksu. Využíva sa na posúdenie stupňa oxidácie uhlia, monitorovanie vlastností uhlia pri spaľovaní v tepelných elektrárnach a pre posúdenie vplyvu na prostredie. Pri spracovávaní uhlia na brikety a pri podobných technológiách je možné mikroskopickým výskumom sledovať proces gelifikácie jednotlivých typov uhlia, a tak posúdiť vhodnosť pre príslušnú technológiu: napr. použitie gelifikovateľných a negelifikovateľných humitov, posúdenie prítomnosti inertinitu, vysokého obsahu anorganických zložiek, vylúčiť uhlie s vysokým stupňom preuhoľnenia, alebo posúdiť vplyv ílov na proces gelifikovania a pod. Výsledky niektorých technologických postupov zase pomohli k objasneniu prírodných procesov (aplikácia experimentálneho štúdia v presne definovaných podmienkach).



Obr. 21. Schéma štúdia uhlia a rôznych aplikácií. Prevzaté zo Scott (2002)

### 3.2.3. Migrabitúmen

Alpern v roku 1980 zaviedol termín migrabitúmen pre označenie pevných bitúmenov identifikovaný v petrografickom mikroskope. Termín bitúmen je správne používať len pre bitúmen definovaný „chemicky“, teda nie pre častice pozorované v mikroskope. Bitúmen je /sú organické látky rozpustné v organických rozpúšťadlách. V tab. 8 je uvedený návrh klasifikácie / pomenovania bitúmenov pozorovaných v optickom mikroskope podľa Alpern a Lemos de Sousa (2002).

Tab. 8. Optická klasifikácia migrabitúmenov. V poslednom stĺpci sú uvedené aj príklady pevných bitúmenov s ich lokálnymi názvami (Alpern a Lemos de Sousa 2002, upravené)

Migrabitúmen	Liptibitúmen R < 0,3 %	fluorescenčný nefluorescenčný	*asfaltit, ozokerit wurtzit, gildsonit albertinit
	Vitribitúmen 0,3 % < R < 0,7 %	fluorescenčný nefluorescenčný	grahamit albertit - časť
	Fusibitúmen R > 7 %	izotropný anizotropný	imponit antraxolit
	Pyrobitúmen	prírodný koks a sferobitúmen, anizotropný	

### 3.3. Anorganické látky v uhlí

Anorganické látky v uhlí rozdeľujeme na kryštalické pevné fázy, rozpustené soli v pórových vodách, resp. priestoroch a organometalické zlúčeniny v uhoľnej substancii. Minerálne látky sú primárne odčerpávané rastlinami a dostávajú sa do uhlia ako súčasť rastlinných zvyškov. Napríklad rovnako ako terciérne trávy prednostne čerpali počas rastu  $\text{SiO}_2$  z pôdy, tak prvohorné lycopódy odčerpávali Al a ich popol obsahoval až 26 až 57 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , čo je enormné množstvo v porovnaní s inými rastlinami s 1-4 % obsahom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( Toprak 1994). Avšak anorganické látky sa dostávali do uhlia aj inými spôsobmi:

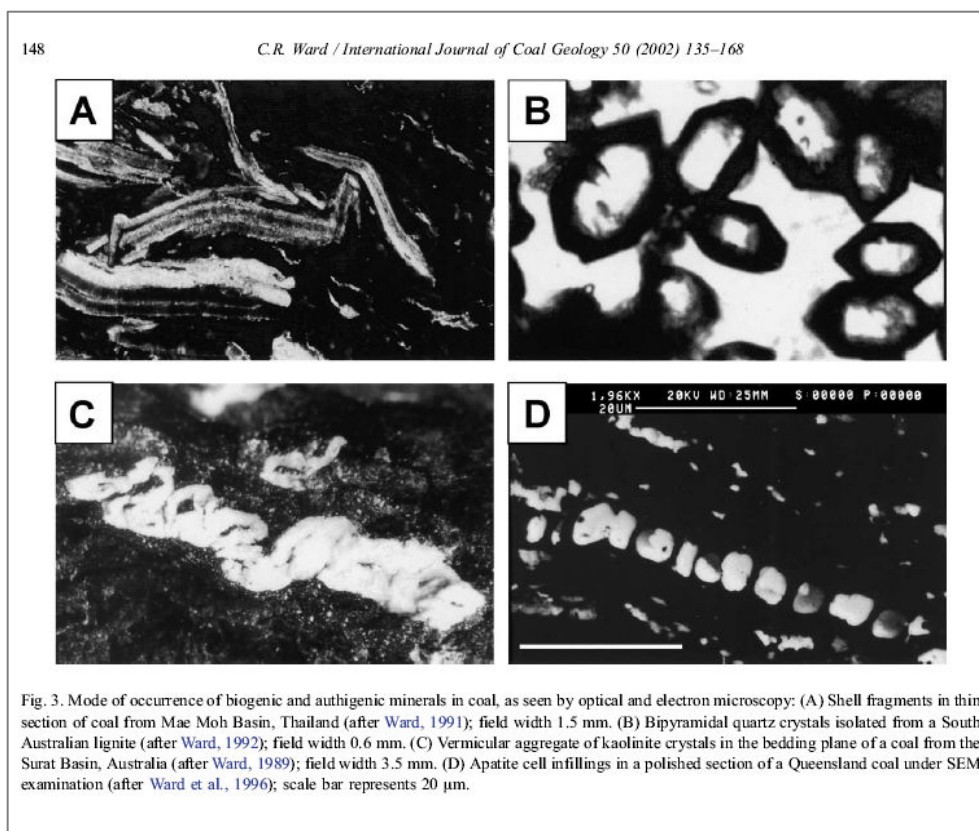
1. Počas tvorby rašeliny, kedy do odumretej rastlinnej hmoty boli jemnozrnné minerálne látky prinášané vodou, prípadne atmosférickým prenosom – vetrom, ako prach, vulkanický popol a pod.

2. Počas transportu rastlinného detritu z miesta vzniku do miest ukladania dochádzalo k miešaniu siltového, ílového až koloidného (dispergovaného) materiálu s rastlinnou hmotou.

3. Uloženie látok z pretekajúcich vôd počas geochemického štádia tvorby uhlia.

4. Rôzne iónovo-výmenné reakcie v obidvoch (bio aj geochemickom ) štádiách tvorby uhlia.

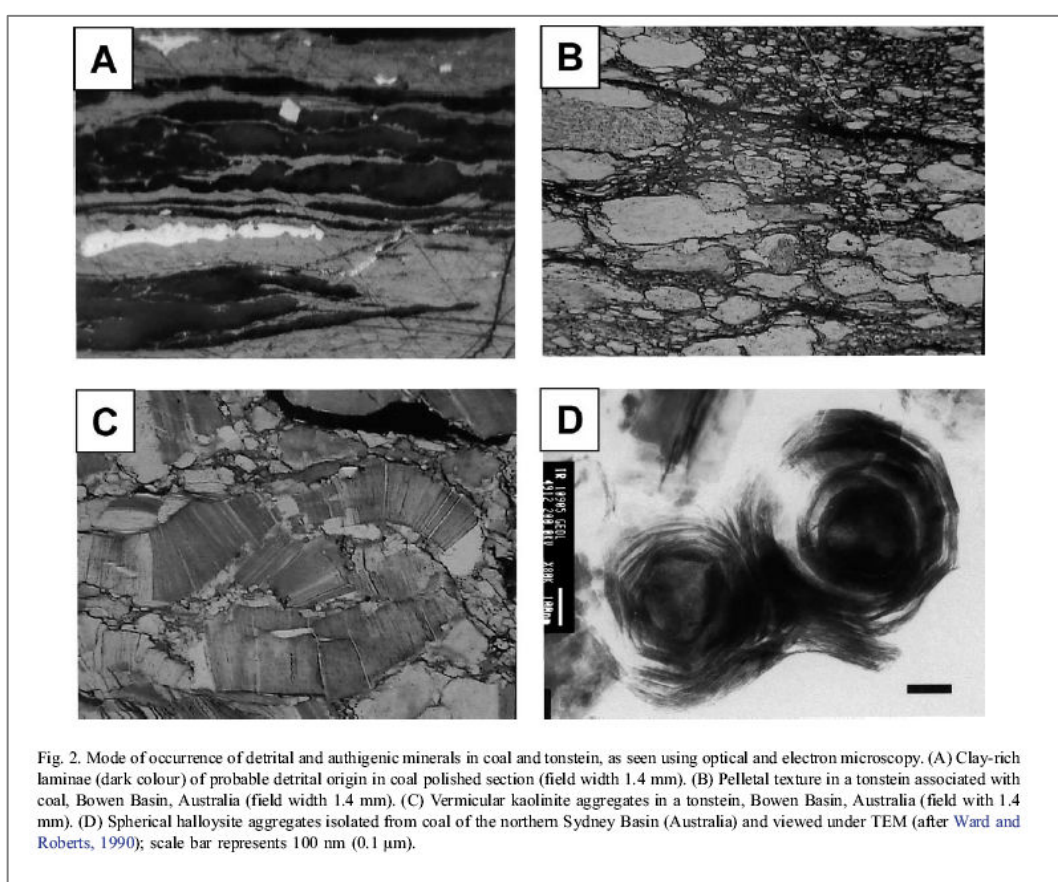
Anorganické látky teda môžu byť syngenetické a epigenetické. Veľmi významným faktorom, ktorý môže viesť k obohateniu uhlia o minerálne látky je napr. vulkanická činnosť prebiehajúca rôzne dlhé obdobie v blízkosti uhoľnej panvy. Okrem zmeny termického režimu, ktorý môže progresívne ovplyvniť preuhoľnenie uhlia, môže byť aj bohatým zdrojom roztokov alebo fluid s vysokým obsahom rozpustených minerálnych látok.



Obr. 22. Minerály v uhlí: A - kalcitové schránky, B - kryštály kremeňa, C - kaolinitové agregáty, D - apatitové výplne (Ward 2002)

Anorganické látky akéhokoľvek pôvodu sú významné, pretože majú vplyv na zloženie uhlia a v konečnom dôsledku na kvalitu a využitie uhlia. Uhlie môže byť aj zdrojom – surovinou pre získavanie niektorých prvkov, napríklad v procese úpravy uhlia (Ge – hnedé uhlie z Čiech a pod.). Obvykle však anorganické látky sú len prvotnou príčinou znečistenia uhlia, a teda aj ďalšou príčinou negatívneho environmentálneho hodnotenia uhlia, najmä ak je používané ako energetická surovina.

Minerálne látky, podľa množstva v akom sa obvykle nachádzajú v uhlí, môžeme rozdeliť do nasledujúcich skupín. Najčastejšou zložkou uhlia sú ílové minerály, ktoré tvoria približne 50 % všetkých anorganických látok. Obvykle je prítomný illit, kaolinit, smektit a zmiešano-vrstevnaté minerály (obr. 22, 23). SiO<sub>2</sub> je prítomný prevažne ako kremeň a môže tvoriť viac ako 20 % anorganických látok v uhlí. V uhlí býva prítomný aj chalcedón.

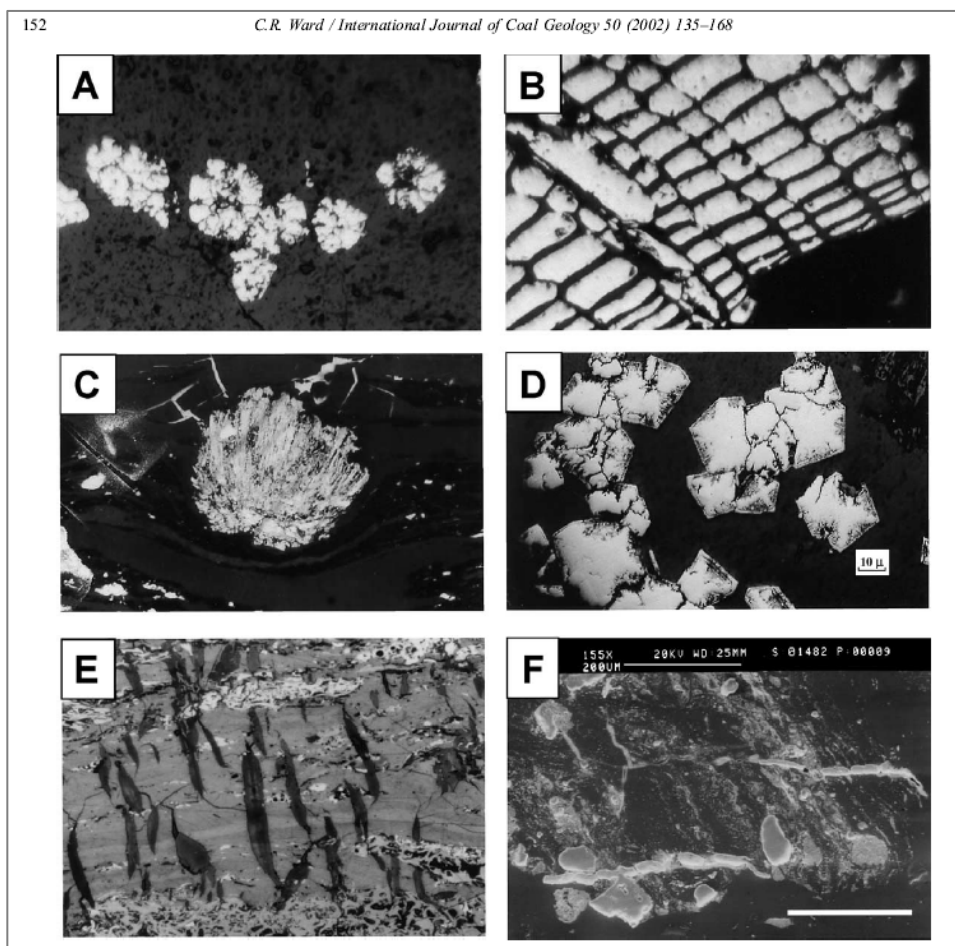


Obr. 23. Ílové minerály v uhlí. A - ílové laminy, B - peletové textúry v ílovom prepláštke, C - vermikulárne agregáty kaolinitu, D - halozity vyseparované z uhlia (transmisný elektrónový mikroskop) (Ward 2002)

Z ďalších alumosilikátov sú časté alkalické a vápenaté živce, ale aj turmalín, analcín, clinoptilolit a heulandit. V uhlí sa nachádzajú aj minerály fosforu, najmä apatit a oxidy - anatas, rutil (TiO<sub>2</sub>), hematit, goethit, alebo böhmit. Karbonátové minerály sú obvykle zastúpené kalcitom, sideritom, dolomitom a ankeritom, menej aragonitom (obr. 22, 23). Môžu však byť prítomné aj rôzne zmiešané fázy s rôznym obsahom Ca, Mg, Fe a Mn a iných prvkov, napríklad strontianit alebo dawsonit (NaAlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>). Sulfidy sú prítomné prevažne



vo forme pyritu a markazitu, menej častý je galenit a sfalerit (obr. 24). Často predstavujú novoutvorené – diagenetické minerály. Síra pochádza zo sulfátov z morskej vody, ale môže byť aj biogénna, alebo vulkanického pôvodu, čo odhaľuje jej izotopové zloženie. V ložiskách uhlia sa nachádzajú aj sírany, sadrovec, anhydrit, baryt, a iné, ktoré môžu mať aj sekundárny, alebo diagenetický pôvod (Dopita et al., 1985, Toprak 1994, Ward 1984, 2002).



Obr. 24. Autigénne minerály v uhlí. A - sférický pyrit, B - pyritové výplne dutín a vlákien, C - nodulárny siderit, D - euhedráltny markazit, E - kalcit, F - apatit (Ward 2002)

Napriek tomu, že obsahy anorganických zložiek, vyjadrované ako obsah popola, môžu byť pomerne veľké (obsah popola niekoľko % až desiatky %), obsahy jednotlivých prvkov sú nízke, obvykle prítomné v množstvách v mg/kg (ppm). Niektoré prvky sa viažu priamo na organickú hmotu : Ge, B, Ba a iné výlučne na anorganické látky alebo fázy: As, Cd, Mn, Hg, Mo, Pb, Zn. Existuje však veľa prvkov, ktoré sú viazané obidvomi spôsobmi v uhlí a v závislosti od rôznych podmienok menili svoju afinitu k organickým látkam. Napríklad Ga, P, Sb, Ti a V sa viažu ochotnejšie na organické látky ako na anorganické fázy. Prvky Co, Cr, Ni, Se sa budú skôr spájať s anorganickými látkami ako organickými (napr. budú sa sorbovať ílovými minerálmi a pod. Ward 1984, 2002, Toprak 1994, Bouška 1981).

Prítomnosť minerálnych zložiek v uhlí môže poskytnúť rôzne informácie ako o podmienkach sedimentácie v panve, v diagenetickom a v metamorfnom procese, tak aj o geochemickom zložení a kvalite uhlia. Niekedy nie je možné dostatočne presne identifikovať minerálne fázy

v mikroskope. Aj termická premena minerálov počas spaľovania uhlia znemožňuje identifikovať minerály v popole. Na identifikovanie minerálnych fáz sa môže použiť popol, alebo zvyšok získaný nízko-termálnym spaľovaním uhlia, pretože pri tomto postupe sa zachovávajú pôvodné vlastnosti minerálov (Ward 2002). Termické metódy sa využívajú aj na vlastnú identifikáciu typov uhlia a jeho kvality. Obsah prchavých látok alebo stanovenie obsahu liptinitových macerálov sa môže robiť pyrolýzou na zariadení Rock-Eval, ktorá sa často používa na charakteristiku organických látok v sedimente a určenia kvality materských hornín. Na mineralogický výskum anorganických zložiek sa využívajú metódy rtg- analýzy, elektónovej mikroskopie a iné.

## Prednáška 4. Klasifikácia uhlia

### 4.1. Uhlie v systéme palív

Uhlie je najvýznamnejšie pevné palivo (tab. 1). V nasledujúcich tabuľkách (tab. 1 až 3) je prehľad delenie pevných palív, fosílnych palív a pevných fosílnych palív (Alpern a Lemos de Sousa 2002). Tieto tabuľky dokumentujú aj úskalia zaradovania uhlia do obecných schém pre palivá. V každej tabuľke je sledovaný zdanlivo jasný a jednoduchý zámer, ale ak ideme do systematickejšieho členenia, kde je snaha vystihnúť základnú vlastnosť (napr. pevné palivo), ale aj pôvod (sedimentárny pôvod), alebo východiskovú surovinu (palivá z uhlia), získame občas aj zdanlivo nelogický výsledok (tab. 9: plyn, etanol).

Tab. 9. Rozdelenie pevných palív a postavenie uhlia (Alpern a Lemos de Sousa, 2002, upravené)

	<b>Uhlie</b>	rašelina lignit + tvrdé uhlie	
		palivá z uhlia	patentované uhlie koks koksový plyn BKB – brikety z hnedého uhlia plyny z horenia
<b>Pevné palivo</b>	<b>Spáliteľné, obnoviteľné a odpad</b>	pevná biomasa	drevo rastlinný odpad etanol odpad z chovu zvierat
		produkty zo živočíšnej výroby, kvapalné a plyné produkty z biomasy priemyselný odpad komunálny odpad	

Hoci je nesporné, že uhlie je "pevné palivo", v niektorých klasifikáciách môže byť zaradené, ako zdroj kvapalných a plynných palív, alebo je zaradené ako netradičná surovina na získavanie plynu, vodíka a i. Ešte viacej komplikácií je so systematickým zaradením ropných a uhoľných bridlíc, ktoré sú pevné, fosílné a sedimentárne (tab. 10 a 11), ale často sú umiestňované k "netradičným ropným zdrojom" a sú zhodnotené ako "tekuté zásoby". Uhlie je horľavá hnedá alebo čierna sedimentárna hornina zložená z heterogénnych zložiek, ktoré majú rozdielne fyzikálne a chemické vlastnosti. Hornina, ktorú označíme ako uhlie musí obsahovať viac ako 50 % horľavej uhoľnej alebo bituminóznej substancie (tab. 11). Ak je

Tab. 10. Prehľad fosílnych palív a postavenie uhlia (Alpern a Lamos de Sausa 2002, upravené)

<b>Palivá</b>	<b>Nefosílné</b>	obnoviteľné a odpad			
	<b>Fosílné</b>	pevné	sedimenty	uhlie organické bridlice	uhoľné bridlice ropné bridlice
			nesedimentárne	„migrabitúmine“	
		kvapalné	uhľovodíky - HC	asfaltény, živice	
		ťažká ropa, piesky s HC			
Plynné	bakteriálny = biogénne termický (ropný) hydráty metánu anorganický plyn = vulkanický a hydrotermálny	mokrý (metán + vyššie HC) suchý (metán)			

Tab. 11. Rozdelenie pevných fosílnych palív a postavenie uhlia (Alpern a Lemos de Sousa, 2002, podľa IEA : International Energy Agency z roku 1998, upravené)

	<b>Rašelina – nefosílna, recentná</b>			
<b>Pevné fosílné palivá</b>	<b>Uhlie &lt; 50 % popola (bez vody)</b>	fosílna rašelina	lignit bituminózne uhlie antracit „cannel, boghead“	sedimentárne pevné palivá
		humitové		
	sapropelové			
	<b>Organické bridlice</b>	uhoľná bridlica, ropná bridlica		
	<b>Pevný bitúmen: „migrabitúmen“ – nepravé sedimenty</b>			
<b>Semigrafit a grafitické vrstvy – nehorľavé, nie je to palivo</b>				

obsah nižší (10 až 49 %) je vhodné horninu označovať ako uhoľná, bituminózna, alebo ropná bridlica (pozri ďalej „ženevský graf“ a Alpernova klasifikácia). Mnohé uhoľné bridlice sú horľavé a dajú sa využívať ako palivo, alebo sa z nich dajú získavať uhl'ovodíky. Pojem „migrabitumine“ (tab. 3) zaviedol Alpern (1980) pre odlíšenie „chemicky extrahovateľného bitúmenu od pevného bitúmenu pozorovateľného v petrografickom mikroskope.

## **4. 2. Klasifikačné systémy uhlia**

Klasifikácia uhlia sa využíva ako pre vedecké, tak aj pre komerčné ciele. V rámci tohto členenia môžu byť klasifikácie špecifikované podľa použitia, napr. geologické, banícke, priemyselné, energetické a pod (Carpenter 1988, Karavigit a Koksoy 1994, Alpern a Lamos de Sausa 2002). Vedecké alebo geologické klasifikácie obvykle zohľadňujú pôvod, štruktúru a základné vlastnosti uhlia ako sedimentárnej horniny a sú stále dosť zložité a nejednotné, aj keď bolo vynaložené veľké úsilie zaviesť jednotný systém vedeckej klasifikácie uhlia. Komerčné, najmä energetické sú jednoduchšie, pretože zohľadňujú len parametre, ktoré najlepšie vyjadrujú kvalitu a cenu uhlia ako energetickej komodity na trhu, technologické vlastnosti uhlia pre koksovanie, prípadne pre jeho ďalšie použitie. Väčšina hlavných producentov uhlia má vlastné klasifikačné tabuľky (národné – nemecké, japonské, austrálske - tab. 12). Môžeme však povedať, že uhoľní špecialisti a obchodníci s uhlím používajú dva hlavné klasifikačné systémy: americký ASTM a európsky (ECE), alebo ich upravenú variantu.

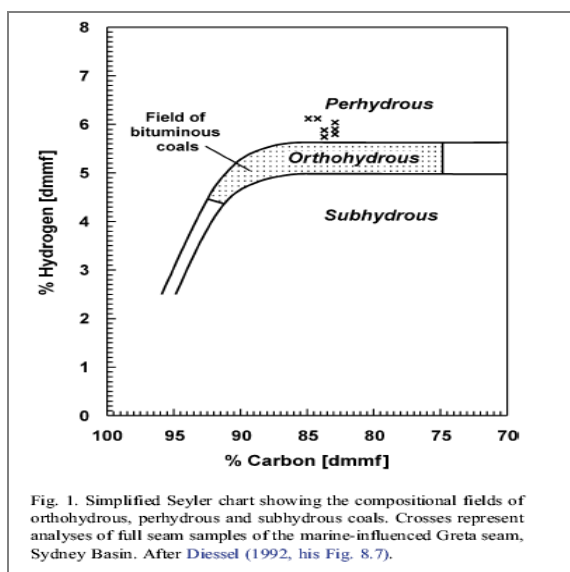
### **4.2.1. Parametre používané pri klasifikácii**

Ako vyplýva z tabuľky (tab. 12), na klasifikáciu je možné využiť, chemické, fyzikálne a petrografické vlastnosti uhlia. Kvalita uhlia je najčastejšie posudzovaná podľa obsahu prchavých látok, výhrevnosti a obsahu popola, prípadne obsahu vody (menej preuhoľnené uhlia). Veľmi významné sú fyzikálne a petrografické vlastnosti uhlia, na základe ktorých sa posudzuje koksovateľnosť a ďalšie technologické a technické vlastnosti uhlia.

### **4.2.2. Chemická analýza uhlia**

Pri charakteristike preuhoľňovacieho procesu a pri klasifikácii uhlia boli použité niektoré parametre a symboly, ktoré je potrebné vysvetliť. Súvisia často s analýzou uhlia, resp. so spôsobom prípravy vzoriek, alebo prepočtu chemickej, termickej alebo petrografickej analýzy uhlia. Pod celkovou analýzou sa obvykle rozumie prvková analýza (uhl'ia) a vyjadruje sa ako obsah prvku (alebo oxidu prvku – minerálne zložky) v uhlí, najmä C, O, H, prípadne N, S, kovov a i. Takéto údaje nájdeme napr. v Saylersovej klasifikácii z 1908 (obr. 25). Ukazuje, ako sa mení obsah C a H pri preuhoľňovacím procese, ale od začiatku je jasné, že len tieto údaje nestačia. Aj uvedený graf bol doplnený obsahom prchavých látok a výhrevnosťou, ako je uvedené v tab. 12. (Karavigit a Koksoy 1994, Wilkins a George 2002 a i.).

Obr. 25., „Saylersova“ klasifikácia, zjednodušená grafická verzia. Perhydrous vysoký, subhydrous nízky, orthohydrous – typický obsah H pre bituminózne uhlie (Diessel 1992, in Wilkins a George 2002)



Tab. 12. Parametre využívané v klasifikáciách uhlia (podľa Carpenter 1988, in Karavigit a Koksoy 1994, Dopita et al. 1985 – vysvetlivky pre všetky parametre )

Klasifikácia	Sayler - ova	ASTM americ ká	NCB britská	ECE- 1988	Nová ECE	hnedé uhlie inter.	Austrál ská stará	Austrál- ská nová	Rúrska Nemec	Int. FRG
<b>Chemické vlastnosti/zloženie</b>										
Uhlík	x									
Vodík	x									
Fixovaný C		x								
Síra					x			x		
Prchavé látky	x		x	x	x		x	x	x	x
Kalorická hodnota	x	x		x	x		x	x		x
Vlhkosť						x		x		
Popol					x		x	x		
"Tar" obsah						x				
<b>Fyzikálne/mechanické vlastnosti</b>										
Spekavosť		x								
CNS	x			x	x		x	x	x	x
Index Roga				x						
Gray-King index koksovania			x	x			x			
Dilatacia			x							x
<b>Petrografické vlastnosti</b>										
Liptinit					x					
Inertinit					x					
Odraznosť vitrinitu					x			x		
Reflektogramy					x					

Celková analýza uhlia by mala obsahovať analýzu organickej substancie (prípadne jej častí - hlavne vitrinitu, liptinitu, inertinitu), anorganických látok a vlhkosti. Úplne charakterizovať všetky časti uhlia je zložitý, časovo náročný a drahý postup. Preto sa používajú rôzne skrátené postupy, ktoré podľa potreby dostatočne charakterizujú uhlie (tab.13). Rôzne čiastkové alebo približné analýzy určujú relatívne množstvo vody (W), prchavých látok (V- volatile matter) obsah popola (A-ash), síry a rôzne fyzikálno-chemické parametre, najmä výhrevnosť uhlia, (spalné teplo), koksovateľnosť, index napučievania, elasticity a iné.

Pretože uhlie obsahuje aj vodu a popol, je potrebné vedieť, akým spôsobom boli vzorky analyzované a v akej forme sú, alebo majú byť analýzy uvádzané. Väčšina analýz uhlia sa robí vo vzorkách sušených na vzduchu pri normálnej teplote (air dried basis – adb) a hodnoty analýzy v % sú prepočítané na tento základ (horľavá – organická zložka je 100% - základ /báza). Tieto analýzy sú označené adb indexom. Vzorky uhlia však môžu byť analyzované priamo v tej forme, ako sa získali, bez sušenia (as received basis – arb), alebo po vysušení pri určitej teplote (suchá vzorka - % obsah ako dry basis - db). Analýzy základných zložiek, napr. C, H, O, S, N a i. sa uvádzajú ako % obsah prepočítaný na základ bez popola (dry ash-free basis – dař, resp. dry minerals free basis – index dmfb). V našich (československých) slovenských laboratóriách sa používajú rovnaké skratky A (ash) popol, W – obsah vody, V- obsah prchavých látok, prípadne h- horľavina. Analýza bez indexu je analýza celej vzorky, alebo suroviny. Analýza s indexom - V<sup>h</sup> znamená obsah prchavých látok v horľavine, C<sup>h</sup> obsah C v horľavine a pod. (Dopita et al., 1985).

Tab. 13. Charakteristika uhlia rôzneho stupňa preuhoľnenia na základe používanějších parametrov. Upravené Lintnerová (2005)

Uhlie	Farba	Voda %	Prchavé látok %	Fixovaný C %	Výhrevnosť MJ/kg
<b>Rašelina</b>	hnedá	nad 75	10	15	> 8
<b>Lignit</b>	hnedá,	45	25	30	< 17 (8–10)
<b>Subbituminózne (hnedé)</b>	hnedočierna	25	35	40	> 17
<b>Bituminózne (čierne)</b>	čierna	5 až 15	20 až 30	55 až 75	>24 (30-39)
<b>Antracit</b>	čierna	5	5	90	>24 (30-39)

Popol uhlia môže obsahovať rôznorodé prvky, ktoré môžu mať rôzne negatívne dopady na prostredie pri spaľovaní uhlia. Preto sa môžeme stretnúť aj so špeciálnymi analýzami popola. Pri analýze popola sa uvažuje len o jednom type popola, nezávisle na tom či boli minerálne látky primárne, alebo sekundárne. Pri spaľovaní uhlia sa získava tzv. vysoko-termický popol (high temperature - HT ash), ktorý obsahuje zmenené zvyšky rôznych minerálov. V poslednom období sa využíva analýza popola na rôzne geologické, ale aj surovinové a ekologické interpretácie, alebo hodnotenie uhlia (predpoklad tvorby popolčekov, toxické vlastnosti popolov v elektrárenských odkaliskách a pod.). Pomerne často sa môžeme stretnúť s analýzou tzv. nízko-termického popola, ktorý sa analyzuje v nízko-teplotnej kyslíkovej plazme a ďalšími nedeštruktúrnymi metódami, čím sa docielí, že sa zachovávajú pôvodné anorganické minerály v uhlí (prehľad Ward, 2002). Výhrevnosť uhlia je množstvo tepla, ktoré

sa uvoľní (alebo dá sa získať) spálením 1 kg uhlia v podmienkach odpovedajúcim normálnemu spaľovaniu uhlia v peci. Vyjadruje sa v kilokalóriách (kcal) alebo megajouloch (MJ) na 1 kg uhlia (alebo aj iných „amerických“ jednotkách). Spalné teplo je množstvo tepla získaných spálením 1kg uhlia v ideálnych - laboratórnych podmienkach, ktoré sa v praxi nedosiahnu.

#### 4.2.3. Americká klasifikácia ASTM

Americký systém (tab. 14) definuje uhlie na základe obsahu fixovaného C, obsahu prchavých látok v uhlí a výhrevnosti uhlia (v suchom uhlí bez minerálnych látok) a spekovosti uhlia. Prevažná časť fyzikálnych vlastností uhlia slúži na posúdenie vlastností uhlia pri spaľovaní a vhodnosti uhlia na výrobu koksu (pozri tiež Lintnerová 2005, Dopita et al., 1985, Kural

Tab. 14. ASTM systém podľa Carpenter (1988) s prekladom parametrov (prevzaté z Karavigit a Koksoy 1994)

Class	Group	Fixed Carbon Limits (%)	Volatile Matter Limits (%)	Gross Calorific Values Btu/lb (kcal/kg)	Agglomerating Character
		<i>uhlík (%)</i> <i>dmmfb-suchá bez miner. látok</i>	<i>Prchavé látky %</i> <i>dmmfb</i> dry, mineral mater free basis	<i>Výhrevnosť</i> moist free-bezvodá	<i>Spekovosť</i> <i>(tvorba agregátov)</i>
Antracite <i>Antracit</i>	Meta-antracite	>98	>2		non-agglomerating
	Antracite	92 – 98	2 - 8		
	Semiantracite	86 – 92	2 - 14		
Bituminous <i>bituminózne - (čierne) uhlie</i>	Low volatile bituminous coal	78 – 80	14 - 22	>14000 14000 – 13000 11500 – 15000 10500 – 11500	commonly agglomerating
	Medium Volatile bituminous coal	69 – 78	22 - 31		
	High Volatile A bituminous coal	< 69	<31		
	High Volatile B bituminous coal High Volatile C bituminous coal				agglomerating
Subbituminous <i>Subbituminózne (hnedé) uhlie</i>	Sub-bituminous A coal			10500 – 11500	non-agglomerating
	Sub-bituminous B coal			9500 – 10500	
	Sub-bituminous C coal			8300 – 9500	
Lignite <i>Lignit</i>	Lignite A			6300 – 6300	non-agglomerating
	Lignite B			<6300	

1993). Z praktického hľadiska sú významné najmä názvy uhlia, ktoré sa používajú najčastejšie v anglicky písaných prácach a zavádzajú sa aj u nás. A stupeň označuje vyššie vlastnosti uhlia – viac premenené, takže začína sa C-B-A.

#### 4.2.4. Európska klasifikácia

Európska klasifikácia je znázornená ako tzv. ženevský graf, ktorý vytvorili experti UN ECE (The United Nations, Economic Commission for Europe) v roku 1998 na základe francúzskeho projektu/návrhu B. Alperna (obr. 26, Alpern et al. 1989; *in* Alpern a Lemos de Sousa, 2002). Klasifikácia bola vypracovaná pre geologické ohodnotenie zásob a zdrojov, a preto nie je priamo určená ku komerčným ani obchodným účelom, ale pre tieto účely boli osobitne vypracované systémy kodifikácie uhlia (tab. 12).

Staršia európska klasifikácia uhlia ECE (tab. 12) klasifikovala len „tvrdé uhlie“ s výhrevnosťou nad 5700 kcal/kg uhlie (23,26 MJ/kg, bez minerálnej fázy) t. j. kvalitnejšie hnedé a hlavne čierne uhlie, a to na základe obsahu prchavých látok a výhrevnosti (trieda uhlia – kódové číslo 1). Kódovacia tabuľka uhlia ECE je uvedená v učebnici Dopita et al. (1985). Uhlie je zaradené do 6 skupín podľa obsahu prchavých látok a 4 tried podľa výhrevnosti a technologických vlastností pre koksovanie – kódové čísla 2 a 3 (fyzikálnych vlastností – spekavosti, bobtnavosti, dilatačných vlastností – indexy pri zahrievaní uhlia). Klasifikácia teda využíva trojčíselný kód na označenie uhlia. Kódovacie klasifikácie slúžia hlavne pre medzinárodný trh s uhlím, t. j. pre predaj a kúpu uhlia. Uhlie nižšej kvality obvykle nie je predmetom medzinárodného obchodu a nemusí byť osobitne klasifikované. Menej kvalitné uhlie sa obvykle spaľuje v elektrárnach často v bezprostrednej blízkosti baní, čím sa výrazne znižujú náklady a požiadavky na kvalitu. Určuje sa jeho výhrevnosť, obsah vody, popola a často aj množstvo škodlivých látok (S, kovy, As), a preto významnými sa stávajú vlastnosti uhlia umožňujúce jeho čistenie (vyprateľnosť uhlia, mechanické vlastnosti – tvrdosť a iné, ktoré priamo ovplyvňujú náklady na čistenie).

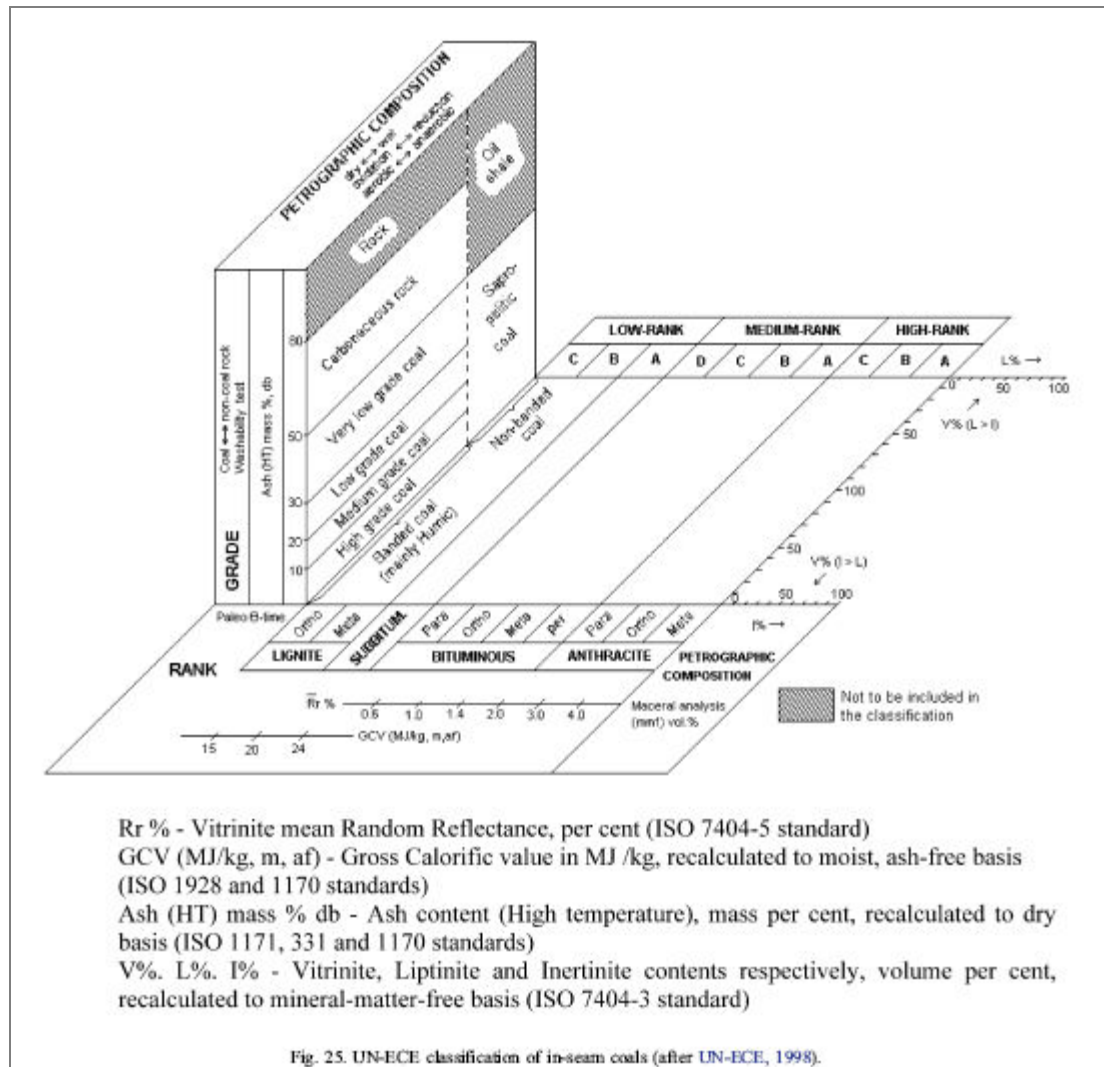
Nová európska klasifikácia (NECE) je znovu určená najmä pre tvrdé uhlie a tiež využíva číselné označenie - kódovanie uhlia (14-členným číselným kódom), ktorý získa hodnotením vlastnosti uhlia na základe týchto 8 parametrov.

1. Priemerná odraznosť vitrinitu - charakter histogramu odraznosti vitrinitu (homogénny, alebo rozčlenený),
2. obsah inertinitu v uhlí (fuzinitu – fuzinitové uhlie),
3. obsah liptinitu v uhlí,
4. bobtnavosť – index CSI,
5. obsah prchavých zložiek,
6. obsah síry,
7. výhrevnosť,
8. obsah popola.

Všeobecná geologická európska klasifikácia umožňuje klasifikovať všetky typy uhlia, respektíve hornín s obsahom horľavého uhlíka, vrátane sapropelového uhlia, ropných a uhoľných bridlíc.



Vlastné uhlie delí podľa preuhoľnenia (rangu – nízky, stredný, vysoký) na tri skupiny, lignit, bituminózne uhlie a antracit, a potom každú osobitne na tri pod skupiny: para – orto – meta : meta bituminózne uhlie je najviac preuhoľnené bituminózne uhlie (obr. 26). Menej preuhoľnené uhlie, lignit hodnotí podľa obsahu vody (vodná kapacita uhlia) a výhrevnosti

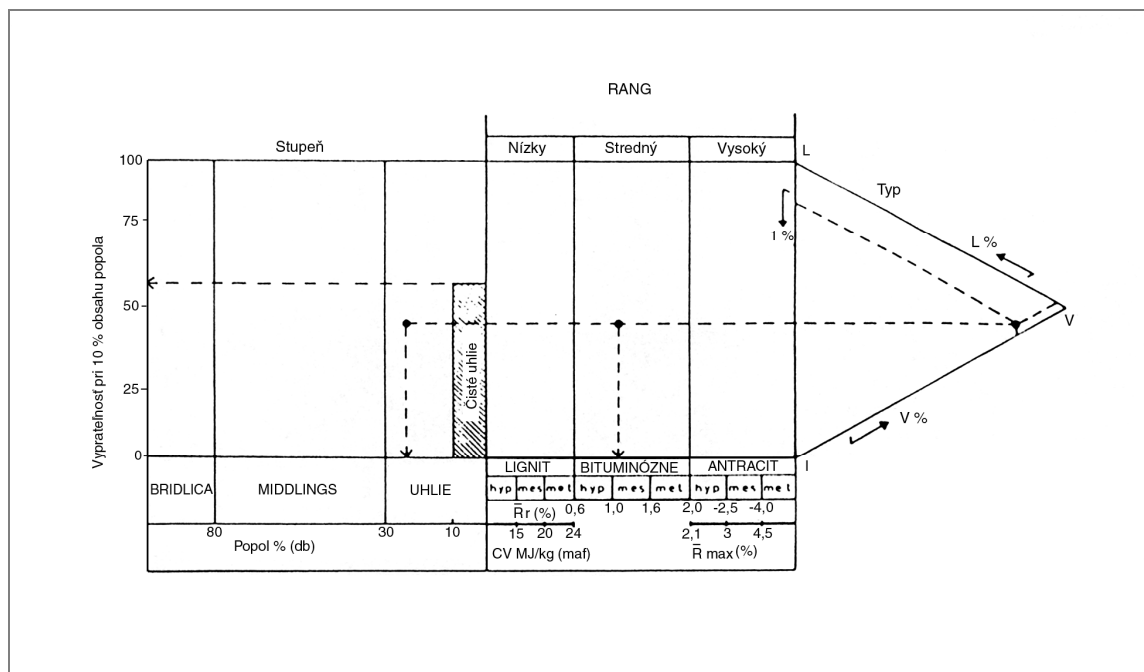


Obr. 26. UN-ECE klasifikácia vnútro slojových uhlí (podľa UN-ECE, 1998 in Alpern a Lemos de Sousa, 2002).

(hodnoty bez obsahu popola) a bituminózne uhlie a antracit hodnotí podľa intenzity odraznosti vitrinitu. Typy uhlia sú definované podľa množstva prevládajúcich macerálov (bez minerálnych fáz) a rozdelené na tri kategórie : vitrinitové uhlie : vitrinit  $V > 60\%$ , fusinitové uhlie:  $V < 60\%$ , inertinit (I) > liptinit L (fusinit je najčastejší alebo najviac zastúpený inertinitový macerál, tab. 6), liptinitové uhlie :  $V < 60\%$ ,  $L > I$ .

Obsah popola v uhlí určuje stupeň (grade) čistoty uhlia a práca schopnosť uhlia (washability) určuje možnosť čistiť uhlie. Mala by sa uvádzať pri 10 % obsahu popola, bez ohľadu na skutočný obsah, teda pri rovnakých podmienkach (ISO). V pôvodnej Alpernovej schéme (obr. 27 zjednodušená forma) je za uhlie považované uhlie s obsahom popola pod 30 %, čo viac menej odpovedá obsahu popola v uhlí z ťažených ložísk. Novšie referencie (Alpern a Lemos

de Sausa 2002, UN ECE) hovoria o hranici 50 % popola (tab. 11), čo je z hľadiska geologickej klasifikácie hornín správnejšie, resp. zaužívané v klasifikáciách. Sedimentárna hornina s obsahom horľavej - uhoľnej zložky nad 50 % je uhlie. Podobne, hornina s obsahom horľavej zložky od 10 do 50 % je ropná alebo uhoľná bridlica (tab. 11). Ak je typ uhlia „liptinitový“ to znamená, že ide o sapropelové uhlie, alebo o horninu typu ropných bridlíc. Uhoľné bridlice obsahujú vitrinitové alebo fusinitové uhlie resp. macerály. Rozhranie medzi antracitom a grafitom je hranica odraznosti vitrinitu  $R = 6\%$ , resp. pre maximálne  $R_{\max} = 8\%$  (histogram, výsledok zo štatistického hodnotenia).

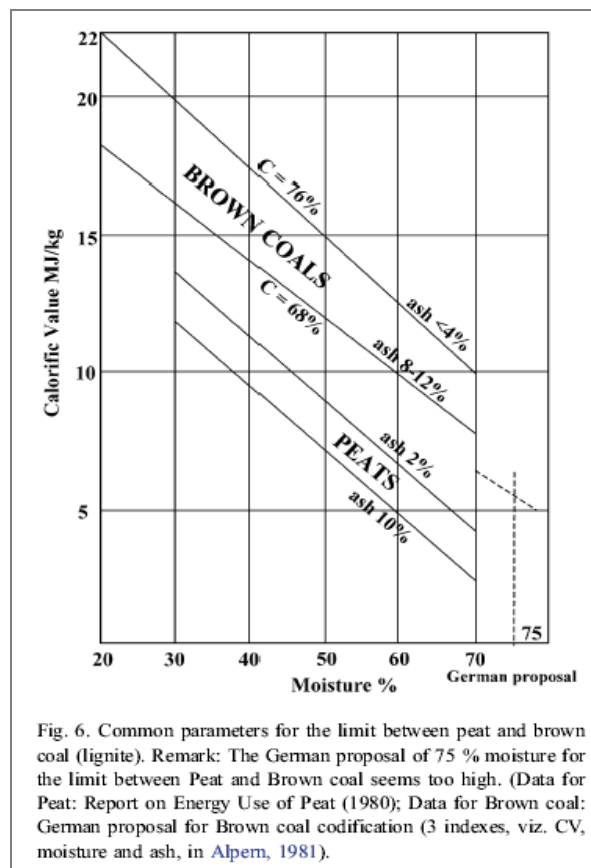


Obr. 27. Zjednodušená všeobecná klasifikácia uhlia podľa Alperna (upravené podľa Karavigit a Koksoy 1994, Lintnerová 2005)

Všeobecná klasifikácia uhlia (obr. 26, ženevský graf) obsahuje stále rôzne nejasnosti, preto sa prejednávajú nové návrhy a robia sa rôzne úpravy. Problémy sú najmä pri klasifikácii „nízkostupňového“ uhlia a určenia hranice s „vyššie-stupňovým“ uhlím, a to ako pri používaní označenia „hnedé uhlie“ (tab. 2, obr. 27), tak aj pri používaní výrazu subbituminózny. Názov hnedé uhlie sa používa tradične aj u nás, ale aj v iných klasifikáciách (tab. 2). Hlavná výhrada je, že názov často neodpovedá skutočnej farbe uhlia (obr. 28, 29). Názov lignit, ktorý znamená "pochádzajúci z lignínu alebo z dreva" je prijateľný a medzinárodne akceptovaný pre hnedé uhlie. V klasifikáciách sa však stretávame aj s inými názormi, ako členiť hnedé uhlie, najmä voči subbituminóznemu uhliu, alebo nešpecifikujú postupnosť od lignitu k subbituminóznemu uhliu vôbec. Aj v európskej klasifikácii uhlia je zavedený lignit (dva stupne/rangy) a subbituminózne má tri stupne C-B-A, čo vlastne odpovedá systému americkému (tab.14). Je zrejmé, že toto riešenie UN-ECE nie je pre všetkých prijateľné, pretože v iných klasifikáciách pod hnedým uhlím je celé nízkostupňové uhlie, vrátane subbituminózneho (bývalý ZSSR, ČSSR, Čína, Nemecko, atď). To platí aj pre naše označenia uhlia, alebo „fáz preuhľnenia hemi=lignit-orto-meta“ (tab. 2) a odpovedá vlastne

deleniu pre bývalý Sovietsky zväz C-B-A (obr. 28). S „predponami“ sú problémy, a preto sa používajú čísla alebo písmená na označenie podstupňov, ale v opačnom poradí (C-B-A, resp. 3-2-1), čo pôsobí zase dosť neprirodzene. V prehľade (obr. 27, 28) uvedené označenie rangu uhlia - hypo-, mezo- a meta boli tiež skupinou expertov vyradené "z jazykových príčin", pretože nemali čisto grécky pôvod. Napriek odmietnutiu týchto predpôn (ale aj iných), termín subbituminózny bol zachovaný, aj keď "sub" je z latinčiny. Sekvencia UN-ECE lignit, (sub)bituminózny, antracit je gramaticky nesúrodá, pretože dva termíny sú všeobecné názvy a jeden je prídavné meno. Preto používame v slovenčine "bituminózne uhlie" obdobne ako v angličtine, kde sa "bituminous" spája obvykle s „coal“ alebo „shale“.

IEA	BROWN COAL (Lignite + Subbituminous)											
USA	LIGNITE + SUBBITUMINOUS (B + A) (C + B + A)											
Former USSR	BROWN COAL (1 + 2 + 3)											
China	BROWN COAL (1 + 2)											
Australia	<u>BROWN + SUBBITUMINOUS</u> SOFTCOAL											
Germany	BROWN COALS (soft + matt + bright)											
UN / ECE	LIGNITE (ortho+meta) + SUBBITUMINOUS or/and LOW RANK C + B + A											
Alpern and Lemos de Sousa (1991)	LIGNITE hypo + meso + meta											
OTHER SOLUTIONS  (Nº2 IS THE PROPOSED ONE)	1 LOW RANK COAL 1 + 2 + 3 or A + B + C											
	<b>PEAT INCLUDED</b> moisture > OM   OM > moisture											
	2 <table border="0"> <tr> <td></td> <td>Hypolignite</td> <td>Mesolignite</td> <td>Metalignite*</td> </tr> <tr> <td>PEAT</td> <td colspan="3">LIGNITE</td> </tr> <tr> <td></td> <td>± BROWN</td> <td colspan="2">BLACK (reddish)</td> </tr> </table> *only partly equivalent to Subbituminous		Hypolignite	Mesolignite	Metalignite*	PEAT	LIGNITE				± BROWN	BLACK (reddish)
	Hypolignite	Mesolignite	Metalignite*									
PEAT	LIGNITE											
	± BROWN	BLACK (reddish)										



Obr. 28 (vľavo ). Problémy s určovaním hraníc medzi mäkkým a tvrdým uhlím, resp. hnedým a čiernym uhlím v rôznych klasifikačných systémoch (Alpern a Lemos de Sousa 2002)

Obr. 29 (vpravo). Kritériom pre odlišenie rašeliny a lignitu je obsah vody a výhrevnosť. Hranica 75 % obsahu vody bola zavedená v nemeckej klasifikácii rašeliny a hnedého uhlia (Alpern 1981, in Alpern a Lemos de Sousa 2002)

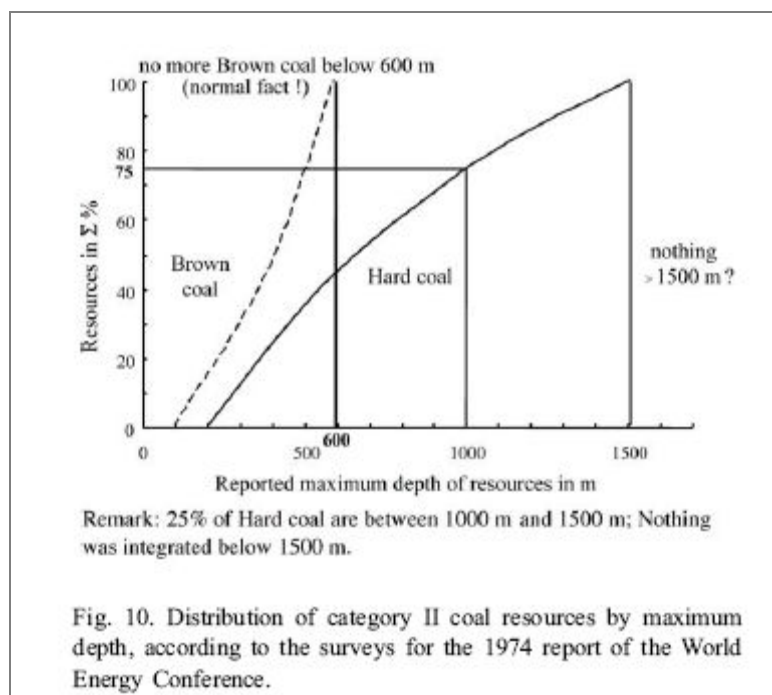
Hranica medzi uhlím a rašelinou sa vyčleňuje obsahom vody (uhlie pod 75 % vody – nemecká klasifikácia , obr. 29), ktorej pokles sa prejavuje rastom výhrevnosti a jej obsah je tiež závislý od obsahu popola. Výhrevnosť by sa mala porovnávať pre uhlia s rovnakým obsahom popola (ISO - 10 % popola). Všeobecná klasifikácia hnedého, resp. „nízkostupňového“ uhlia nie je uzatvorená. Významnú úlohu by v nej mala hrať možnosť

alebo potenciál pre „čistenie uhlia“ (vyprateľnosť uhlia, obr. 27). V súčasnosti nie je akceptovateľné spaľovanie nevyčisteného uhlia. Významným impulzom v klasifikácii môžu byť aj parametre potrebné pre iné (potenciálne v budúcnosti) využitie uhlia.

### 4.3. Príklady použitia uhlia

Starý uhoľný priemysel v Európe vytŕažil už skoro všetko uhlie pri povrchu, respektíve do hĺbky 1000 m a bane sa postupne zatvárajú. Aj bane pod 600 m (boli) sú z hľadiska ťažby už dosť hlboké, čo dokazuje prehľad ťažby uhlia (obr. 30). Aktuálne sa skúmajú nové možnosti zhodnotenia všetkých ložísk uhlia, čo vyplýva z potvrdenie existencie zásob vo veľkých hĺbkach (až do hĺbky 6000 m) a možnostiach komplexného využívania uhlia v budúcnosti s ohľadom na rozvoj vedecko-technických poznatkov a nových technológií. V spojitosti s uhoľnými ložiskami v súčasnosti sa diskutujú najmä nasledujúce témy.

1. Zhodnotenie a využitie plynu uhoľných vrstiev (Coal Bed Methan – CBM).
2. Použitie splyňovania uhlia v podzemí (Underground Coal Gasification – UGC).
3. Využitie štruktúr uhoľných ložísk na likvidáciu CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> sequestration).



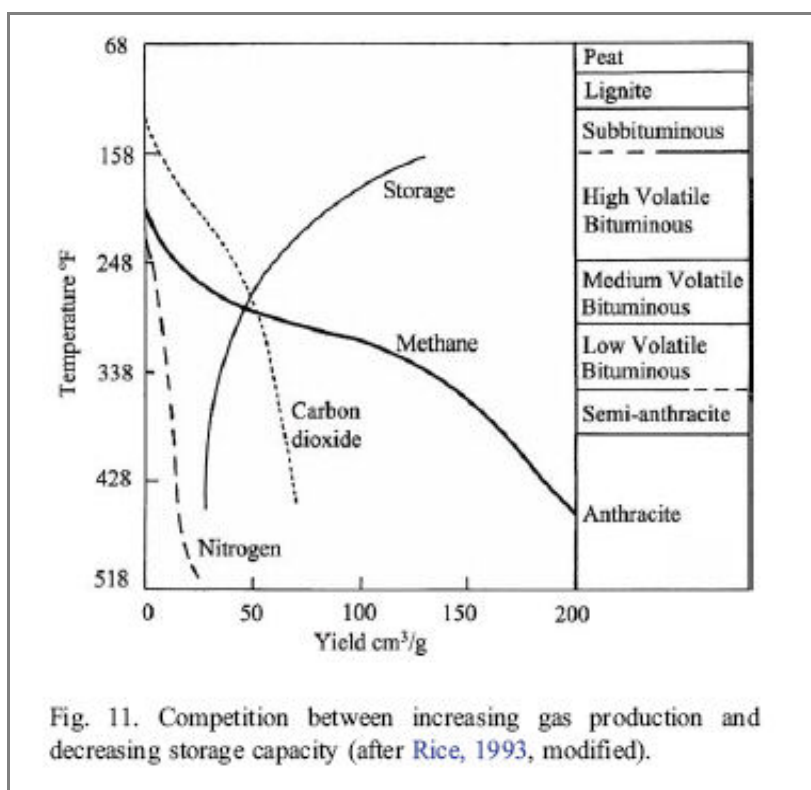
Obr. 30. Prehľad ťažby uhlia v závislosti od hĺbky (Wordl Energy Conference 1974, Alpern a Lemos de Sousa 2002)

#### 4.3.1. Plyn uhoľných súvrství (Coal Bed Methane – CBM)

Môžeme povedať, že v minulom storočí uhoľný metán (ale aj CO<sub>2</sub>) nebol považovaný za zdroj energie, ale skôr za zdroj fatálnych nehôd v baniach, pretože spolu s uhoľným prachom spôsobuje explózie v podzemí. Tiež môže predstavovať nebezpečenstvo pri unikaní z baní.

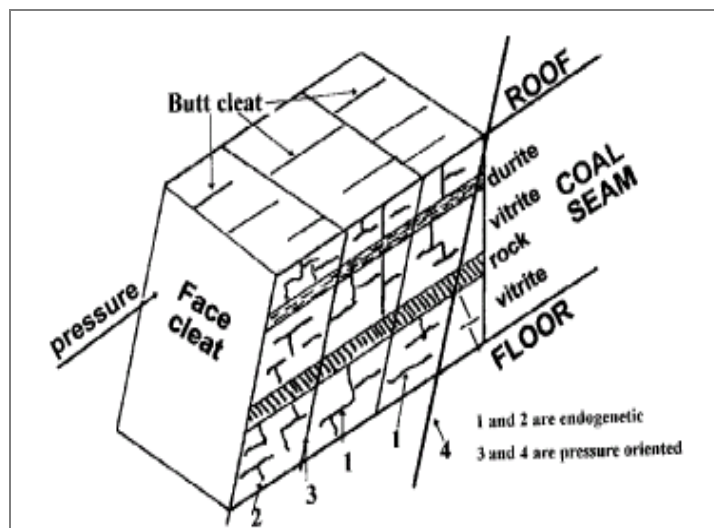
Veľké banské nešťastia dokumentujú, aké veľké množstvá plynu sa môžu uvoľniť z uhoľných vrstiev. Napríklad v roku 1930 sa uvoľnilo 800 tisíc ton CO<sub>2</sub> z bani v Poľsku, alebo 600 tisíc ton CH<sub>4</sub> v Japonsku v roku 1981. Na druhej strane, dobrou ventiláciou a meraním objemu plynu vo vzduchu a odčerpávaním plynu je možné technicky zabezpečiť, aby sa plyn v baniach nehromadil.

Vzťah medzi objemom plynu a uhlím nie je možné jednoducho dokumentovať, pretože množstvo vznikajúceho plynu vo vrstvách uhlia je ovplyvnené mnohými parametrami (obr. 31). Hlavnými ukazovateľmi je (1) stupeň preuhoľnenia (rang) uhlia, (2) ďalej hĺbka v ktorej sa uhlie nachádza, (3) zloženie uhlia – typ prevládajúceho macerálu v uhlí a (4) systém rozpraskania (cleat system, obr. 32). Difúzia plynu z uhoľnej matrice je omnoho ťažšia, ako unikanie plynu v otvorených puklinách. Okrem toho veľká časť plynu je rozpustená vo vode v slojoch uhlia a uvoľní sa len ak tlak plynu vo vode je väčší ako tlak vody. Schéma ukazuje (obr. 31), že so vzrastom preuhoľnenia sa znižuje „uskladňovacia kapacita“ uhlia (udržať, obsahovať plyn), pretože klesá pórovitosť uhlia a vzrastá zovretosť puklín (obr. 32).



Obr. 31. Závislosť medzi vzrastajúcim objemom plynu a klesajúcou uskladňovacou kapacitou uhlia s rastúcim preuhoľnením („Yield“ výnos v cm<sup>3</sup>/g, teplota v °F). Prevzaté z Alpern a Lemos de Sousa (2002)

Fakty o ťažbe plynu v panvách dokazujú, že plyn sa dá ťažiť z veľkých hĺbok. Napríklad firma „Chevron“ z panvy Anadarko (USA) ťaží plyn z ordovického uhlia s odhadnutou R<sub>0</sub> v rozsahu 5,2 až 5,4 % z hĺbky 7330 až 7955 m. V Číne (panva Kuang Si, Južný Sečuan) sa ťaží z hĺbky 7 km vo formácii s R<sub>0</sub> 3,8 až 4,8 % alebo (v severnej Číne) zo zvrásnených antracitov s R<sub>0</sub> viac ako 6%. CBM je prítomný aj v ložiskách meta-antracitov (R<sub>0</sub> =5-6 %) na Ukrajine, pričom plyn je tvorený 40 až 80 % metánom, 20 až 60 % N<sub>2</sub> a 1-17 % CO<sub>2</sub>.



Obr. 32. Systém rozpukania uhlia v sloji (cleat system: prevzaté podľa Tremain et al. 1991, in Alpern a Lemos de Sousa 2002)

Zo skúseností vyplynulo:

1. Zvyšujúci sa stupeň preuhoľnenia je pozitívnym faktorom pre rast objemu plynu v uhlí.
2. Plynové okno sa neuzatvára pri  $R_o$  3 %, ale plyn sa tvorí aj počas antracitového štádia.
3. V panvách proti sebe pôsobia dva faktory, zvyšujúca sa tvorba plynu a klesajúci objem pórov a priepustnosť t. j. kapacita uhlia udržať (uskladniť) plyn s rastúcou hĺbkou, alebo s mierou „plynového dozrievania“ uhlia.

CMB zásoby sa potvrdili v mnohých častiach sveta a ukazuje sa, že čím viac je skúmaných ložísk, tým väčšie zásoby plynu sa potvrdia. Uhoľný plyn sa nedá využívať, ak sa v uhlí nevytvoril dobrý (správny) systém rozpraskania (obr. 32). Uskladnený plyn v uhlí je zo začiatku z uhoľnej matrice uvoľňovaný len difúziou a to veľmi pomaly. Neskôr sa môže proces urýchliť, ak plyn začne migrovať laminárnym tečením do prasklín, kde sa môže aj efektívne hromadiť. Tento proces nastane najmä ak sa vrt podarí navrátať zvislo s priebehom prasklín (rozpraskania uhlia).

#### 4.3.2. Splyňovanie uhlia a výroba vodíka

Najväčšiu pozornosť púta splyňovanie uhlia, a to ako z hľadiska získania horľavého plynu, tak aj vodíka. Splyňovanie uhlia je dobre známa komerčná technológia, hoci sa pomerne málo používa (prehľad na Slovensku Šašvári a Blišťanová 2008). Uhlie a ropa sú v súčasnosti dominantnými palivami pre splyňovanie, hoci môžu byť používané aj iné palivá, vrátane biomasy.

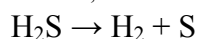
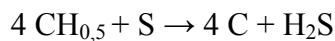
Reakcia uhlia s vodou vo forme pary je základom technológie uhoľného splyňovania a používa sa od 1860 (Stiegel a Ramezan 2006). Ak použijeme „C“ ako symbol pre uhlie reakcia sa dá znázorniť:  $\text{„C“} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$

Zmes kyslíčnika uhoľnatého a vodíka, ktoré sú primárnym produktom, vstupuje do druhého stupňa procesu:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Uhlie má zo všetkých fosílnych palív najnižší pomer vodíka k uhlíku a pri splyňovaní sa vyrába viac CO<sub>2</sub> v porovnaní s H<sub>2</sub>. Avšak pri splyňovaní je možnosť získať vodík s vysokou čistotou a nízke emisie, ak sa zabezpečí oddelenie CO<sub>2</sub>. Na odstránenie kyslíčnika uhlíčitého zo zmesi plynu sa používajú rôzne techniky (fyzikálne rozpustenie, chemická absorpcia, membránová separácia alebo kryogenická separácia) a výsledným produktom je vodík.

Stratégie na výrobu vodíka sa zameriavajú predovšetkým na vodu. Rozštiepenie molekuly vody je možné elektrolýzou, termicky (extrémne teploty) a chemicky (drahé katalyzátory - napr. paládiu). Mnohé látky sú schopné rozštiepiť vodu, ale pre veľké, komerčné účely sú ekonomicky najvýhodnejšie rôzne formy uhlíka. Najlacnejšie a najdostupnejšie sú rôzne druhy uhlia, a preto sa najmä počas prechodu k „trvalej vodíkovej ekonomike“ očakáva, že primárnym zdrojom pre vodík budú fosílna palivá, hlavne uhlie. Novodobé odhady ekonomických zásob uhlia sú rádovo 1x10<sup>12</sup> ton. Ak je obsah vodíka v uhoľných slojoch 3%, uvedené uhlie predstavuje zdroj 3,26.10<sup>10</sup> ton vodíka (Stiegel a Ramezan 2006).

Hoci sa hovorí o technológii "vodíka z uhlia", v predchádzajúcej schéme vodík pochádza hlavne z vody. Boli navrhnuté schémy, ktorá dokázu „vytiahnuť“ vodík aj z uhlia. Dehydrogenácia uhlia je založená na použití síry, ktorá je relatívne lacná (dá sa aj recyklovať počas procesu) a je to spoľahlivé činidlo na dehydrogenáciu organických zlúčenín za vzniku H<sub>2</sub>S. Ďalej je významné, že tieto reakcie prebiehajú pri pomerne nízkych teplotách, v rozmedzí 230 – 650°C (Jussino a Schobert 2006).



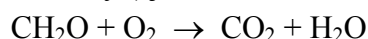
V rovnici je CH<sub>0,5</sub> zjednodušene označuje uhlie. Vysoko uhlíková pevná zmes (C) ako vedľajší produkt môže byť vrátená do zeme (sekvestrácia uhlíka), alebo sa stane surovinou na výrobu žiadaných uhlíkových materiálov. Pevný C produkt má vlastnosti kvalitného metalurgického koksu, napriek tomu, že bol vyrobený pri teplotách nižších ako v bežných koksovacích peciach. Vedľajšie zisky z predaja uhlíka môžu poskytnúť ekonomický stimul pre zväčšenie tohto procesu získavania vodíka z uhlia (Jussino a Schobert 2006).

## **Prednáška 5. Akumulácia organickej hmoty v sedimentoch a kaustobiolity**

Vyhľadávanie a ťažba ropy vyvoláva a stimuluje výskum organickej hmoty, pretože prináša nové poznatky, ktoré prispievajú k poznatkom o ložiskách a v konečnom dôsledku zvyšujú ekonomický zisk. Organická hmota ako elementárna zložka biosféry je zároveň aj dôležité redukčné činidlo na Zemi. Zlúčeniny organického uhlíka sú hojné, všadeprítomné ale niekedy prehliadané zložky oceánov, jazier a sedimentárnych hornín a priamo, alebo nepriamo sú zdrojom energie pre všetky biochemické procesy. Fosílna organická hmota predstavuje jeden z najdôležitejších záznamov environmentálnych zmien ako v lokálnom, tak aj globálnom meradle pretrvávajúcich od minulosti do súčasnosti, najmenej tri miliardy rokov. Presné rozlúštenie a interpretácia týchto záznamov umožňuje kritické zhodnotenie činnosti človeka, ktorý využíva zdroje a je kompatibilnou súčasťou biosféry (Summons 1993).

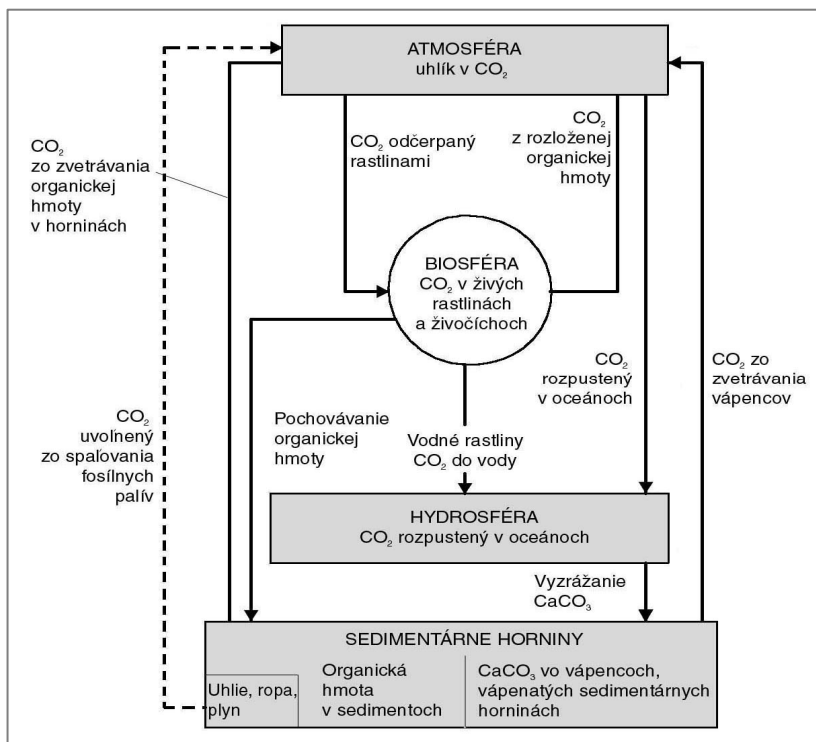
### **5.1. Globálny uhlíkový cyklus Zeme**

Uhlík sa nachádza na Zemi v dvoch základných formách: v oxidovanej ako  $\text{CO}_2$  a v redukovanej - v organických látkach (obr. 33). Biochemický cyklus C ( $\text{CO}_2$ ) je tesne prepojený procesom fotosyntézy a je prvotne poháňaný slnečnou energiou. Redukčné formy sa nachádzajú hlavne v živej biomase, v nedávno odumretej organickej hmote rozloženej, alebo suspendovanej v oceánoch a v povrchových sedimentoch, a tiež vo fosílny, hlboko pochovanej organickej hmote. Pochovaný organický uhlík významne prekračuje množstvo uhlíka, ktorý sa nachádza v živej biomase (Berner 1989). Obidve tieto základné formy uhlíka sa zmiešavajú prostredníctvom biologických, fyzikálnych, chemických a geologických procesov. Rýchlosť a trvanie uvedených procesov v globálnom cykle C je veľmi rozdielna a hovoríme o krátkodobých (biologických) a dlhodobých (geologických a geochemických procesov, trvajúcich rádovo  $10^6$ -  $10^8$  rokov) sub-cykloch. Rozkladom alebo mineralizáciou biomasy (zjednodušene  $\text{CH}_2\text{O}$ ) sa uhlík vracia do atmosféry, v krátkom časovom období:



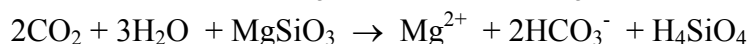
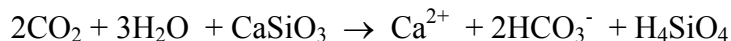
Doba zdržania  $\text{CO}_2$  rozpusteného vo vode oceánov môže byť 100 až 100 tisíc rokov. Fosílna organická hmota (zjednodušene  $\text{CH}_4$ ) uložená v sedimentoch sa uvoľní až počas zvetrávania hornín, alebo vplyvom iných geologických procesov často až po uplynutí mnoho miliónov rokov:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



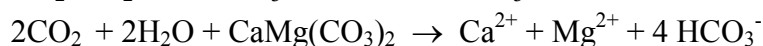
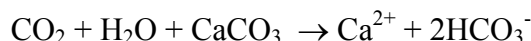


Obr. 33. Globálny uhlíkový cyklus (Lintnerová 2001, upravené).

CO<sub>2</sub> vo vode oceánov nemôže byť rozpustený neobmedzene dlho, pretože dochádza k rovnovážnemu nasýteniu vody na CaCO<sub>3</sub> a jeho vyzrážaniu. Okrem Ca<sup>2+</sup>, ktorý prinášajú rieky, vápnik je dodávaný do vody oceánu výmenou za Mg<sup>2+</sup> počas reakcie bazalt - morská voda (Holland 1987), čo umožňuje ďalšiu tvorbu CaCO<sub>3</sub> a dodatočný pokles HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>:



Najväčšie množstvo uhlíka je z oceánu oddelené pochovaním CaCO<sub>3</sub> vo forme skeletov a kalu a organických látok v dnových sedimentoch (Berner a Berner 1987). Karbonáty a organická hmota sú pochované do rôznej hĺbky, kde podliehajú termálnemu rozkladu pri diagenéze, metamorfóze a magmatizme, pričom dochádza k uvoľňovaniu CO<sub>2</sub>, ktorý sa v konečnom dôsledku vracia do atmosféry. Ďalší CO<sub>2</sub> je dopĺňovaný vulkanickou činnosťou a uvoľňovaním uhlíka dlhodobo uloženého v plášti. Atmosférický CO<sub>2</sub> je modifikovaný zmenami v rýchlosti odplyňovania hornín, ako aj zmenami v rýchlosti zvetrávania Ca a Mg silikátov. Rovnováha medzi odplyňovaním a zvetrávaním riadi hladinu CO<sub>2</sub> v atmosfére počas geologickej doby. Zvetrávanie karbonátov nespôsobujú významnejšie zmeny v objeme uvoľneného CO<sub>2</sub> a obsahu CO<sub>2</sub> v atmosfére:



Extrémnym prípadom uvoľňovania fosilného uhlíka do atmosféry je spaľovanie fosilných palív (oxidácia CH<sub>4</sub>) predpokladá sa, že je príčinou rastu obsahu CO<sub>2</sub> v atmosfére v súčasnosti.

## 5.2. Produkcia organickej hmoty v oceáne

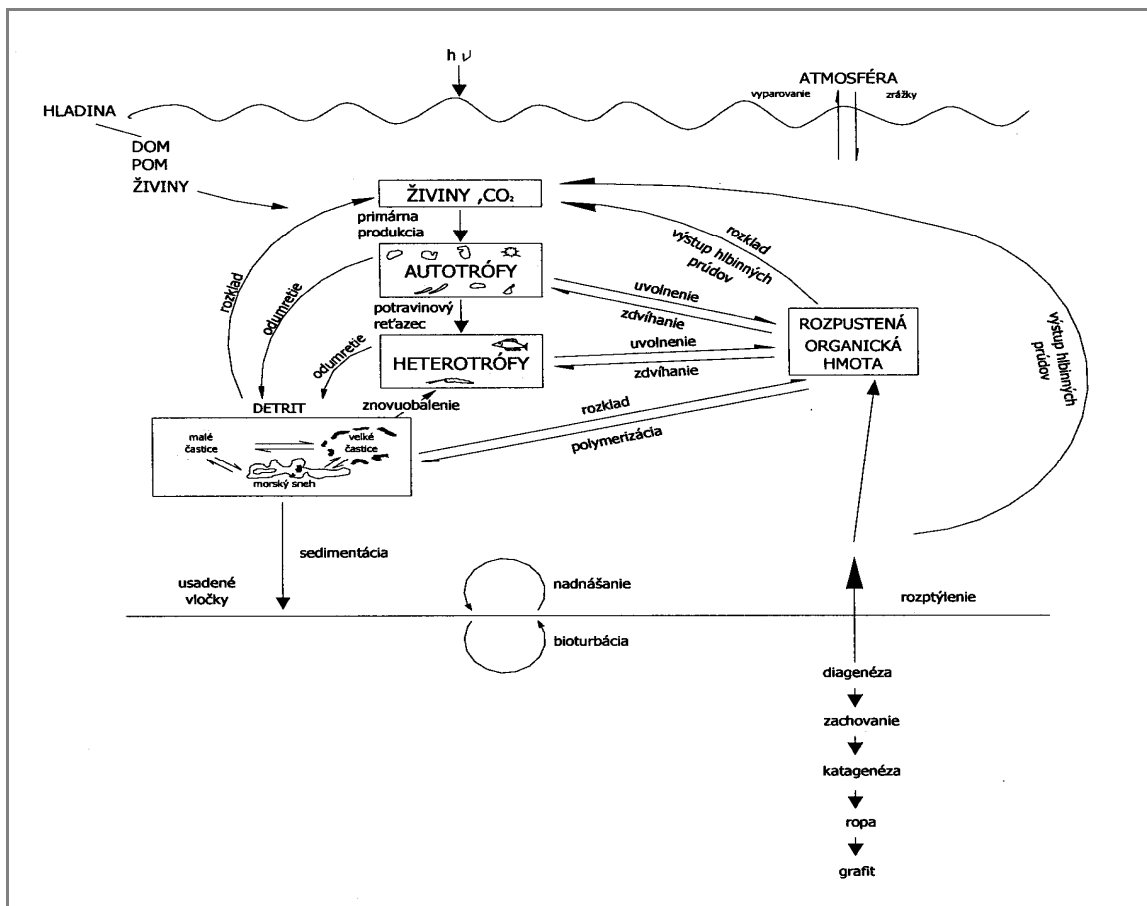
Primárna fotosyntetická produkcia fytoplanktónu v povrchových morských vodách je významný zdroj organického uhlíka v morskom systéme (obr. 34). Pretože sa tu využíva rozpustený anorganický uhlík ( $\text{CO}_2$ ) a svetlo, produkcia organickej hmoty je priestorovo významne ohraničená. Organická hmota vytvorená fotosyntézou tvorí len malé percento z celosvetovej produkcie organických látok v oceánoch. Fotosyntézou sa produkuje pevnú organickú hmotu z buniek rias (označovanú ako partikulovaná organická hmota - POM, obr. 34) a rozpustenú organickú hmotu (Dissolved Organic Mater - DOM), ktorú vylučujú najmä (živé) riasy. Počas fotosyntézy v povrchových vodách POM a DOM tvorí začiatok potravinového reťazca heterotrofných organizmov – sekundárnych producentov (Wakeham and Lee 1993). Produkcia materiálu je dobrá aj v hlbokých vodách, kde baktérie, protozoa, početné druhy mezo- a batypelagického zooplanktónu a rýb obývajúcich hlboké vody produkujú organické zlúčeniny – živé telá a produkty životnej činnosti. Karl et al. (1984) uviedli, že v hĺbke 700 - 800 m môže byť produkovaný „nový bakteriálny uhlík“. V hlbokých vodách môže prebiehať produkcia organickej hmoty autotrofnými organizmami - baktériami, ktoré využívajú ako zdroj energie redukované anorganické zlúčeniny uvoľnené do oceánov z horúcich prameňov, prírodných hydrotermálnych zdrojov a pod. Rozpustené organické látky, ale aj iné živiny sú vynášané z hlbokých vôd vzostupnými prúdmi (obr. 34).

Pevný (partikulovaný) uhlík môže klesať vo vodnom stĺpci z presvetlenej zóny. Viac ako 95% z objemu partikulárneho organického uhlíka je tvorených malými časticami ( $< 20 \mu\text{m}$ ), ktoré padajú veľmi pomaly (1 m za deň). Malé, suspendované častice pozostávajú z malých riasových buniek, ílových minerálov a detritických úlomkov väčších častíc. Veľké ( $> 20 \mu\text{m}$ ) padajú ku dnu rýchlo (100 až 1000m za deň) ale sú pomerne vzácne. V zariadenia na odber sedimentu v oceánoch zachytávajú veľké riasové bunky, fekálne pelety, odumretý zooplanktón a amorfné agregáty známe ako „morský sneh“ (obr. 34).

## 5.3. Akumulácia organickej hmoty v morských sedimentoch

Akumuláciu organickej hmoty, alebo organického uhlíka ( $C_{\text{org}}$ , Total Organic Carbon -TOC) je riadená celkovou rýchlosťou akumulácie sedimentov, anoxiou vodného stĺpca a rýchlosťou prínosu organických látok na morské dno (Demaison 1984, Demaison a Moore 1980, Arthur et al. 1987). Bolo publikovaných niekoľko desiatok prác, ktoré dokázovali, že rýchlosť sedimentácie je rozhodujúci faktor akumulácie organických látok v morských sedimentoch a postupne sa vytvorili tri základné školy, ktoré kladú rozdielny dôraz na význam mechanizmov, ktoré zasadne ovplyvnili pochovávanie a hromadenie sa organických látok v sedimentoch (Calvert et al. 1996):

1. Anoxické podmienky vo vodnom stĺpci (na dne mora), alebo nízka koncentrácia kyslíka v prostredí, umožnila dlhodobé nahromadenie a uskladňovanie organického uhlíka ( $C_{\text{org}}$ ) v sedimente (Demaison a Moore 1980, Jenkyns 1980, 1991, Demaison 1991, Van Cappellen a Canfield 1993).
2. Primárnym faktorom riadiacim obsah  $C_{\text{org}}$  v sedimentoch je povrchová produkcia planktón v oceánoch (Calvert 1987, Carvert et al. 1996, Pedersen a Calvert 1990).



Obr. 34. Schéma tvorby organickej hmoty v oceáne . Prevzaté z Wakeham a Lee (1993) upravené. Poznámka : DOM = rozpustená organická hmota, POM = partikulovaná organická hmota, Autotrofy = autotrofné, Heterotrofy = heterotrofné

3. Zachovanie organickej hmoty v sedimentoch je výsledkom asociácii OM s minerálnou fázou, kde v dôsledku sorpcii organických látok na povrch minerálnych zŕn dochádza k ochrane OM pred rozkladom v sedimente. Tento sorpčno-protekný mechanizmus vysvetľuje, prečo dochádza k akumulácii OM v plytkovodnom šelfovom prostredí a naopak k degradácii organických látok v hlbokovodnom prostredí, čo je v súlade s pozorovaniami o distribúcii OM v oceánoch (Hedges a Keil 1995, Berner 1995, Pedersen 1995, Chester 2003).

Uvedené alternatívy, anoxická, produkčná a sorpčno-protekná vysvetľujúce jednotlivé aspekty akumulácie a degradácie OM v sedimentoch a potenciálnu tvorbu hornín bohatých na organickú hmotu. Procesy však stále nie sú adekvátne preskúmané a objavujú sa nové údaje okrem iného aj z výskum recentných oceánických sedimentov, ktoré umožňujú lepšie pochopenie procesov, alebo ich častí, a tak aj rôzne zdokonalenia teórií.

### 5.3.1. Anoxické prostredia a tvorba uhl'ovodíkov

Anoxické prostredie to je voda („vodné masy“), tak významne ochudobnená o kyslík, že prakticky celá aeróbna biologická aktivita je v tomto prostredí zastavená. Anoxické podmienky sa objavujú tam, kde spotreba O<sub>2</sub> vo vodnom stĺpci je vyššia ako prínos kyslíka. Spotreba kyslíka sa vzťahuje k biologickej produktivite a dopĺňovanie kyslíka súvisí

s cirkuláciou vody, ktorá je riadená globálnymi klimatickými podmienkami (Demaison a Mohre 1980). Organická látka v sedimente pod anoxickou vodou je viacej obohatená o lipidové zložky, ako v oxidačnom prostredí preto, lebo nedochádza k jej prepracovaniu bentickými organizmami. Okrem toho, obohatenie o lipidy pravdepodobne súvisí aj s biochémiou anaeróbných baktérií. Geochemicko-sedimentologické štúdie ukazujú, že vytvorený uhl'ovodíkový potenciál (zdrojových) hornín (dnes aj v geologickej minulosti) súvisí s nasledujúcimi štyrmi typmi anoxického prostredia: 1. veľké anoxické jazerá, 2. anoxické morské panvy, v ktorých prevláda prítok vody nad odtokom, 3. anoxické vrstvy vytvorené upwellingom (hlboké vody ovplyvnené vysokou biologickou aktivitou a nedostatočným prínosom kyslíka) a 4. anoxické vody v otvorenom oceáne, ktoré sa môžu vytvoriť v miestach „minimálnych kyslíkových zón“ (menšie hĺbky, veľké obohatenie o organické látky, analógia "oceánických anoxických eventov", v období globálnych klimatických zmien) (obr. 1). Všeobecne sa akceptuje, že známe ložiská ropy, resp. ich zdrojové horniny, nie sú náhodne usporiadané, ale súvisia s periódami svetových transgresií, priaznivými pre formovanie oceánických anoxických podmienok. Určenie predpokladaného modelu v rôzne starých sedimentárnych panvách môže pomôcť pri regionálnom stratigrafickom mapovaní ropných bridlíc a ropných zdrojových hornín (Demaison a Mohre 1980, Parrish 1982, Saravanan a McWilliams 1995, Saltzman a kol. 2000 a iní)

### **5.3.2. Primárna produkcia oceánov**

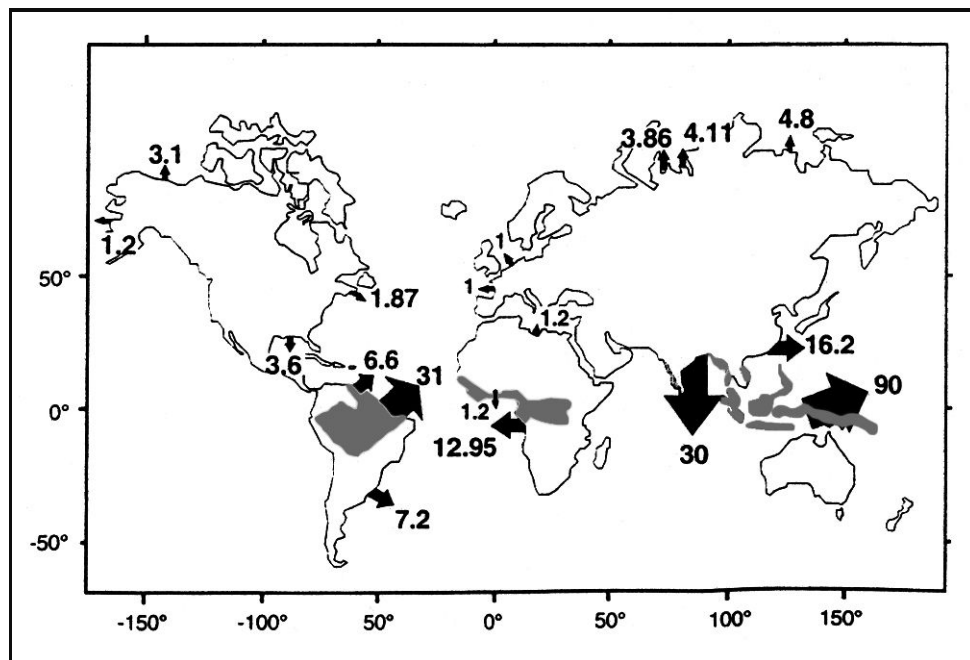
Primárna produkcia organickej hmoty v otvorenom oceáne je daná prítomnosťou veľkého množstva jednobunkových planktonických organizmov a je riadená prínosom živín a intenzitou slnečného svetla. Pohlcovanie svetla ohraničuje efektívnosť fotosyntézy na relatívne tenkú povrchovú zónu (foticú) hrubú asi 100-120 m v čistých, otvorených vodách oceánu, alebo len niekoľko metrov v zakalených a turbulentných pobrežných pásmach. Vo fotickej zóne sú živiny neustále odčerpávané fytoplanktonom, a preto sa musia neustále dopĺňovať premiestňovaním z väčšej hĺbky miešaním vody alebo horizontálnym prúdením (obr. 34). Hlavným zdrojom živín je bakteriálny rozklad padajúceho a usadeného organického materiálu (biologická pumpa). Vertikálne miešanie je významnejšie a je dané stabilitou vodného stĺpca a vertikálnou turbulenciou – upwellingom (Pedersen a Calvert 1990).

Organická hmota produkovaná vo fotickej zóne padá do hlbšej vody, a potom sa ukladaná na dne (obr. 34). Časť tohoto materiálu je oxidovaná počas sedimentácie a slúži ako potrava bentických organizmov, časť podlieha neskoršej degradácii v sedimente a časť zostane pochovaná. Vzorkovaním sedimentov sa zisťovala miera prínosu organického detritu do sedimentu, ktorý sa vytvára rastom, fragmentáciou a exkrementačnou činnosťou. Predpokladalo sa že, pri rovnakej rýchlosti produkcie, do sedimentu sa dostane len malá časť organickej hmoty a jej podiel viac menej rovnomerne klesá s hĺbkou. Ďalšie pozorovania však ukázali, že export organickej hmoty do sedimentu nie je lineárnou funkciou rýchlosti produkcie. Pri veľkej produkcii nie je redukcia rovnako veľká, ako pri malej produkcii (Pedersen a Calvert 1990).

### 5.3.3. Hromadenie organických látok v morských sedimentoch: anoxia vs produktivita

Koncentrácia organických látok v morských sedimentoch je riadená rýchlosťou prínosu, mierou zachovania po pochovaní a stupňom zriedenia inými sedimentami. Prvoradý význam pre koncentráciu organických látok v sedimente má veľkosť prínosu do sedimentu. Údaje z Tichého oceánu ukazujú, že sedimenty obsahujú viac ako 0,5 %  $C_{org}$  v okrajových oblastiach blízko kontinentov. V sedimentoch otvoreného oceánu, je obsah  $C_{org}$  menší ako 0.25 % a len o málo vyšší je vo viacej produktívnych častiach oceánu - v rovníkovej, subarktiskej a subantarktiskej oblasti (Pedersen a Calvert 1990, Saravanan a McWilliams 1995).

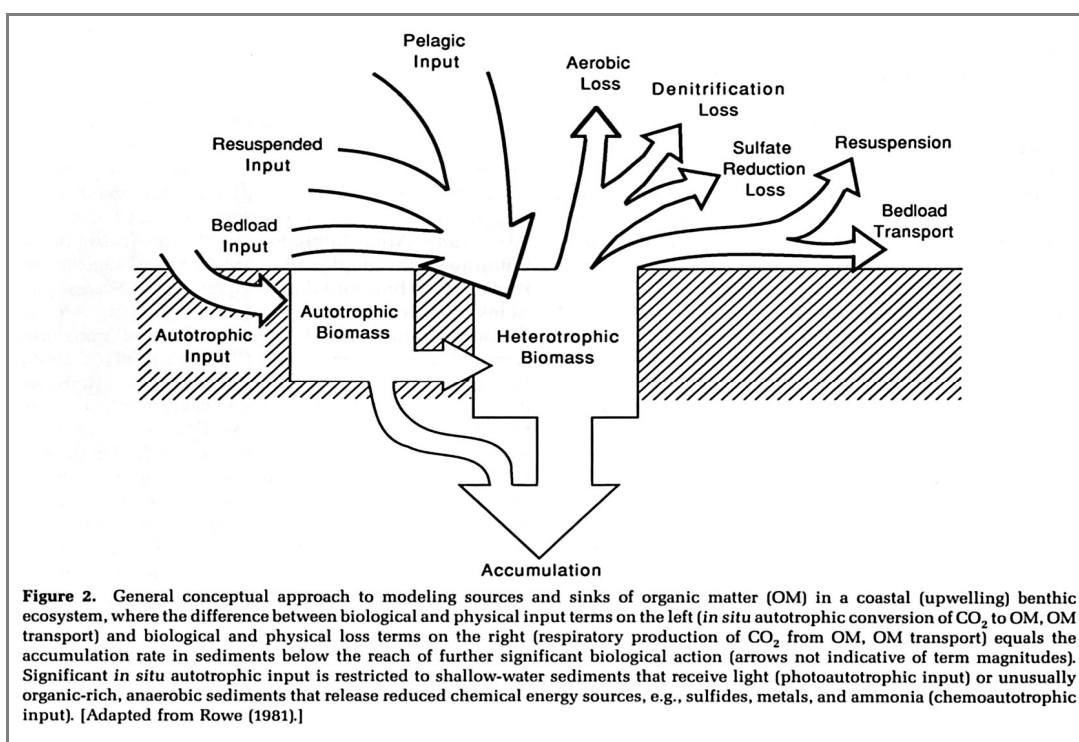
Pobrežné oblasti oceánu sú viacej produktívne, organické látky sa do sedimentu dostávajú cez malý stĺpec vody, a tak oxidáčne a respiračné straty sú nízke. Tiež sa tu prejavuje väčší prínos terigénneho organického materiálu a sedimentu, a zároveň aj väčšia rýchlosť pochovania v dôsledku celkovo vyššej sedimentačnej rýchlosti (Schlünz a Schneider 2000, obr. 34, 35).



Obr. 35. Ročný prínos celkového organického uhlíka do morí veľkými riekami. Číselné údaje v grafe sú v  $10^{12}$  g/rok. Prevzaté Schlünz a Schneider (2000)

Najväčšie množstvá organického uhlíka sa ukladajú v oblastiach a podmorských kaňonoch takých riek ako Amazonka, Kongo, Ganga a Brahmapútra (obr. 35). Veľmi vysoká pobrežná produktivita, krátky prenos organického detritu a tvorba sedimentu bohatého na  $C_{org}$  sa potvrdila v oblasti Namíbie a na pobreží Peru a Čile v dôsledku upwellingu a úplného nedostatku/prínosu terigénneho materiálu z okolitého aridného pobrežia. Dnové vody sú veľmi často bez kyslíka, pretože sa spotrebuje vysokou produkciou a prínosom organických látok na dno (Pedersen a Calvert 1990). Prítomnosť organických látok v sedimentoch závisí na miere metabolickej spotreby organických látok baktériami v sedimente (obr. 4, 5). Organická hmota je postupne oxidovaná kyslíkom, a keď je kyslík vyčerpaný, sulfáty, nitráty,

oxidy Fe a Mn a iné slúžia ako oxidačné činidlá. Významnú úlohu pri konečnej degradácii organických látok zohrávajú rôzne baktérie. Množstvo remineralizovaných organických látok v dôsledku redukcie sulfátov v pobrežných sedimentoch je skoro rovnaké, ako množstvo degradované aeróbnymi baktériami. Len po vyčerpaní všetkých oxidantov, dôjde k zastaveniu oxidácie labilnej organickej hmoty (Lee 1992). Ale aj potom, fermentačné reakcie, napr. metanogenéza, veľmi pomaly degradujú niektoré organické látky (aromatické uhľovodíky sa zachovávajú). Hoci celkový obsah organických látok v anoxických prostrediach je omnoho väčší ako v oxických (12% vs. 2%), rýchlosť akumulácie a mineralizácie organického C, nie je v anoxickom a v oxickom a prostredí až tak rozdielna (Henrichs a Reeburgh 1987). Zloženie sedimentov v pobrežných podmienkach je skôr výsledkom rôzneho zriedenia akumulovaného uhlíka inými sedimentami (Pedersen a Calvert 1990).



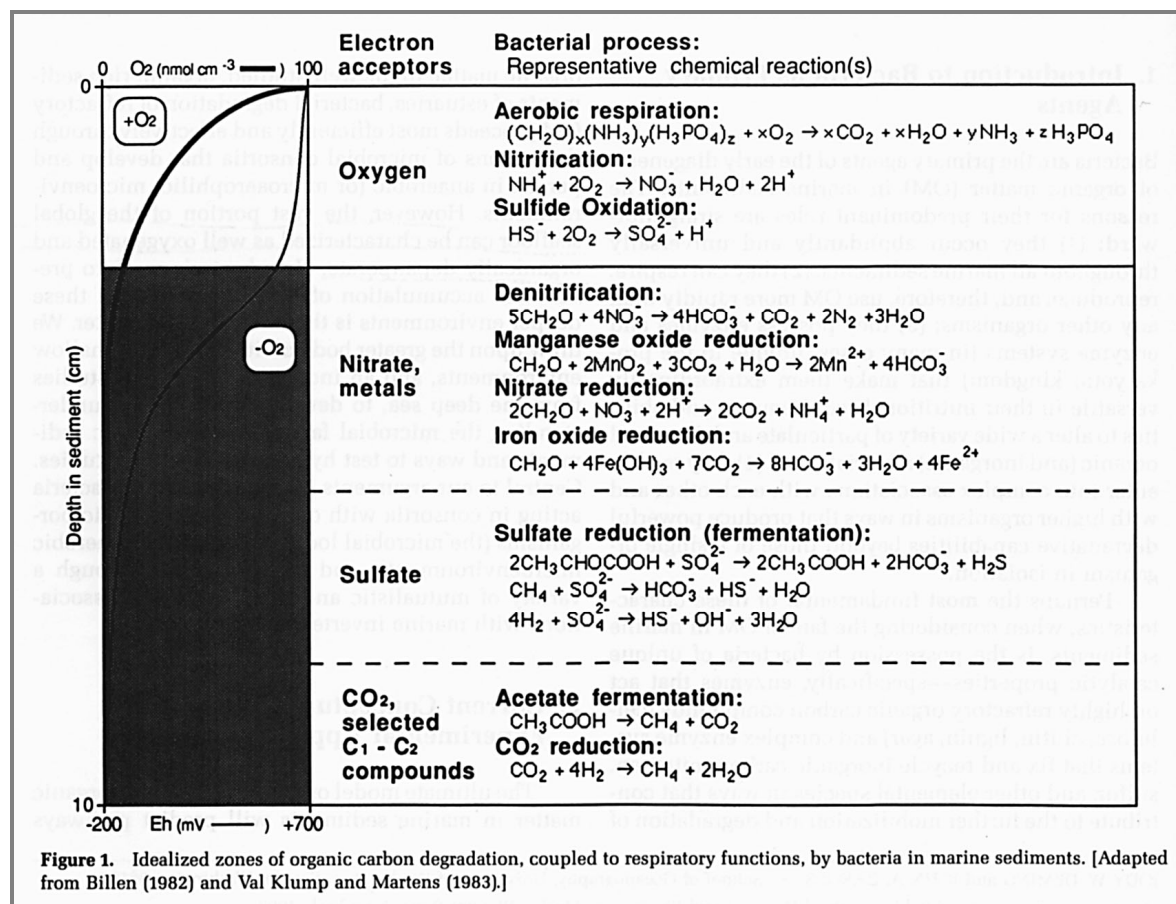
Obr. 36. Idealizované zóny degradácie organickej hmoty, v sedimentoch prepojené s respiračnými podmienkami baktérii. Prevzaté z Denning a Baross (1993)

Vody otvoreného oceánu sú všeobecne málo produktívne, pričom k extenzívnej remineralizácii organického detritu dochádza už počas dlhého prechodu cez vodný stĺpec. Uložená organická hmotu sa veľmi pomaly, ale kontinuálne rozkladaná, aj keď degradácia sulfátmi môže byť menej efektívna.

Môžeme povedať, že pôvodná hypotéza o tom, že, čierne bridlice sú vytvárané ukladaním vo vodnom stĺpci s anoxickými podmienkami v euxinických panvách už bola prehodnotená.

Jednoduchá prítomnosť anoxie nemôže vysvetliť existenciu sedimentov bohatých na organickú hmotu. Výskumy ukázali, že pre degradáciu organickej hmoty v rýchle uloženom sedimente anaeróbnym bakteriálnym metabolizmus je kvantitatívne významnejší ako aeróbnym.

Kľúč k tvorbe čiernych bridlíc leží vo vstupnom prínose organických látok do sedimentu a nie v primárnom redox stave depozičnej panvy, čo ukázalo kritické zhodnotenie podmienok v recentných sedimentoch (Pedersen a Calvert 1990, Lee 1992).



Obr. 37. Degradácia organickej hmoty baktériami v morskom sedimente je spojená s respiračnými funkciami. Prevzaté z Denning a Baross (1993)

### 5.3.4. Sorpčno protekčná teória

Výskum recentných morí ukázalo, že veľké množstvo organickej hmoty sa zachováva na šelfe a vo vrchnej časti svahu, zatiaľ čo širomorské hlbokovodné prostredia sú organickú hmotu výrazne ochudobnené. Z tohoto vyplýva, že v plytkovodnom prostredí pôsobí osobitný mechanizmus ochraňujúci organickú hmotu (OM). Hedges a Keil (1995) vysvetlili tento pradox a spochybnili tradičné predstavy o zachovávaní OM v morskom prostredí (Chester 2003). Degradácia a zachovanie (ochrana, protekcia) sú opačnými procesmi a nasledujúce faktory: 1) produktivita v povrchovej vode, 2) rýchlosť akumulácie sedimentu, 3) oxidačné vlastnosti dnovej vody a 4) rôzne zdroje OM môžu byť akceptované ako kľúčové parametre, ale vlastný mechanizmus, ktorý riadi zachovávanie OM v sedimente je zložitý a nejasný. Autori svoju teóriu mechanizmu zachovávanie OM v morských sedimentoch založili na pionierskej práci Mayera (1994) a vychádzali zo skutočnosti, že jemnozrnné sedimenty sú

späté s vyššou koncentráciou OM, ako hrubozrnné (tzv. „textúrna závislosť“). V rôznych prostrediach dochádza k interakcii medzi organickým a anorganickým materiálom. Viac ako 90 % OM z najrôznorodejších sedimentárnych prostredí nemôže byť fyzikálne separovaná z minerálnej matrix. Minerály v sedimente majú povrchy obsadené organickou hmotou, ktorej množstvo je ekvivalentné monomolekulovému povlaku (ekvivalentná hrúbka = monovrstva). Monovrstva môže obsahovať aj labilnú OM (OM schopná sa meniť na uhľovodíky, alebo samotné uhľovodíky), ktorá sa môže uvoľniť. V sedimentoch bohatých na OM - pod vodami s vysokou produkciou OM a s nízkym obsahom kyslíka - boli na povrchoch minerálnych zrn zistené dvoj až päťnásobné hrúbky OM v porovnaní s monovrstvou. Naopak v sedimentoch kontinentálnych svahoch, v abysálnych sedimentoch otvorených oceánov a v pelagických íloch, ale aj inde, bol obsah OM nižší ako v monovrstve. Pomalá sedimentácia má za následok predĺženie času pôsobenia vody s vysokým obsahom kyslíka a minimálne zachovanie OM. Ak zrná s OM viazanou v monovrstve sú prekryté dostatočne rýchle mineralizácii môžu odolať aj labilné frakcie OM a dostanú sa do podložných anoxických podmienkach. Naopak k mineralizácii labilnej frakcii môže dochádzať napríklad ak je šefový sediment re-transportovaný do hlbšej vody ako distálny turbidit. Nízka koncentrácia OM v hlbokovodných sedimentoch, ktorá sa nachádza aj pod vysoko- produktívnymi vodami, ukazuje, že len vysoká produkcia (potenciál) nie je dostatočujúca podmienka pre akumuláciu OM v sedimente.

### 5.3.5. Zmeny OM počas diagenézy – zhrnutie

1. Ranná diagenéza v morských sedimentoch sa riadi generálnym trendom, v ktorých sa pri deštrukcii OM (organického C) uplatňuje celá séria oxidantov v nasledujúcej postupnosti:  
kyslík > nitrát ~mangánove oxidy > Fe oxidy > sulfát
2. Diagenetická sekvencia odráža pôsobenie každého z týchto oxidantov postupne smerom dolu vo vrstve sedimentu, čo sa prejavuje ako vertikálny gradient v sedimente.
3. Stupeň, do ktorého prebehne degradácia OM v morských sedimentoch, môže byť považovaný za výsledok súperenia medzi ochranou sorpciou na povrchoch a oxicko-suboxickej diagenetickej degradácia. Rozsah, do ktorého bude diagenetická sekvencia ovplyvnená, závisí najmä od prínosu OM do sedimentu a rýchlosti pochovávanania sedimentu. Obidva tieto faktory sa menia od pobrežia do hĺbky otvoreného oceánu a prejavujú sa ako laterárny (faciálny) gradient diagenetickej premeny OM v sedimentoch. V dôsledku toho, diagenetický stupeň premeny OM (degradácia) sa progresívne mení.
  - i) Najmenej zmenená OM je v blízkosti pobrežia v anoxických sedimentoch, kde sa dosahuje až metánové štádium diagenézy.
  - ii) Dobre zachovaná OM v blízkosti pobrežia v sedimentoch len s tenkou oxidovanou vrstvou s hrúbkou niekoľko mm (sulfát redukčný stav).
  - iii) OM je degradovaná v hemipelagickom sedimente s oxidačnou vrstvou s hrúbkou niekoľko cm (nitrátový, Mn oxidačný a Fe-oxidačný stupeň).
  - iv) Vlastný pelagický-hlbokovodný sediment, v ktorom diagenéza prebehla len v oxidačných podmienkach a spotrebovala sa tam všetka OM naviazaná na povrchu sedimentov.



#### **5. 4. Anorganické teórie vzniku ropy**

Anorganický vznik uhl'ovodíkov, kedy dochádza k tvorbe uhl'ovodíkov – syntézou H a C indikuje prítomnosť uhl'ovodíkov v rôznych viac menej extrémnych prostrediach alebo podmienkach - napríklad v blízkosti aktívnych vulkánov a v miestach erupcie horúcich hydrotermálnych roztokov a/alebo juvenilných plynov (CO<sub>2</sub>, metánu a pod) v oceánoch, alebo prítomnosť uhl'ovodíkov v plynotekutých uzavreninách v mineráloch, v uhlíkových chondritoch a inde. Aj zistené malé množstvá HC dokumentujú túto možnosť a indikujú potenciálne cesty prvotného vzniku organických látok na Zemi v geologickej histórii, a preto sú to veľmi dôležité poznatky. Žiadne ložiskové akumulácie ropy nevznikli anorganickou cestou, respektíve to nebolo preukázané. Známe sú však rôzne juvenilné plyny endogénneho (magmatického, vulkanického) pôvodu s vysokým objemom C a H (metán, oxid C, amoniak). Ropné akumulácie majú biogénny pôvod, čo indikuje izotopové zloženie a analýza molekúl, ktoré dokumentujú biogénny – riasový pôvod.

#### **5.5. Organická hmota ako zdroj informácií**

Biogénny pôvod uhl'ovodíkov najlepšie dokumentujú výsledky štúdia organickej hmoty, ktorú môžeme študovať na rôznej štruktúrnej úrovni.

Atómová úroveň je základná úroveň, kde študujeme prvky a izotopy a poznávame zloženie a transport celkovej organickej hmoty a jej jednotlivých zložiek. Molekulárna úroveň ukazuje štruktúrne a stereochemické zmeny individuálnych organických zlúčenín a pomocou pôvodne biologických látok - biomarkrov určuje zdrojové organizmy, diagenetickú premenu a termálnu históriu organickej hmoty. Genetická informácia sa nachádza na úrovni makromolekúl, v proteínoch a nukleových kyselinách. Avšak tieto molekuly sa nemôžu zachovávať dlhú dobu po pochovaní v sedimente. Napriek tomu, informácie, najmä tie, ktoré sú zakódované v RNA a DNA sekvenciách organizmov a sú neustále objavované v biolo-mekulárnym výskumom, veľmi efektívne informujú o fyto-genetických vzťahoch prvých organizmov a budú sa dať využiť aj pre pochopenie vzniku života a v interdisciplinárnych geologických štúdiách.

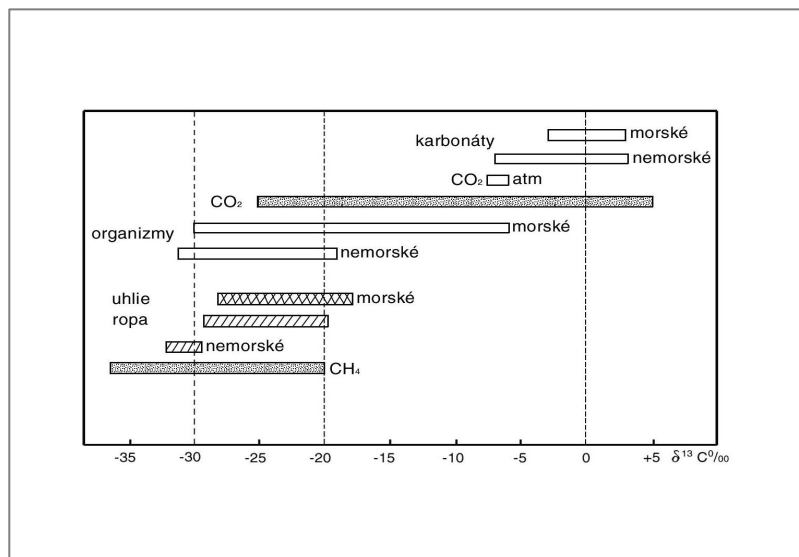
#### **5.6. Izotopové zloženie bio-aktívnych prvkov**

Inkorporáciou bioprvkov do biomasy sa mení izotopové zloženie, a preto môžeme izotopové pomery týchto prvkov označiť ako diagnostickú fosíliu. Keď prvok existuje ako zmes stabilných izotopov, ako je to v prípade C, S, H, O a N, biochemické procesy prebiehajú tak, že mierne uprednostňujú (prednostne odčerpávajú) jeden izotop. Táto odchýlka od anorganických mechanizmov sa obvykle dá zaznamenať a vyjadruje sa v jednotkách promile (‰) voči hodnote medzinárodného izotopového štandardu prvku. Izotopový štandard sa vyberá tak, aby predstavoval čo najbližšie zloženie prvku v hlavnom rezervoári, napríklad

v oceáne, alebo zložení, aké bolo pri vzniku Zeme. Napríklad minerál troilit - sulfid železa z meteoritu, ktorý dopadol do kaňonu Diablo (Canyon Diablo Troilit CDT) je používaný ako medzinárodný štandard pre síru :  $\delta^{34}\text{S} (\text{‰CDT}) = \left( \frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{vzoroky}}}{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 10^3$

Kyslík je asimilovaný z vody, z molekulárneho kyslíka, z anorganického vo forme nitrátov a sulfátov a z organického kyslíka. Zložitosť tohto systému zabraňuje použitiu  $^{18}\text{O}$  ako stopovača kyslíkového cyklu medzi organickou hmotou a atmosférou a oceánom. Kyslík oceánu a atmosféry preukazujú izotopovú frakcionáciu, ktorá je prevažne spätá s teplotou, pri ktorej sa proces uskutočnil.

Izotopové zloženie uhlíka ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) sa vyjadruje relatívne k belemniovému štandardu - Pee Dee Belemnite (PDB), alebo k zložení priemernej vody oceánu (SMOW). V morských karbonátoch hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  sa pohybujú okolo 3 ‰. Hodnoty nemorských karbonátov sú ľahšie, pohybujú sa okolo  $-5 \text{ ‰} \pm 3 \text{ ‰}$  (obr. 38). Existuje množstvo údajov o izotopovom zložení uhlíka v OM. Sedimentárna OM má izotopový pomer, ktorý všeobecne môžeme označiť ako ľahký. Mnoho údajov a štúdií ukazuje, že zdrojom OM v sedimentoch sú najmä mikroorganizmy. Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  morských organizmov sú štatisticky vyššie ako organizmov kontinentálneho pôvodu (o asi 5 ‰): morské rastliny používajú  $\text{HCO}_3^-$  ióny morskej vody na fotosyntézu, zatiaľ čo suchozemské rastliny používajú atmosférické  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} \cong 7 \text{ ‰ PDB}$ ). Tento rozdiel 7 ‰ sa tiež prejavuje v rope morského a kontinentálneho pôvodu. Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  ropy a kerogénu sa nachádzajú generálne v rozsahu  $-32$  až  $-2 \text{ ‰}$ . Pre metán je to rozsah  $-85$  až  $-30 \text{ ‰}$ , ojedinele  $-20 \text{ ‰}$  (PDB). Karbonáty sú obvykle ťažšie - pozitívnejšie, ale a ich  $\delta^{13}\text{C}$  sa mení podľa ich pôvodu sedimentov (obr.38).



Obr. 38. Porovnanie izotopového zloženia C hornín a organickej hmoty s obsahom (Perrodon 1983, upravené)

## Prednáška 6. Kerogén

### 6.1. Definícia kerogénu

Kerogén je zložitá organická hmota (OM) v sedimentoch, tvorená látkami s vysokou molekulovou váhou. Dá sa definovať, ako OM nerozpustná v nepolárnych organických rozpúšťadlách a neoxidujúcich minerálnych kyselinách (HCl, HF). Všeobecne sa predpokladá, že kerogén je východiskový materiál pre tvorbu väčšiny ropy a plynu, ak bol sediment s kerogénom vystavený geotermálnemu zahrievaniu v podpovrchových podmienkach. Množstvo tejto najviac zastúpenej fosílnej formy organického uhlíka na Zemi je približne 1000 krát väčšie ako množstvo uhlia, ktoré sa primárne tvorí zo zvyškov vyšších rastlín. Kerogén pozostáva z premenených zvyškov morských a lakustrinných mikroorganizmov, rastlín a živočíchov zachytených v sedimente. Predstavuje približne 1 % organickej hmoty zo všetkých biologických zdrojov, ktoré sa podrobili extenzívnej premene alebo degradácii vo vodnom stĺpci a na rozhraní sediment-voda pred pochovaním v sedimente. Mikroskopický výskum a rastúci počet chemických údajov ukazujú, že biologické makromolekuly sa môžu zachovávať ešte aj po pochovaní do hĺbky. Kerogén tak môže obsahovať rôzne biopolyméry, ktoré sú do rôznej miery premenené biogénnymi a diagenetickými procesmi počas ranných štádií pochovávania sedimentu. Terestrický podiel kerogénu má prvkové zloženie podobné drevu. Kerogén obsahuje informáciu o podmienkach ukladania, geologickej a geo- termickej histórii sedimentu, pretože sa tvorí z morských, lakustrinných a terrigénnych mikroorganizmov, rastlín a živočíchov (Wheland a Thompson-Rizer 1993).

Schémy typov kerogénu boli vytvorené na základe štandardov, ktoré boli zaznamenané v špecifických miestach s jednoduchými, výnimočnými podmienkami. Kerogén I bol definovaný ako riasový kerogén s obsahom lakustinných rias *Botryococcus spp.*, v časti vrstiev Green River Shale. Jeho morským ekvivalentom je riasový sediment tasmanit. Kerogén II bol definovaný v spodnotoarských bridliciach parížskej panvy a kerogén III z vrchokriedových sedimentov z Douala panvy (Kamerun, Tisot et al. 1978). Kerogény v sedimentoch z rôznych miest predstavujú zmesi uvedených typov kerogénu, ktoré sa obtiažne kvantitatívne vyhodnocujú a „netypické kerogény“ sa hodnotia na základe typických príkladov, pričom je jasné, že im nemôžu úplne presne odpovedať. Výskum recentných oceánov ukazuje, že cirkulácia vody (prvkov, OM a pod.) je v súčasnosti očividne iná ako bola v minulosti, kedy sa tvorili zásoby ropy. Odhaduje sa, že viac ako 50 % všetkých komerčných zásob ropy sa tvorilo počas jury a kriedy (Klemme and Ulmishek 1989), počas období, kedy transgresívny vývoj zabezpečil tvorbu rozsiahlych epikontinentálnych morí. Je veľmi ťažké nájsť ekvivalent takýchto morí v súčasnosti. Z hľadiska vyššej zrelosti OM v

starých súvrstviach nie je možné robiť rekonštrukcie prostredia len na základe štúdia OM. Rozumné odhady ropného potenciálu starých súvrství je možné robiť na základe geologických, stratigrafických alebo sedimentologických rekonštrukcií (Wheland a Thompson-Rizer 1993). Neexistuje jednoduchá „magická“ metóda, ktorá by rýchlym spôsobom kvalitatívne a kvantitatívne určila typ a zrelosť kerogénu. Chemické zmeny v štruktúre kerogénu môžu byť skúmané rôznorodými metódami chemickej a rôznej spektrálnej analýzy (NMR- nuklearnej magnetickú rezonancie, elektrón-spin rezonancie ESP). Mikroskopický výskum sa osvedčil na určenie typu a zrelosti kerogénu, ktorý má štruktúru. Avšak, amorfna OM v sedimente je často prítomná v omnoho vyššom množstve ako kerogén so štruktúrou a významne mení schopnosť sedimentu tvoriť uhľovodíky.

Princíp určovania potenciálu horniny generovať uhľovodíky vychádzajú z predstavy kerogénu bohatého na vodík. Akékoľvek informácie o procesoch, o množstve, prístupnosti a o termálnych podmienkach, v ktorých dochádza k štiepeniu C-H väzieb a uvoľňovaniu uhľovodíkov z kerogénu dokumentujú priaznivé vlastnosti pre tvorbu ropy a plynu Pretože je potrebné kvantifikovať všetky formy kerogénu v sedimente, chemické údaje musia byť prepojené s geologickými, geochemickými a mikroskopickými informáciami. Rock-Eval pyrolýza je technika na meranie reziduálnej ropy, tvorby plynu a termálnej zrelosti horniny/kerogénu. Mikroskopická analýza sa používa na určenie proporcií drevnej (uhľovej) a amorfnej OM (typ kerogénu) a teplotnej premeny alebo stupeňa zrelosti pomocou odraznosti vitrinitu (% R<sub>o</sub>) teplotného alteračného indexu (TAI), fluorescencie a iných parametrov. Mikroskopický výskum kerogénu vychádza z uhoľnej petrografie, kde sa predpokladá, že väčšina identifikovateľnej OM pochádza z vyšších rastlín a štruktúrne súvisí biologickým predchodcom. Viac ako 50 % kerogénu v ropných horninách je tvorených amorfou hmotou, ktorá poskytuje len minimálnu, alebo žiadnu informáciu o ich vzťahu k biologickému pôvodu.

### 6.1.1. Metodiky izolácie kerogénu

Kerogén v sedimente alebo v horninách je definovaný ako nerozpustná organická hmota - zvyšok po sekvencnej extrakcii bežnými organickými rozpúšťadlami (takými ako benzén, metanol, toluén a metylén chlorid – extrakcia bitúmenu) a nasledujúcej extrakcii horninovej matrix studenou alebo horúcou HCl a HF (odstránenie minerálnych látok) podľa metód opísaných Durand et al. (1972) a Durand a Nicaise (1980). Táto pomerne voľná definícia poukazuje na komplikovaný charakter kerogénu, ktorý nie je chemicky definovaný.

Kerogén sa extrahuje z nahrubo rozdrvenej vzorky (aby nedošlo k mechanickej deštrukcii organickej hmoty) organickým rozpúšťadlom a kyselinami v priebehu niekoľkých dní. Niektoré bituminózne látky sa ešte stále môžu v kerogéne zachovať aj po takomto postupe. Napriek tomu ako aj skutočnosti, že počas extrakcii môže dochádzať k čiastočnej chemickej, štruktúrnej a mikroskopickej deštrukcii organickej hmoty, analýza oddeleného kerogénu poskytne nenahraditeľné informácie o type a zrelosti kerogénu.

Získať úplne čistý kerogén bez minerálnych prímiesí je ťažké, v dôsledku odolnosti niektorých minerálov (chránených povlakmi organickej hmoty) voči HF rozpúšťaniu, alebo tvorby

fluoridových komplexov. Osobitný problém predstavuje aj úplné rozpustenie pyritu, ktorý je tesne spätý s kerogénmi.

### 6.1.2. Protokerogén

Organická hmota uložená v nekonsolidovanom sedimente obvykle nie je považovaná za kerogén, pretože podstatný podiel OM v povrchových sedimentoch býva rozpustný alebo hydrolyzovaný v minerálnych rozpúšťadlách (6M HCl). Termín protokerogén sa používa na označenie rozptýlenej OM s vysokou molekulovou váhou v teplotne nezrelom stave sedimentu, najmä v recentných sedimentoch.

Napríklad 50 % OM zo sedimentov Čierneho mora sa rozpustí počas 16 hodinovej extrakcii v HCl (hydrolyza proteínov, karbohydrátov, zmeny funkčných skupín). Vo väčšej hĺbke klesá podiel hydrolyzovateľnej OM na 10 %. Z výskumu recentných sedimentov vyplynulo:

1. Nie je možné jednoznačne definovať postupy na oddelenie kerogénu a protokerogénu.
2. Predpoklad o premene protokerogénu na kerogén v laboratórnych podmienkach sa nepotvrdil ani chemickým, ani štruktúrne mikroskopickým výskumom.
3. Pochopenie vlastností protokerogénov je kľúčom pre pochopenie procesov a sedimentárnych podmienok, v ktorých sa „starý“ kerogén tvoril.

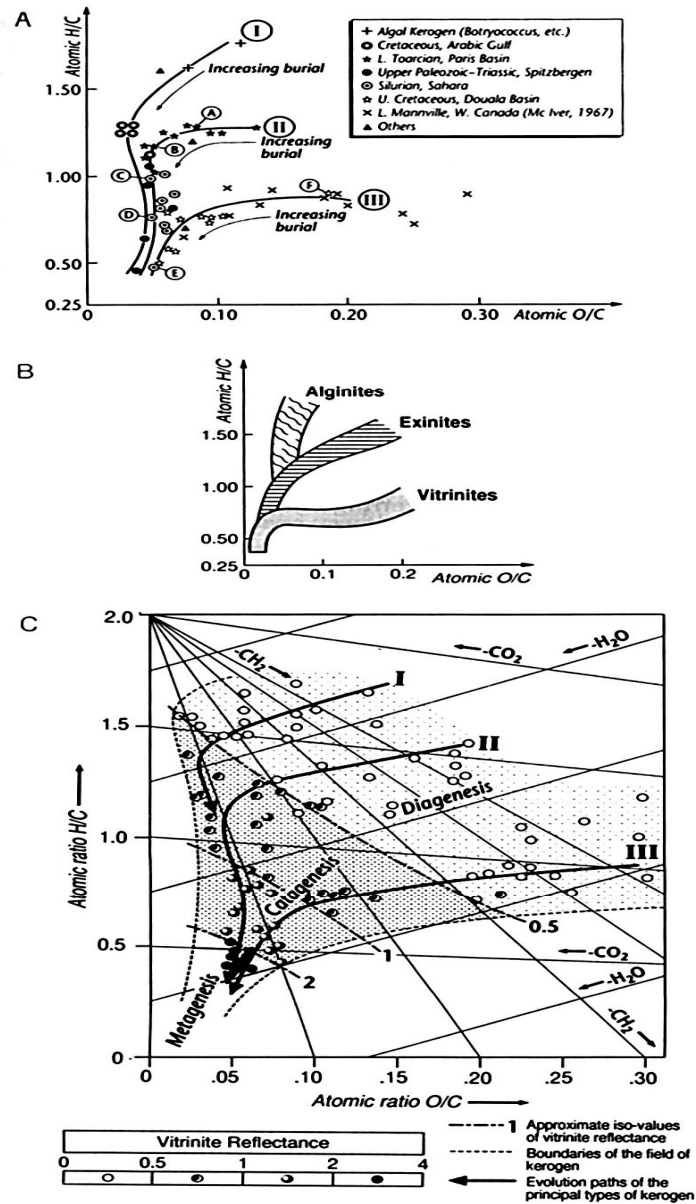
## 6.2. Určenie typu kerogénu

### 6.2.1. Chemická - prvková analýza

Prvková analýza (C, H, O) bola najskôr použitá na charakteristiku uhlia, a potom aj uhľovodíkov (Tissot et al. 1978, Durand a Monin 1980). Zloženie OM sa graficky interpretuje ako pomery H/C a O/C (obr. 39, 40). Kerogén s najvyšším H/C je klasifikovaný ako typ I, najnižší pomer má typ III. Počas teplotnej (termickej) maturácie, alebo katagenézy všetky kerogény strácajú H a tiež O, respektíve funkčné skupiny s kyslíkom (obr. 39). Experimentálne bolo overené, že iníciaľne všetky typy kerogénu uvoľňujú H a O ako vodu a CO<sub>2</sub> počas nízkotepotnej (diagenetickej) maturácie a uhľovodíky - parafíny (HC - CH<sub>4</sub>) počas vysokotepotnej maturácie (katagenézy). Tento proces premeny bol pozorovaný aj v protokerogéne.

Prvá Tissotova klasifikácia bola chemická a napodobňovala uhoľnú klasifikáciu: kerogén typu jedna (I kerogén) bol určený ako parafinický kerogén s vysokým pomerom H/C 1,25 a O/C pomerom nižším ako 0,1. Typický kerogén I bolo sapropelové uhlie „boghead“ a kerogén v bridliciach s vysokým podielom botryokokových rias z lakustinných sedimentov, alebo z morských sedimentov - tasmanitov. Podľa vysokého pomeru H/C aj časť kerogénov z karbonátov perského zálivu, kriedového veku padá do poľa typu I. Pravý roponosný I je identifikovaný len pomerne vzáčne. Zo schémy vyplýva (obr. 39), že počas katagenézy sa posúva do poľa kerogénu typu II, a preto ho je možné odlíšiť len pri nízkom stupni maturácie.

Chemical Methods for Kerogen Characterization



**Figure 1.** (A) Van Krevelen diagram of elemental H/C and O/C as applied to coal and kerogen typing. [From Tissot et al. (1974).] (B) Principal coal types, based on van Krevelen (1961). (C) Principal evolution pathways of kerogen maturation from original data set for kerogen types I, II, and III. [From Tissot and Welte (1984).]

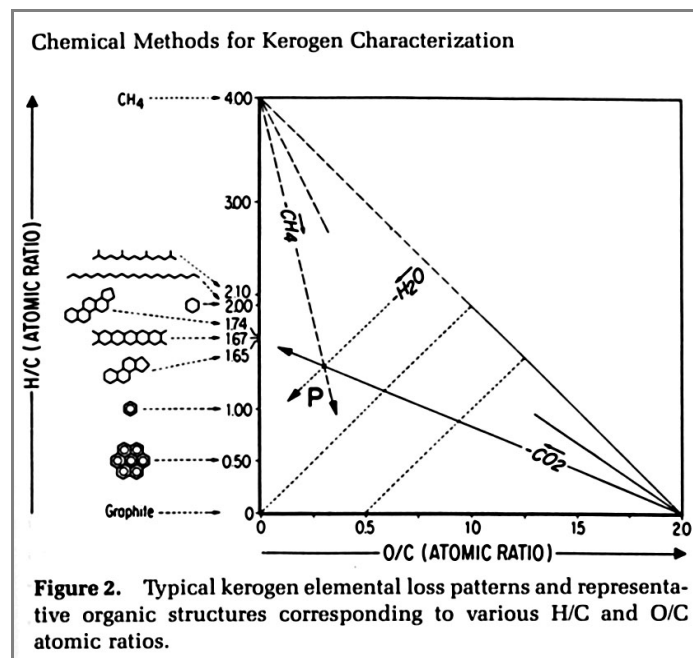
Obr. 39. A. „Van Krevelenenov diagram“ závislosti H/C a O/C ako boli definované podľa vzoru zloženia uhlia (Tissot et al., 1974). B. Základné typy uhlia podľa van Krevelena (exinit = liptinit). C. Typické zobrazenie zrenia kerogénu z pôvodných údajov kerogénu I, II a III. Prevzaté z Wheland aThompson-Rizer (1993)

Pôvodná charakteristika II typu je z toarských bridlíc z parížskej panvy. Má rovnaký alebo mierne vyšší O/C pomer v porovnaní s I (nezrelé štádium) a stále vysoký H/C pomer. Mnoho nezrelých recentých, ale aj starých kerogénov padá do poľa II, vrátane silúrskych bridlíc zo Sahary, Alžírskaja alebo Líbyi. Len na základe chemizmu nie je možné povedať, aký typ kerogénu vlastne máme: kerogény II sú známe z typických lakustrinných aj morských prostredí, ale často sú vedľa seba opísané aj všetky 4 typy kerogénu. Analýza amorfných kerogénov ukázala, že niektoré spadajú do II typu, ale iné sú rozložené v celom poli „van Krevelenovo diagramu“. Kerogén II je všeobecne roponosný a pochádza zo zmiešaných zdrojov OM.

Typ III má nízky H/C pomer (menej ako 1) a vyššie hodnoty a rozsah pomeru O/C (0,03 až 0,3). Štandardný kriedový kerogén III nemá planktonické zvyšky, obsahuje len rastlinné zložky (drevný, vitinitový, humitový). Kerogén III má významný podiel rastlinnej OM, ale obsahuje až 78 až 93 % amorfného kerogénu neznámeho pôvodu (Douala panva, Kamerun). Kerogén III je považovaný za plynosný t. z. nevyprodukuje ropu a jeho chemizmus sa podobá zloženiu uhoľných macerálov.

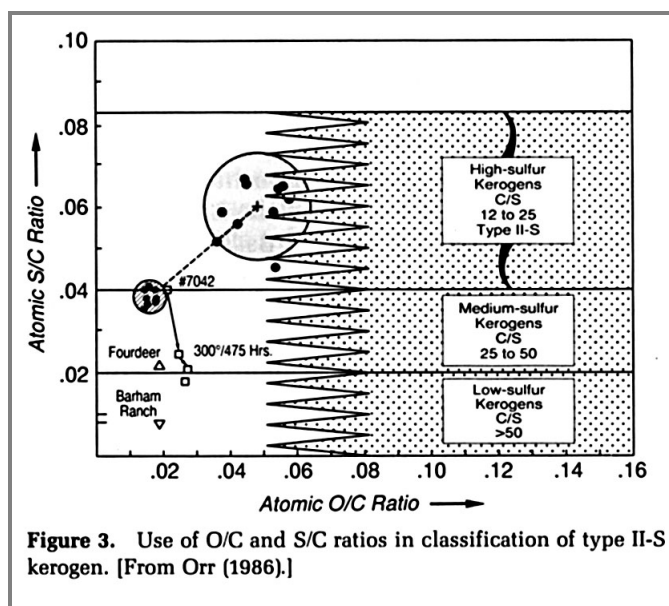
Kerogén, ktorý sa najviac podobá zloženiu inertinitu s H/C pomerom pod 0,5 sa označuje ako zvyškový, reziduálny – IV typ, alebo inertinitový.

Len nedávno bol definovaný aj relatívne nezvyklý typ kerogény II–S, (obr. 41) t. j. kerogén II s vysokým obsahom síry, ktorý obsahujú ťažké sírne ropy z Monterey Fm. Kalifornia (Orr 1986).



Obr. 40. Typická eliminácia prvkov a pokles hodnôt pomerov O/C, H/C v kerogéne, ktoré odpovedajú reprezentatívnym organickým zlúčeninám (metán H/C = 4, cyklohexán H/C = 2, benzén H/C = 1, grafit H/C = 0). Prevzaté z Wheland a Thompson-Rizer (1993)

V týchto ropách bola dokumentovaná aj chemická podobnosť kerogén a asfalténov. Rozdiel medzi II a II-S typom určuje pomer S/C, mikroskopicky ide o amorfný kerogén. Obsah síry je typický príklad tzv. sekundárneho parametru klasifikácie kerogénu a jeho zavedenie umožnilo zavedenie nových metód analýz. Avšak vysoký obsah popola, alebo minerálnych látok v izolovaných kerogénoch spôsobuje ťažkosti pri prvkovej chemickej analýze. Ropy vzniknuté z S-II kerogénu sa tvorili pri omnoho nižšej zrelosti kerogénu (nižšej teplote), ako ostatné známe rOPY. Pri zrení dochádza k ľahkému štiepeniu väzieb so S a produkcii väčších fragmentov, čo vedie k iniciálnej tvorbe asfalténov, živíc a aromatických HC so S a k tvorbe nižšieho množstva nasýtených uhlíkovodíkov.



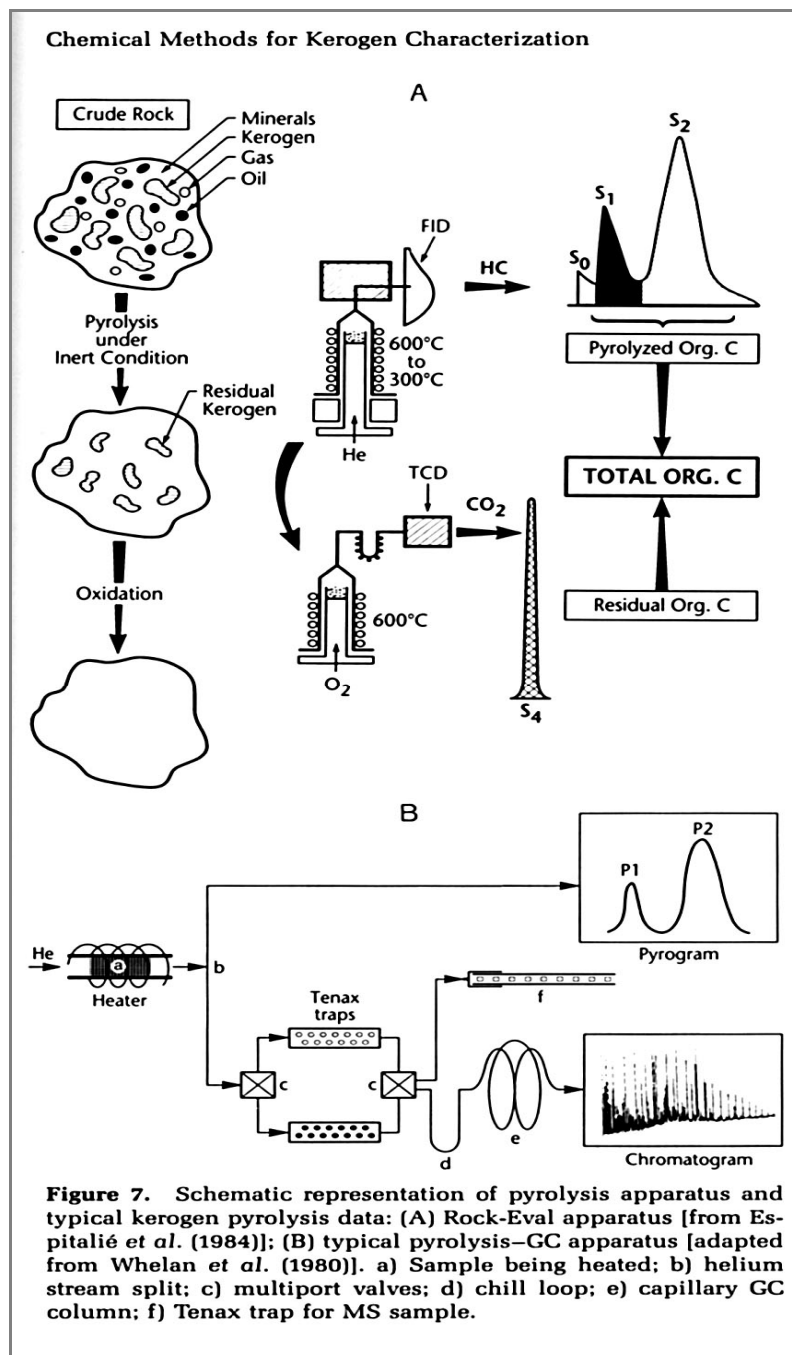
Obr. 41. Klasifikácia kerogénu na základe O/C a S/C pomerov a vyčlenenie S-II kerogénu (prevzaté z Wheland a Thompson-Rizer 1993)

### 6.2.2. Pyrolýza a celková chemická analýza kerogénu: vodíkový a kysíkový index

Pretože separácia a prvková analýza kerogénu je časovo náročná a navyše v kerogéne zostáva určitý reziduálny zvyšok, ktorý môže skresľovať stanovenie C a H, bola snaha nájsť parametre, ktoré budú korelovať s H/C a O/C pomermi a dajú sa stanoviť rýchlo a rutinne. Už Hunt roku 1962 sumarizoval použitie termických metód pre klasifikáciu kerogénu. Pomocou DTA metódy sa podarilo odlíšiť dva typy organických látok: látky podobné uhlíu, z ktorých sa uvoľňoval plyn a veľmi málo kvapalných produktov a látky typické pre ropné bridlice, z ktorých sa uvoľňuje ropa. Neskôr sa začala na analýzu typu kerogénu používať pyrolýza (Espitalié et al. 1977, 1984) a podľa použitej aparatúry sa označuje ako pyrolýza Rock-Eval (obr. 42).

Moderné metódy pyrolitického rozkladu obvykle analyzujú pomocou detektorov celkový obsah uhlíkovodíkov a ostatných plynov, ktoré sa uvoľňujú pri pyrolýze. Pyrolýza je proces,





Obr. 42. A. Princíp metódy a schéma aparatóry Rock-Eval na pyrolýzu. B. Typická zostava-analyzátor (GC) plynová chromatografia a) zohrievanie vzoriek, b) odchádzajúci prúd He, c) ventilová jednotka, d) chladenie, e) kapilárna kolona plynového chromatografu, f) zachytávanie produktov pre MS. Prevzaté z Wheland a Thompson-Rizer (1993)

kedy sa vzorka rovnomerne zohrieva v prostredí inertného plynu. Kerogén sa zohrieva rýchlosťou 30 °C za minútu v atmosfére hélia v rozsahu 25 až 600 °C a uvoľnené plyny/splodiny - uhľovodíky a CO<sub>2</sub> - sa zachytávajú a kvantifikujú ako funkcia teploty, čo sa vyjadrí graficky ako pyrogramom (obr. 42). Existujú rôzne varianty metód, v ktorých sa

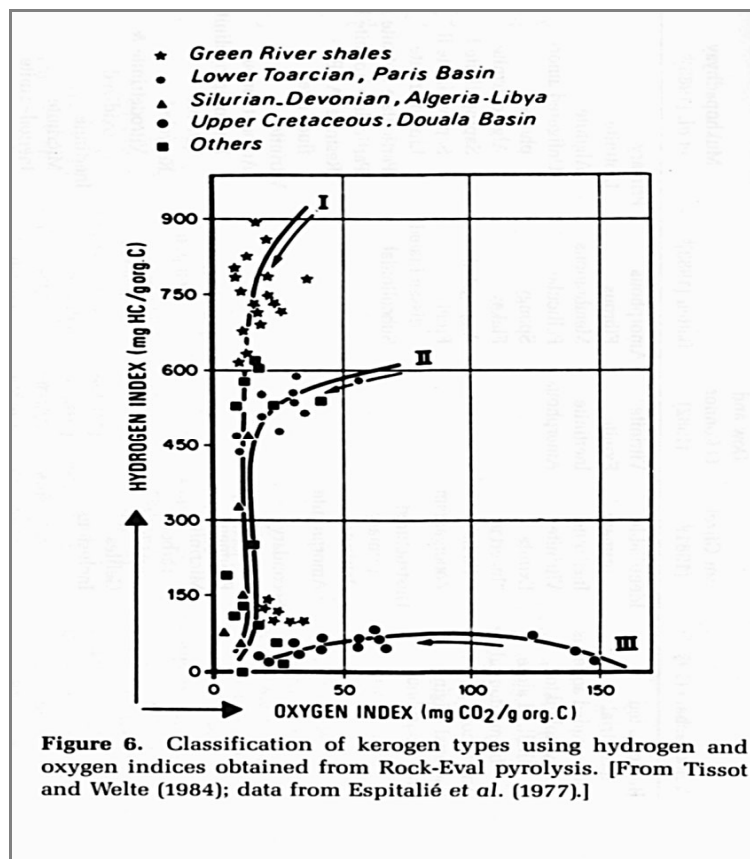
uplatňujú rozdielne detektory na analýzu pyrolýzou uvoľneného plynu (FID – plameňový ionizačný detector, TCD – termický vodivostný detektor, MS - hmotnostné spektrometre, GC - plynová chromatografia). Najskôr boli merané len vzorky horninové, v súčasnosti sa merajú aj izolované kerogény.

S<sub>1</sub> signál reprezentuje voľné uhľovodíky, ktoré sa vytvorili v kerogéne v prirodzenom stave a pri zahrievaní (300 - 350 °C) sa uvoľňujú ako prvé. Signál S<sub>2</sub> reprezentujú uhľovodíky vytvorené počas pyrolýzy z kerogénu a vyjadrujú uhľovodíkový generačný potenciál sedimentu. Signál S<sub>3</sub> vyjadruje obsah CO<sub>2</sub> ktorý sa uvoľnil pri pyrolýze vzorky a vytláča sa z lapača plynov, ktoré boli zachytené v teplotnom rozsahu 250 až 390 °C. Zvyškový kerogén je znázornený ako S<sub>4</sub>. Hodnoty signálov (S<sub>1</sub>-S<sub>4</sub>) sa vyjadrujú v mg na gram horniny.

Z hodnôt S<sub>2</sub> sa vypočíta vodíkový index (HI) a z S<sub>3</sub> kyslíkový index (OI): S<sub>2</sub> respektíve S<sub>3</sub> hodnota (mg HC/g horniny) sa delí (normalizuje) hodnotou celkového organického uhlíka (TOC alebo C<sub>org</sub>) v horninovej vzorke, ktorá sa stanoví v pôvodnej vzorke (hodnota C<sub>org</sub> sa vyjadruje sa v hmotnostných %, alebo mg/g horniny):

$$HI = 100 S_2 / C_{org} \text{ mg HC/g } C_{org}$$

$$OI = 100 S_3 / C_{org} \text{ mg/HC/g } C_{org}$$



Obr. 43. Klasifikácia krogénu podľa vodíkového a kyslíkového indexu. Prevzaté z Wheland a Thompson-Rizer (1993)

Získané parametre sa označujú ako indexy (HI, OI), aby sa nezamieňali s pomermi H/C a O/C. Vodíkový index je proporcionálny H/C pomeru, ktorý by sa získal prvkovou analýzou.

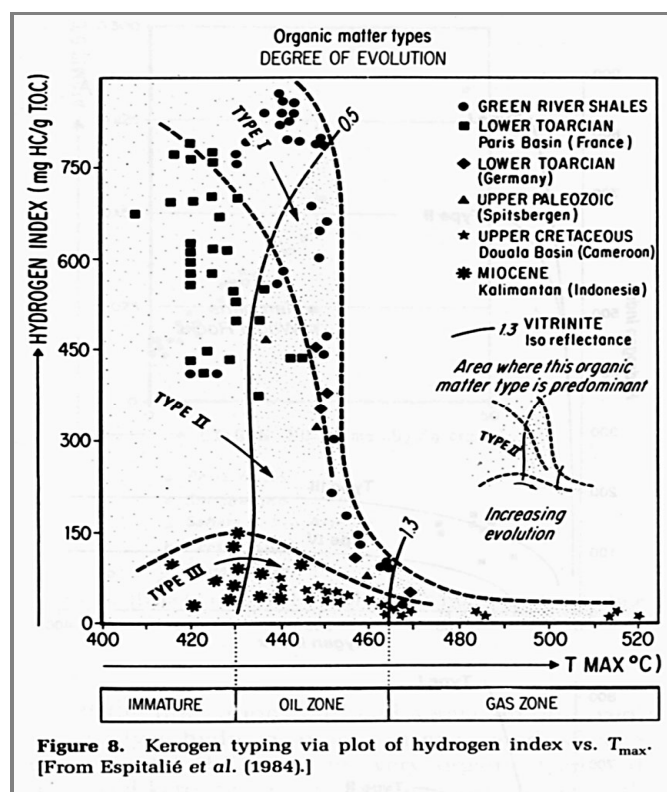
Obdobne kyslíkový index je obvykle proporcionálny prvkovému O/C pomeru. Neprítomnosť signálu S<sub>2</sub> dokumentuje neschopnosť kerogénu tvoriť ďalšiu ropu alebo plyn. Vzorky s vysokým obsahom karbonátov a nízkym obsahom organického uhlíka môžu zvyšovať OI získaný pyrolýzou v dôsledku uvoľňovanie karbonátového CO<sub>2</sub>. V takomto prípade sa uprednostňuje analýza separovaného kerogénu pred celohorninovou analýzou.

Indikátor zrelosti kerogénu, ktorý sa získa z pyrolýzy, je maximálna teplota - T<sub>max</sub>. Je to teplota pri ktorej S<sub>2</sub> signál dosiahne maximálnu amplitúdu (výšku). V tabuľke (tab. 15) sú uvedené teplotné rozsahy, v ktorých hlavné typy kerogénu dosahujú zrelosť - nachádzajú sa v hlavnej fáze tvorby uhl'ovodíkov. Graf znázorňuje klasifikáciu podľa HI a T<sub>max</sub> (obr. 42).

Tab. 15. Interval hodnôt T<sub>max</sub> (maximálna intenzita S<sub>2</sub>) pre hlavné typy kerogénu

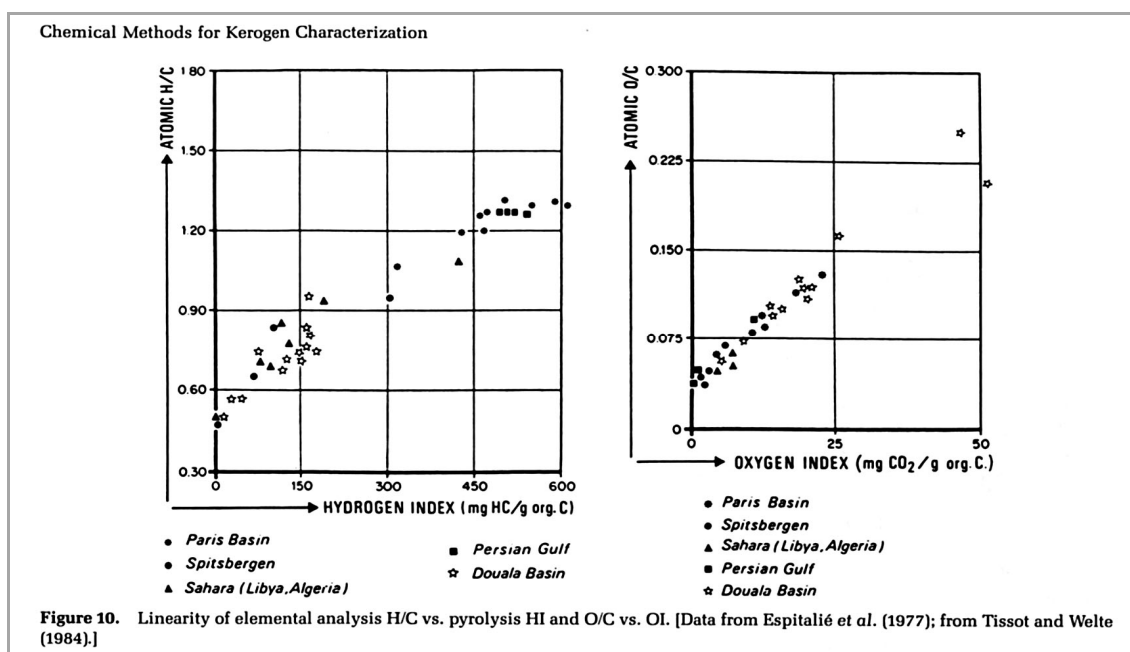
typ kerogénu	T <sub>max</sub> – pre hlavnú fázu tvorby uhl'ovodíkov
I	440 - 445 °C
II	430 – 450 °C
III	430 – 465 °C

Pyrolýza je metóda, ktorá v súčasnosti do veľkej miery nahradzuje prvkovú analýzu pri klasifikácii kerogénu (obr. 43, 44). Ukázalo sa, že niektoré minerály, najmä smektit a illit často spôsobujú tzv. katalytický efekt v celohorninových pyrolýzách a v dôsledku toho sa získavajú nízke hodnoty vodíkových indexov, keď ich porovnáme s prvkovou analýzou izolovaného kerogénu. Stáva sa to najmä v horninách s nízkym obsahom organického uhlíka.



Obr. 44. Klasifikácia kerogénu podľa vodíkového indexu (HI) a maximálnej teploty T<sub>max</sub>. Prevzaté z Wheland a Thompson-Rizer (1993)

Například kerogén zmiešaného II/III typu na základe celohorninových pyrolýz môže byť omylom interpretovaný ako typ IV. Prítomnosť vysokého obsahu smektitu môže spôsobovať zníženie vodíkového a zvýšenie kyslíkového indexu. Ďalšie problémy môže spôsobiť vysoký obsah ťažkých uhl'ovodíkov vytvorených z premigrovaných bitúmenov. V takom prípade vodíkový index bude nadhodnotený. Vysoko zrelý/prezretý sediment môže obsahovať pyrobitúmen, ktorý nie je možné odstrániť oddelením extrahovateľných fáz. Analýzy sa môžu líšiť podľa použitej metodiky sekvenčnej extrakcie a odstránenia bitúmenov organickými rozpúšťadlami. Pred separáciou kerogénu z horninových vzoriek by sa mali odstrániť bitúmeny. Aj pri extrakcii môže prítomnosť smektitu spôsobovať rozdielne reakcie s organickými látkami, najmä s benzénom, toluénom a pod.



Obr. 45. Porovnanie pomerov získaných chemickou analýzou kerogénu a indexov získaných z pyrolýzy kerogénu. Prevzaté z Wheland a Thompson-Rizer (1993)

Uvedené signály a  $T_{max}$  sa používajú na výpočet dôležitých parametrov pre charakteristiku materskej horniny. Významným odvodeným parametrom je produkčný (PP) (alebo genetický) potenciál horniny:

$$PP = S_1 + S_2 \quad (\text{mg HC/g horniny alebo kg HC/t horniny})$$

Vyjadruje celkový obsah voľných a viazaných uhl'ovodíkov (HC) v hornine a výdatnosť horniny ako zdroja ropy a zemného plynu. Kvalita zdrojových hornín môže byť určená ako:

nízka: 0-2 kg uhl'ovodíkov z tony horniny, stredná: 2-5 kg uhl'ovodíkov z tony horniny  
dobrá: 5-20 kg uhl'ovodíkov z tony horniny, vysoká: viac ako 20 kg z tony horniny.

$$\text{Index produkcie IP} : IP = S_1 / (S_1 + S_2) \quad (\text{bezrozmerný})$$

vyjadruje relatívny podiel voľných uhl'ovodíkov k celkovému obsahu HC v hornine. Pred začiatkom hlavnej fázy tvorby HC má nízke hodnoty, po ukončení je rovný 1.

Koncentrácia vodíka v kerogéne je hlavný parameter/ukazovateľ na odlišenie typov kerogénu. Na základe obsahu H alebo HI sa jednotlivé typy kerogénu odlišujú v nezrelosti štádiu, kedy sa najviac podobajú svojmu biologickému predchodcovi.

Vodíkový index pre tieto nezrelé kerogény môžu byť ohrančené nasledovne:

Typ I : 600-900 mg HC/C<sub>org</sub>

Typ II: 300-600 mg HC/C<sub>org</sub>

Typ III: do 300 mg HC/C<sub>org</sub>

Ak bol systém hornina/kerogén uzatvorený a voľné uhl'ovodíky neopustili zdrojovú horninu je možné tiež určiť tzv. počiatočný vodíkový index IH<sub>0</sub>

$$HI_0 = 100(S_1 + S_2)/C_{org} \quad (\text{mg HC}/C_{org})$$

To obvykle neplatí, pretože HC migrujú z materskej horniny, a preto sa HI<sub>0</sub> stanovuje (modeluje) zo vzťahu HI a T<sub>max</sub> (pyrolýza materskej horniny – stanovuje sa zvyškový potenciál horniny).

### 6.2.3. Optické metódy

Zmeny v chemickom zložení nepochybne vedú k zmenám štruktúrnych a optických vlastností kerogénu, hoci chemický aspekt premeny kerogénu nie je úplne preskúmaný. Optické metódy sú v porovnaní s chemickými metódami semikvantitatívne, ale majú výhodu, že poskytujú informáciu o všetkých zložkách, ktoré tvoria organickú hmotu (OM, kerogén, pevné bitúmeny a pod.) v jednoduchej vzorke. Ale nie je to zase tak jednoduché. V súčasnosti neexistuje jednotný systém mikroskopickej klasifikácie OM, hoci „International Committee for Coal Petrology (ICCP)“ ustanovila detailnú nomenklatúru pre organické zlúčeniny uhlia, s opisom a mikrofotografiami zložiek v svojich „Handbook“ (1963, 1971 1975, in Senftle et al. 1993, obr. 46). Pracuje sa tiež na problematike/klasifikácii dispergovanej OM v sedimentárnych horninách. Existujú asi dva tucty klasifikácií, kde sa kombinujú prvky uhoľnej petrografie, palynológie a geochemii. Preto často nie je možné porovnať výsledky z rôznych meraní. Okrem mikroskopie vo viditeľnom svetle sa posledných 20 rokov používa aj „fluorescenčná“ mikroskopia, ktorá umožnila odlišenie rôznych biogénnych a iných štruktúr v kerogéne. Kombináciou analýzy v troch svetelných podmienkach - v prechádzajúcom, bielom a modrom (UV-fluorescencia) svetle a odrazenom svetle - je možné pomerne dobre identifikovať OM.

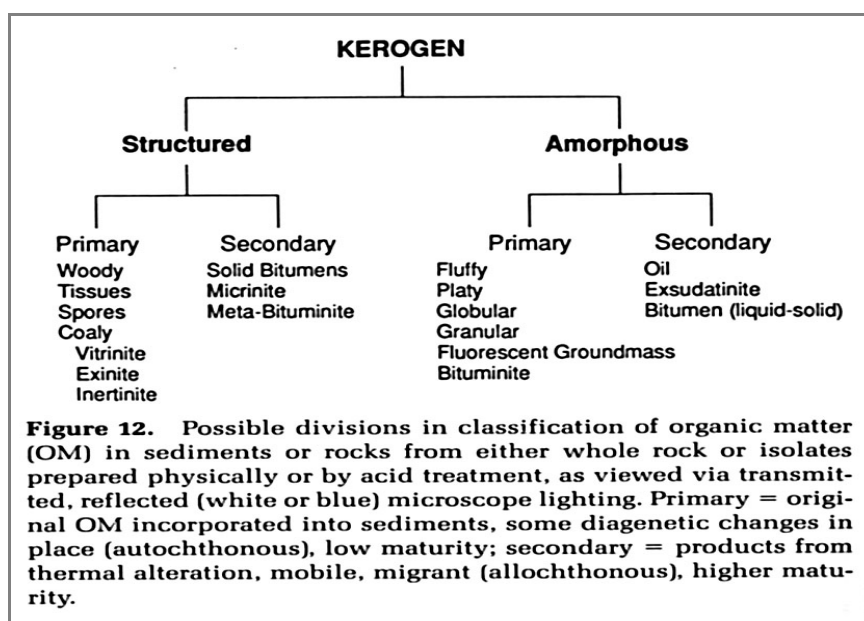
Kerogén alebo fyto-klasty v sedimente môžu byť rozdelené na primárne a sekundárne, a to ako OM so štruktúrou a bez štruktúry - amorfné (obr. 47). Primárny kerogén je OM inkorporovaná do sedimentu, ktorá prešla len nízkoteplotnou diagenetickou premenou. Sekundárna OM je mobilný produkt generovaný vyššie teplotnou premenou, alebo prešla určitou migráciou po premene. Principiálnym problémom zostáva klasifikácia neštruktúrnej amorfnej OM, ktorá je dominantným typom kerogénu v prevažnej väčšine ropných zdrojových hornín. Amorfný materiál je tvorený ako degradovanou OM a bituminóznou substanciou v rôznom stupni zrelosti. Hlavný rozdiel medzi používanými klasifikáciami je najmä v tom, ako je klasifikovaná amorfná hmota (biogénny pôvod, vzhľad, kombinácia vzhľadu a geochemických parametrov ako IR-spektroskopia, pyrolýza a generačného potenciálu).

**TYPICAL SCHEMES FOR ORGANIC PETROGRAPHIC CHARACTERIZATION OF SEDIMENTARY ORGANIC MATTER**

<i>Reflected Light</i>	<i>Transmitted Light</i>	<i>Multimode Illumination</i>
huminite/vitrinite telinite collinite vitrodetrinite	woody	vitrinite
inertinite fusinite semifusinite sclerotinite macrinite inertodetrinite micrinite	coaly	inertinite
liptinite sporinite cutinite suberinite fluorinite resinite chlorophyllinite liptodetrinite  alginite  bituminite exsudatinite oil expulsions	herbaceous       algal  amorphous	liptinite         amorphinite
faunal relics		faunal relics
mineral-bituminous groundmass	amorphous	bituminous mineral groundmass solid bitumen
Teichmüller and Ottenjann (1977)	Burgess (1974)	Modified from Van Gijssel (1979), Santle et al., (1987)

**Figure 1.** Compilation of kerogen classification schemes based upon sample type and illumination mode.

Obr. 46. Klasifikácia kerogénu na základe typu vzoriek a použitého svetla. Prevzaté z Senftle et al. (1993)

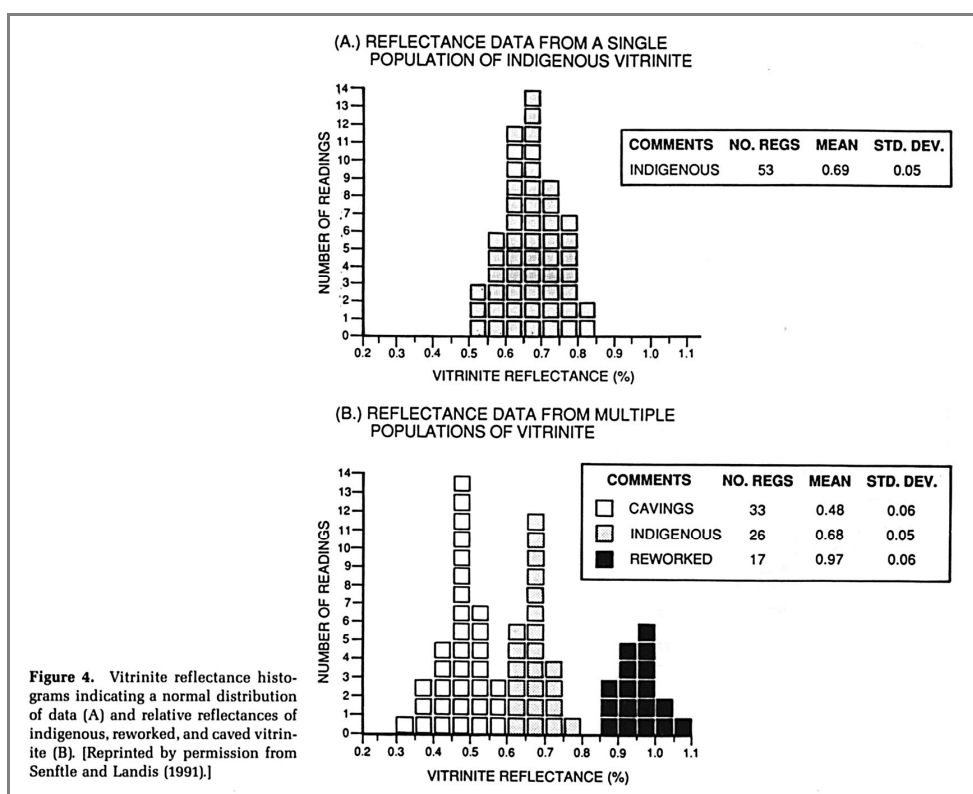


Obr. 47. Mikroskopická klasifikácia OM pre štúdium horninových, ale aj separovaných vzoriek kerogénu v optickom mikroskope v prechádzajúcom (bielom a modrom-UV) a odrazenom svetle. Prevzaté z Senftle et al. (1993)

### 6. 2.3.1. Experimentálne meranie odraznosti vitrinitu

Odraznosť vitrinitu sa dá merať v horninových vzorkách a v separovaných kerogénoch. V horninách je meranie ovplyvnené prítomnými minerálmi, pretože OM sa stráca medzi nimi. Separovaný kerogén predstavuje nerozpustný podiel horniny. Obvykle sa získa malé množstvo kerogénu, ktorý obsahuje časť malých zrn, ktoré sú považované za vitrinit. Určenie tohto vitrinitu nie je vôbec triviálne. Vzorka sa najskôr zaleje do epoxidovej živice, po stvrdnutí živice sa povrch vyleští a použije sa na mikroskopické štúdium. V preparáte nie sú prítomné okolité macerály, ako je to v uhlí a nie je možné ich porovnávať navzájom, najmä odtiene sivej farby. Musí byť urobených minimálne 30 meraní vitrinitu vo vzorke. Namerané hodnoty sú vyhodnotené pomocou histogramu (obr. 49). Najvhodnejšie na štúdium sú vzorky uhlia, ale aj v uhlí sa stále rieši problematika určovania odraznosti vitrinitu v menej preuhoľnených uhliah (huminitové macerály, Prednáška 3).

Bitúmenové látky prítomné vo vzorkách sú nasiaknuté do vitrinitu a znižujú jeho odraznosť. Vo vzorkách sa nachádzajú obvykle dva rozdielne typy vitrinitu (high and low gray vitinite) vysoko a nízko odrazný = sivý, alebo slabo - silno odrazný s rozdielnym chemickým zložením a obvykle je ťažké ich konzistentne identifikovať, či už v horninovej alebo separovanej vzorke.



Obr. 49. Výsledky merania odraznosti vitrinitu v grafoch – histogramoch, ktoré ukazujú normálne rozdelenie hodnôt a rozdelenie hodnôt ovplyvnené prepracovaním a uzatvorením vitrinitu. Prevzaté z Senftle et al. (1993)

„Páskovaný“ vysoko odrazný vitrinit v uhlí je obvykle tvorený telinitom, kolinitom a telokolinitom a niekedy sa označuje ako vitrinit A alebo 1 a používa sa na meranie odraznosti.

Na vodík bohatý, menej odrazný (low grey) je tvorený z desmokolinitom, heterokolinitom a degradinitom a môže sa opísať ako vitinit B alebo 2. Pri meraní odraznosti sa používajú odlišné prístupy. Meria sa buď len vysoko odrazný vitrinit, ale inokedy je opísané, že sa meral celkový vitrinit - merali sa obidva typy. Menej odrazný vitrinit s vysokým obsahom H môže dávať nereálne trendy zrenia OM. Niekedy nie je možné úplne oddeliť meranie vysoko a nízko odrazného vitrinitu, pretože zrná sú akoby pomiešané. Okrem toho aj prítomnosť iných typov macerálov, najmä liptinitu znižuje odraznosť vitrinitu. Napríklad austrálske uhlie s viac ako 50 % alginitu môže znížiť odraznosť vitrinitu až o 0,24 %. Rozdiely medzi odraznosťou vitrinitu z karbónskych lykopód a z kriedovo-terciérne konifer sa prejavujú v rozdieli 0,15 %  $R_o$ . Nízko odrazné vitrinity s vysokým obsahom H sú objavované vo vzorkách vďaka ich fluorescencii, temnožltej až oranžovo hnedej. Florescentné vitrinity by nemali byť používané na meranie  $R_o$ . Fluorescencia zároveň signalizuje, že hodnoty  $R_o$  majú byť interpretované opatrnejšie (Duran et al., 1986). Aj iné vlastnosti, napríklad farbu spór v organickej hmote, je možné použiť pri meraní odraznosti vitrinitu na kontrolu správneho výberu. Alpern uvádza, že fluorescencia rias je lepší genetický parameter pre meranie zrelosti OM v sedimente, ako vitrinit. Vitrinit je precízny parameter pre meranie zrelosti suchozemských sekvencií a nie je vhodné používať  $R_o$  pre morské, lakustrinné a pred-devónske sedimenty, pretože dochádza ku konfúzii OM rozdielneho pôvodu a zloženia

### 6.2.3.2. Interpretácia údajov odraznosti vitrinitu

Histogramy s hodnotami v širokom intervale môžu byť dôsledok rôznych premien, takých ako zmiešanie v dôsledku bioturbácie nespevneného sedimentu, ale aj zvetrávania, tvorby kaverien alebo kontaminácii OM materských hornín v rôznych etapách (obr.49). Časť meraní, ktoré sa nachádzajú mimo hlavné pole meraní obvykle ukazujú, že sa merali nevhodné vitrinity. Je potrebné zohľadniť všetky známe poznatky, predtým, ako sa histogramy interpretujú. Priebeh zmien vitrinitu počas zrenia nie sú celkom jasné. Počas termického zrenia dochádza k poklesu obsahu H, čo súhlasí s rastom odraznosti. Všeobecne odraznosť vitrinitu je závislá od teploty a od času. Priama korelácia medzi odraznosťou vitrinitu a teplotou, alebo paleoteplotou sa však nedá úplne akceptovať. Pretepleniu komplikuje priame ohraničenie, alebo pochopenie vzťahu medzi  $R_o$  a geologickým časom. To viedlo k rozdielnym ohraničeniam ropného a plynového okna v panvách rozdielneho veku podľa teploty a  $R_o$ . Všeobecne problémy sú najmä pri meraní odraznosti nižšej ako 1%. Tu je potrebné kombinovať chemické a iné metódy (pozri v Senftle et al. 1993).

V ropnom priemysle sa používa meranie odraznosti vitrinitu rutinne, na vyhodnocovanie vlastností OM vo vrtných jadrách a na základe  $R_o$  sa interpretujú aj rôzne krátkotrvajúce geologické procesy (erózne rozhrania, intrúzie magmy, zlomy a pod. obr. 51). Údaje sa často odčítajú a extrapolujú, čo vedie k chybným predpokladom a záverom. Hodnoty sú ovplyvňované aj rôznym zložením hornín. Hodnoty sa spájajú často s bridlicami, ktoré majú OM s nižšou odraznosťou, ako OM, ktorá sa nachádza v pieskovcoch a prachovcoch. Je tiež otáznave, či hrubé vrstvy uhlia odrážajú geotermálny gradient okolitých hornín. Zistilo sa, že niektoré hrubé vrstvy uhlia majú vyššie  $R_o$ , ako by to malo vychádzať podľa geotermálneho gradientu. Môže to vyplývať so zastúpenia liptinitových macerálov, ktoré znižujú odraznosť



vitritinu. Odrasnosť je možné merať aj na iných druhoch OM v hornine, napríklad na bitúmenoch. Merania pevných bitúmenov majú určitý význam, ak vitritin nie je prítomný, najmä v karbonátových horninách.

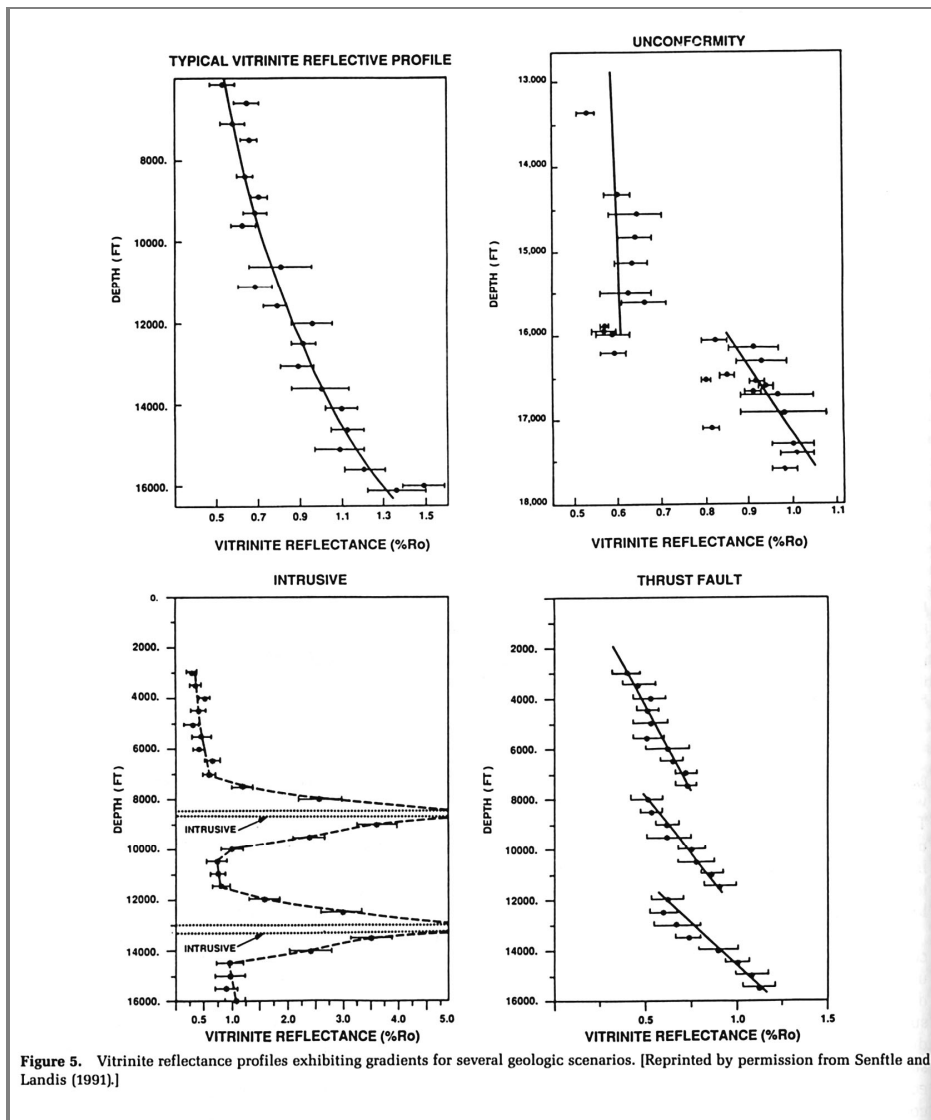
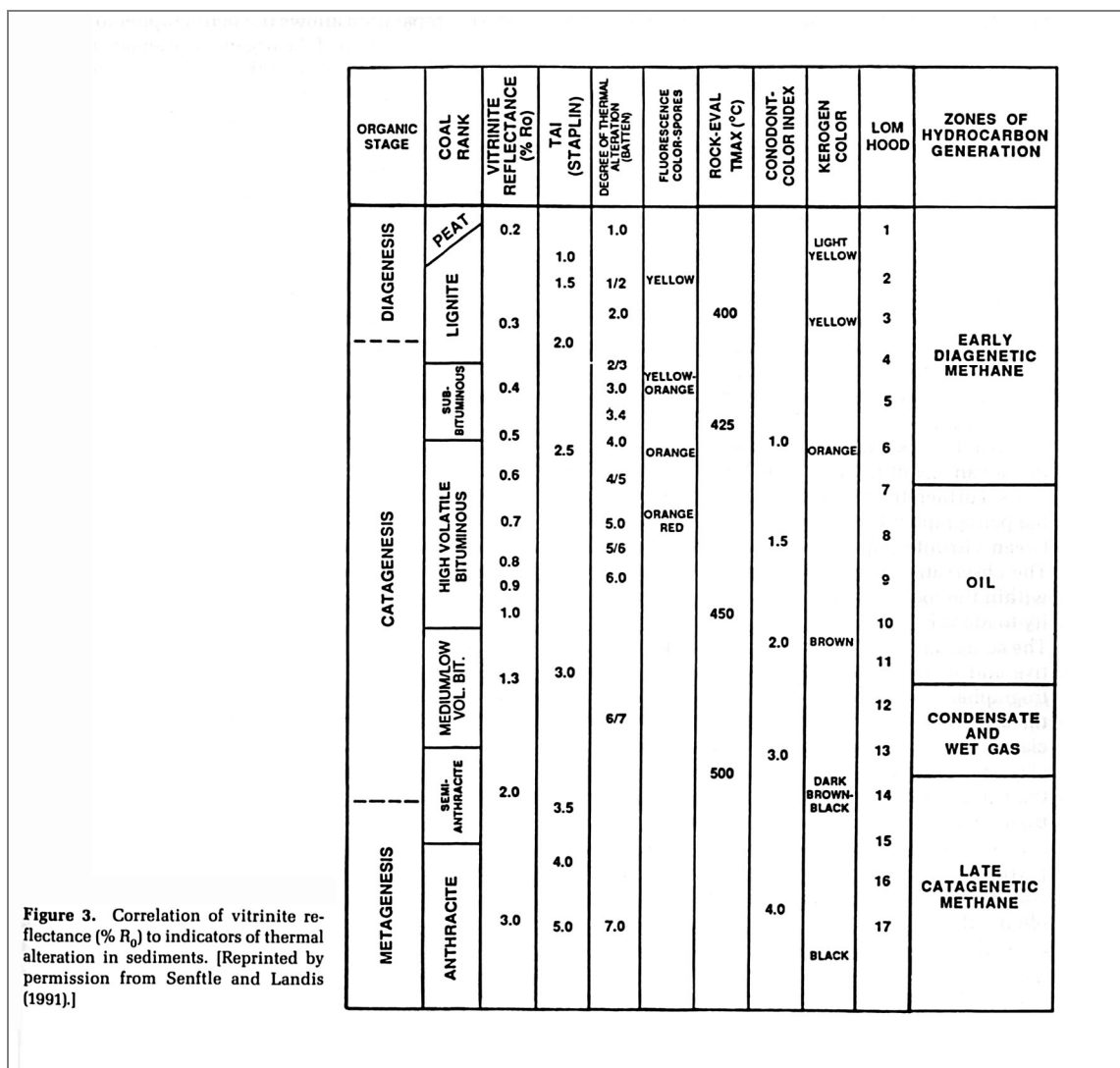


Figure 5. Vitrinite reflectance profiles exhibiting gradients for several geologic scenarios. [Reprinted by permission from Senftle and Landis (1991).]

Obr. 50. Interpretácia odraznosti vitritinu v súvrstviach: A typický profil  $R_o$  v súvrství. B. Nespojité vývoj súvrstvia signalizuje veľký rozdiel v  $R_o$ . C. Vplyv udalosti – intrúzie na  $R_o$ . D. Zlomy - tektonické blok. Prevzaté z Senftle et al.(1993)

### 6.3. Iné parametre používané na určenie stupňa zrelosti

Ako už bolo spomenuté, existujú aj ďalšie optické metodiky na určenie zrelosti kerogénu. Stále významné a používané sú to metodiky založené na fluorescencii (OM a nezrelého kerogénu) a určovania farby spór (obr. 51). Posledné uvedené merania je možné v súčasnosti robiť objektívnejším spôsobom ako v minulosti, objektívny meraním odtieňu alebo intenzity sfarbenia.



Obr. 51. Korelácia vitrinitu s ostatnými indikátormi termálnej alterácie OM v sedimente (Stupeň preuholnenia, odaznisť vitinitu, TAI – thermal alteration index a degradácia TAI, Farba fluorecencie, T<sub>max</sub>, - max. teplota – pyrolýza, index sfarbnia konodontov, farba kerogénu, LOM, zóny tvorby ropy/uhľovodíkov. Prevzaté z Senftle et al.(1993), pozri tiež Dopita et al. (1978)

Väčšie úsilie sa vynakladá na modelovanie termálnej histórie panvy s používaním kalibračných metód, najmä odraznosti vitrinitu. Odraznosť vitrinitu je parameter na základe ktorého sa kalibrujú aj ostatné optické aj chemické indikátory.

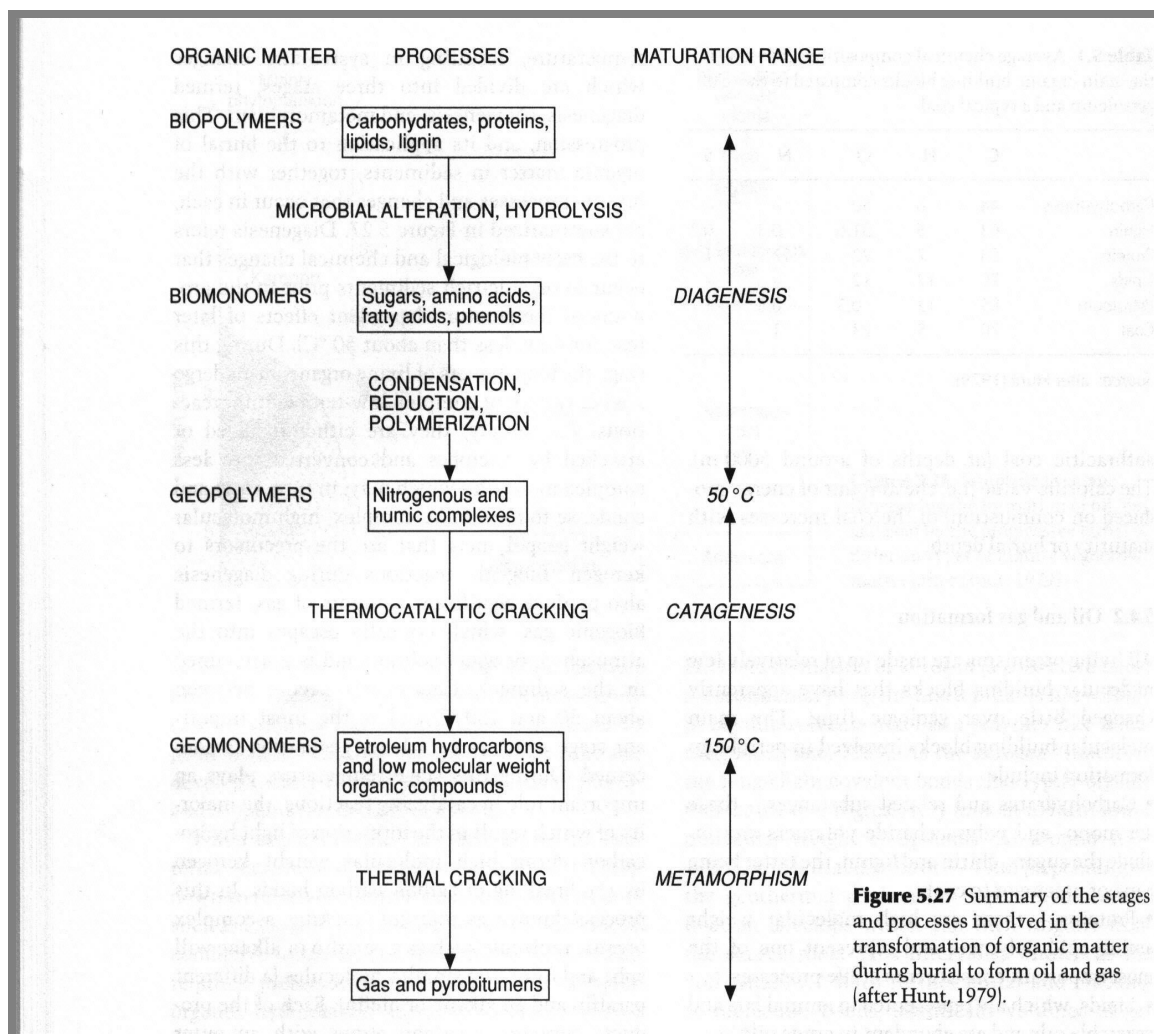
## Prednáška 7. Vznik ropy - organogénna migračná teória

### 7.1. Generovanie uhl'ovodíkov z organickej hmoty

Rozptýlená organická hmota (OM) v jemnozrnných sedimentoch sa mení počas sedimentácii a aj krátko po uložení vplyvom mikrobiologických a chemických reakcií. Kontinuálne ukládanie sedimentov v poklesávajúcej panve vedie k prekrytiu – k pochovávaniu sedimentov a k ďalšej premene organickej hmoty v sedimentoch pri narastajúcej teplote (T) a tlaku (p). Postupné narastajúca T a p menia organickú hmotu a vytvárajú novú termodynamickú rovnováhu v degradovanej OM, ale tiež v minerálnych fázach, ktoré sa nachádzajú v hĺbke v horninovom prostredí. Rozlišujeme tri hlavné štádiá evolúcie organických látok v sedimentoch po pochovaní: diagenetické, katagenetické a metagenetické (Hunt 1974, Perrodon 1983, Tissot a Welte 1978). Evolučné štádiá je možné určiť z optických a geochemických vlastností organických látok. Tento proces je opisovaný ako zrenie (maturácia) organických látok v sedimentoch, alebo aj štádiá generovania uhl'ovodíkov v sedimentárnych panvách. Diagenetické štádium, obdobie ako pri uhlí, môžeme označiť ako biochemické a ostatné dve ako geochemické štádium premeny OM na uhl'ovodíky. Ide o zložitý proces, ktorý bol kvôli lepšej prehľadnosti a porozumeniu znázorňovaný v schémach rôznymi autormi najmä v 60-80 rokoch minulého storočia (obr. 52, Hunt 1974, Perrodon 1983, Tissot a Welte 1978 a iní). Odvtedy sa poznatky významne prehĺbili, ale v učebniciach a iných prácach sa najčastejšie stretáme s týmito schémami, pretože stále dobre vystihujú podstatu procesov. V schéme Hunta (obr. 52) je znázornené postupné zjednodušovanie štruktúry/zloženia OM používaním termínov biopolymér, biomonómér (biochemické štádium) a geopolymér (kerogén) a geomonomér, tvorba HC s koncovým CH<sub>4</sub>, čo predstavuje geochemické štádium tvorby HC.

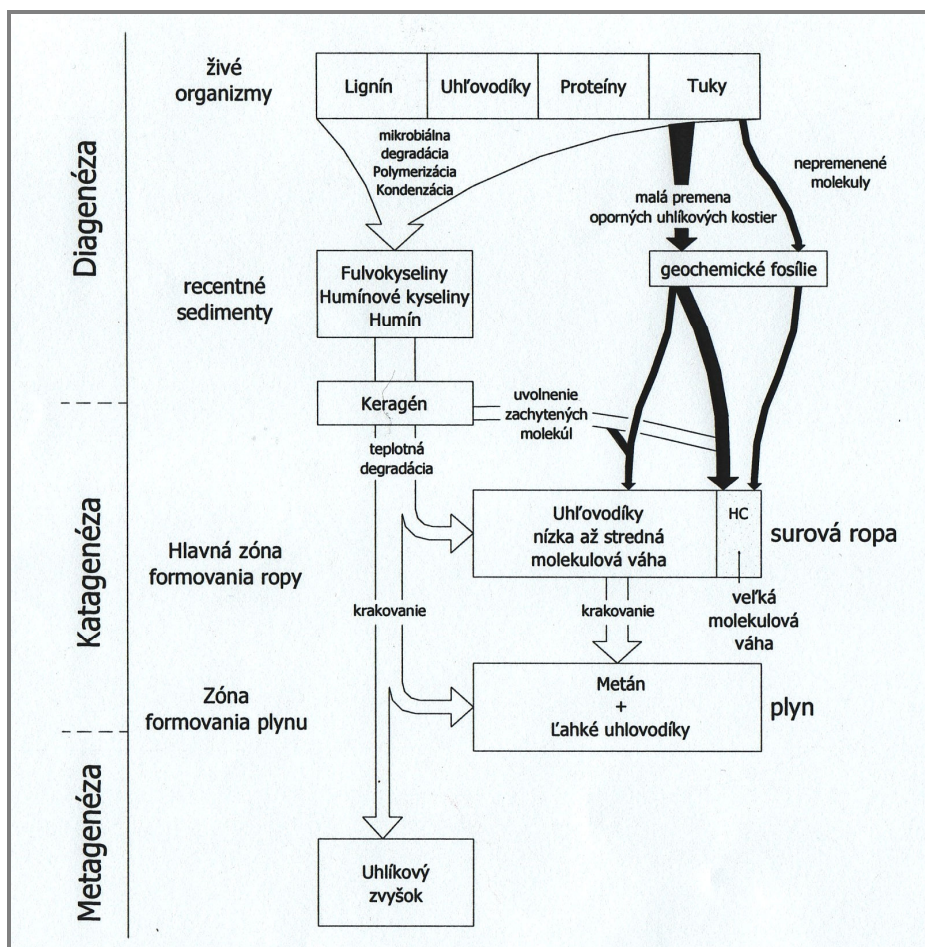
#### 7.1.1. Diagenéza

Sediment uložený na dne v sedimentárnej panve - v subakvatických podmienkach obsahuje veľké množstvo vody, minerálov a organických zvyškov a živých organizmov. Počas diagenézy v podmienkach plytkého pochovania uložený sediment sa stáva viac kompaktný a konsolidovaný a má tendenciu dosiahnuť aj novú chemickú rovnováhu, čo sa prejaví zmenami zloženia organických a aj minerálnych látok. Hĺbkový interval procesu diagenézy je v rozsahu niekoľko 100 m až 1-2 km, teplotou pochovania viac ako 30°C, obvykle medzi 50-60°C a iníciaľne štádium premeny OM korešponduje s R<sub>v</sub> pod 0,5 % a s transformáciou smektitov, dolomitizáciou a inými minerálnymi premenami.



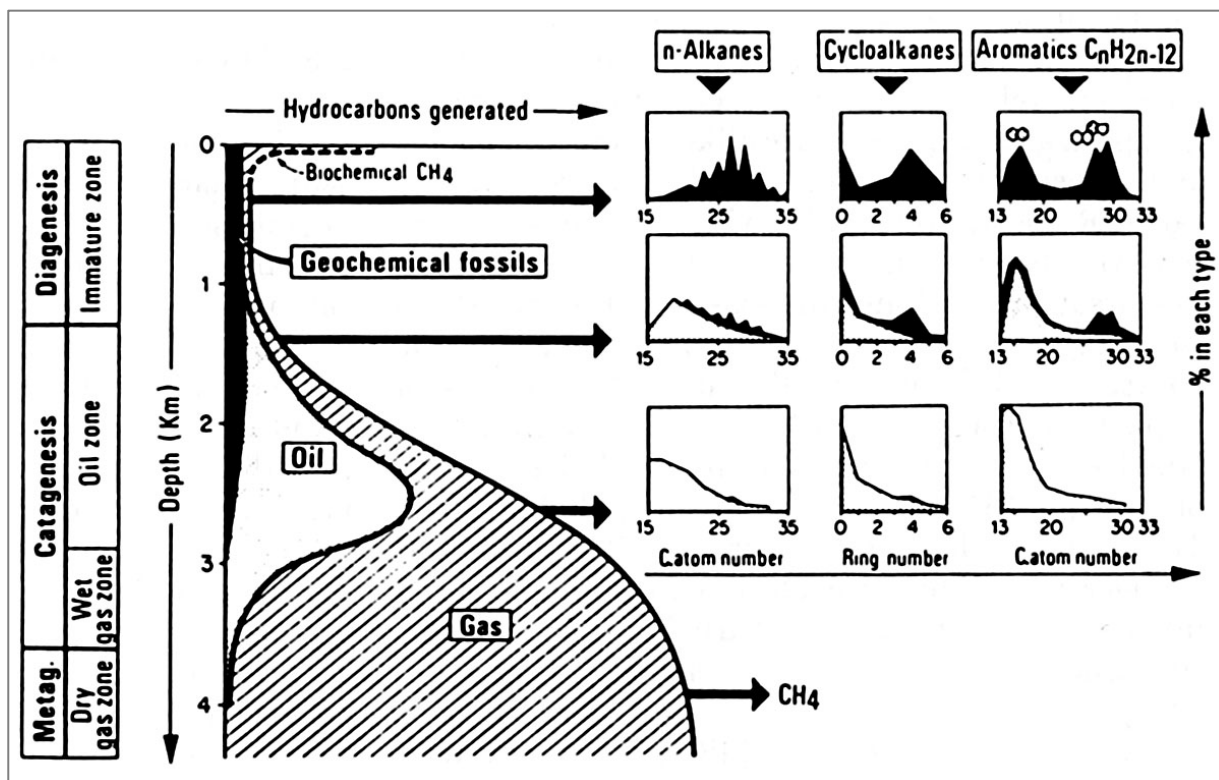
Obr. 52. Sumárna schéma procesov, ktoré prebiehajú pri transformácii organickej hmoty počas pochovania až do vzniku ropy a plynu (podľa Hunt 1979, prevzaté z práce Robb 2005).

Hlavné procesy transformácie organickej hmoty sú mikrobiálna aktivita, chemické prepracovanie, polykondenzácia a vnútorné rozpúšťanie. Diagenetická premena organických látok v sedimente vedie od pôvodných biologických látok (biopolymérov) - proteínov, lipidov, uhľovodíkov a lignínu, ktoré sa syntetizovali rastlinami a rozsievkami, k tvorbe „geopolymérov“, ktoré sú označované spoločným názvom kerogén. Kerogén je frakcia organických látok v sedimentárnej hornine, ktorá nie je rozpustná vo vodných alkalických rozpúšťadlách, kyselinách a ani v bežných organických rozpúšťadlách. Kerogén je makromolekula vytvorená kondenzovaným cyklickým jadrom spojená heteroatomovou väzbou, alebo alifatickým kruhom. Ako už bolo uvedené, môžeme rozlíšiť tri hlavné typy kerogénu I-III. Reziduálny kerogén je jedna z foriem "dead carbon" - mŕtveho uhlíka a nemá žiadny ropo-plynový potenciál.



Obr. 53. Premena organickej hmoty s hlavnými fázami tvorby ropy a metánu (Tissot a Welte 1978, upravené).

Kerogén na konci diagenézy organických látok obsahuje malé množstvo voľných uhľovodíkov alebo príbuzných zlúčenín, ak ich vyprodukovali žijúce organizmy a pôvodné (biologické) látky prešli len malými zmenami a sú zväčša zachované (obr. 53). Spolu s kerogén môžu byť označené ako geochemická fosília, biologický prekursor alebo biomarker. V diagenetických podmienkach mikrobiálna aktivita môže vygenerovať veľkého množstva metánu – bioplynu. Odhaduje sa, že až 20 % všetkých zásob zemného plynu je biometán, ktorý mohol vzniknúť v biochemickom štádiu. Degradácia kerogénu počas diagenézy sa prejavuje poklesom obsahu kyslíka a súčasným vzrastom obsahu uhlíka s narastajúcou hĺbkou pochovania. Zároveň môže byť uvoľnené aj väčšie množstvo  $\text{CO}_2$  a vody a niektorých uhľovodíkov s relatívne veľkou molekulovou váhou, ktoré sa uvoľnili zo zlúčenín, ktoré obsahovali N, S a iné hetero-atómy v dôsledku eliminácie kyslíka. Výsledkom degradácie OM v diagenetickej etape môžu byť ťažké HC (nie reziduálne, ale degradované frakcie OM). Uhlík v plynoch, ktoré vznikli v rannej etape diagenézy je výrazne izotopovo diferencovaný a hodnota izotopového pomeru C ( $\delta^{13}\text{C}$ ) sa pohybuje často v rozsahu -60 až -95 ‰ (PBD). Obdobné zloženie (-50 ‰) môže mať aj C v  $\text{CO}_2$ . Ak je prítomný len kerogén III už počas diagenetického štádia sa môže tvoriť termický metán, ale len vo veľmi malom množstve (obr. 53, 54). OM v horninách je v diagenetickom štádiu premeny považované za nezrelú.



Obr. 54. Premena organickej hmoty a zastúpenie skupín uhl'ovodíkov počas diagenetického štádia a ostatných fázach dozrievania OM (Tissot and Welte 1978, prevzaté z Engel a Macko 1993)

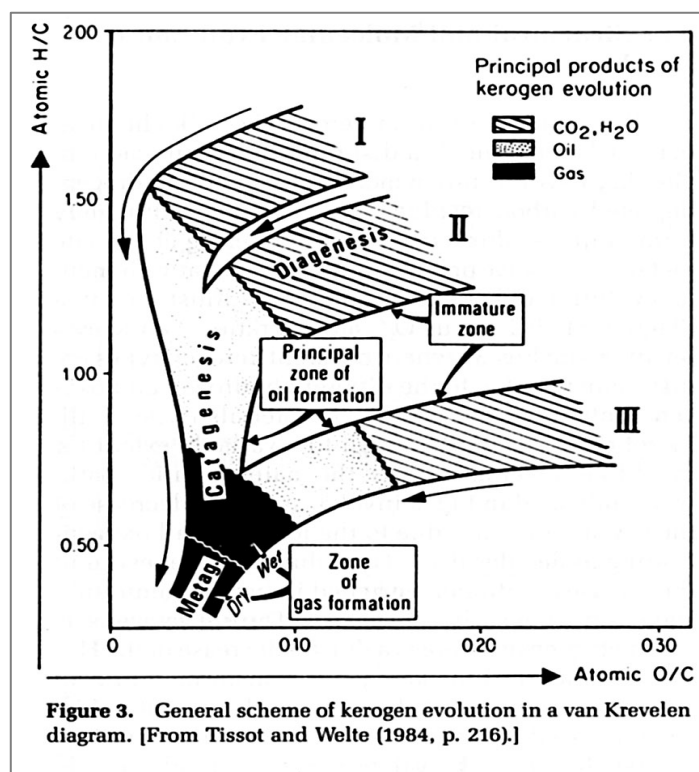
### 7.1.2. Katagenéza

Výsledkom vzrastu teploty nad 60 °C počas kontinuálneho pochovania sedimentov je termálna degradácia kerogénu, pri ktorej dochádza k eliminácii parafinických kruhov a aromatických cyklov. Väčšina novoutvorených uhl'ovodíkov má strednú až nízku molekulovú váhu (obr. 54). Katagenéza je hlavné štádium formovania ropy a korešponduje s hĺbkovým intervalom označovaným ako ropné okno („oil window“). Katagenéza tiež korešponduje so začiatkom štádia krakovania organických zlúčenín (krakovanie = trhanie C-C väzieb), počas ktorého sa tvorí mokry plyn, ale hlavne rapídne vzrastá produkcia suchého plynu. Materské horniny v štádiu katagenézy sú považované za zrelé (obr. 53, 54).

Začiatok, ale aj celý proces premeny, čo sa týka teploty ale aj množstva a kvality generovaných uhl'ovodíkov, závisí od typu kerogénu (I-III) ktoré majú rôzne zloženie, najmä rôzny obsah H. Katagenetické štádium predstavuje relatívne široký teplotný (a aj časový) interval premeny OM, počas ktorého dochádza k tvorbe uhl'ovodíkov. Predstavuje teplotný interval od 60 do 125 °C, obvykle odpovedá hĺbke od 2000-4000 m, ktorý odvodzujeme podľa odraznosti vitrinitu ( $R_o$ ) a geotermálneho gradientu panvy. Pre katagenetické štádium je rozsah  $R_o$  od 0,5 po 1,5 %, pričom pre ropné okno je typický rozsah  $R_o$  hodnôt od 0,8 do 1,2 %. Je to teplota/hĺbka/časové obdobie, kedy dochádzalo k maximálnej tvorbe a expulzii (vydeleniu) ropy. V jednotlivých štruktúrach môže predstavovať rôzne relatívne úseky

(časové, teplotné, hĺbkové), podľa typu kerogénu a materskej horniny, celkového veku, ale aj iných podmienok. Môže byť rozdelené na ranno-katagenetické, ropné okno, neskoro katagenetické (alebo vrchná hranica, vrcholné štádium a spodná hranica tvorby ropy). V ropnom okne sa tvoria uhľovodíky s jedným (C1) až štyridsiatimi uhlíkmi (C40) v nasýtených parafinických a v cyklických reťazcoch (obr. 54). Toto štádium premeny je možno charakterizovať aj izotopovým zložením uhľovodíkov a sprievodného metánu. Napríklad,  $\delta^{13}\text{C}$  pre metán je v rozsahu -60 až -30 ‰ (PDB) a okrem neho sa z kerogénu tvorí tiež  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{S}$ . Pozorujú sa tiež zmeny fluorescencie kerogénu, ktorá je spôsobená prítomnosťou nenasýtených väzieb medzi uhlíkmi, najmä v aromatických uhľovodíkoch. Tieto sa menia počas katagenézy, čo ovplyvní intenzitu uvedeného javu. Napríklad riasy kerogénu I sa prejavujú zelenou fluorescenciou v nezrelom štádiu, na začiatku ropného okna majú žltú fluorescenciu, v ropnom okne sú oranžové a koniec ropného okna sa prejavuje sfarbením do červena.

Materské horniny môžu zotrvať v tomto štádiu milióny až desiatky miliónov rokov a môžu produkovať HC, pokiaľ sa všetka organická hmota nepremení. Dokumentujú to vlastnosti kerogénu prvohorných materských hornín (napr. silúrskeho až permského veku) platforiem Severnej Ameriky, severnej Afriky, ale aj Blízkeho východu a inde. Ak sa horniny posunuli do väčších hĺbok, kerogén nevratne zaznamená najväčšiu dosiahnutú teplotu/hĺbku. Aj keď sa hornina neskôr dostane v dôsledku erózie, alebo iných geologických procesov do menšej hĺbky, najvyššia teplota/intenzita premeny zostane zakódovaná v kerogéne.



Obr. 55. Schéma premeny kerogénu I-III na uhľovodíky v nezrelom, zrelom a prezretom štádiu tvorby ropy (Tissot a Welte 1984, prebraté z práce Engel a Macko 1993)

### 7.1.3. Metagenéza

Toto posledné štádium evolúcie organickej hmoty sa dosahuje vo veľkých hĺbkach (obr. 53, 54). Počas metagenézy žiadne podstatné množstvo uhl'ovodíkov už nie je generované z kerogénu, okrem menšieho množstva  $\text{CH}_4$ . Avšak veľké množstvo  $\text{CH}_4$  sa môže tvoriť ako produkt krakovania predtým generovaných kvapalných uhl'ovodíkov. Reziiduálny kerogén, ktorý už nie je schopný tvoriť žiadne HC, obvykle pozostáva z 2 alebo viac C atómov (H/C pomer menej ako 0.5, obr. 54, 55). Štádium metagenézy uhl'ovodíkov korešponduje so zónou suchého plynu. Z hľadiska tvorby ropy môžeme hovoriť o „štádiu prezretom“, pretože ropa sa už premenila na jednoduché plynné uhl'ovodíky.

## 7. 2. Množstvo vznikajúcich uhl'ovodíkov a typ kerogénu

V nasledujúcej schéme (obr. 55) sú znázornené štádia tvorby ropy/uhl'ovodíkov v závislosti od typu kerogénu a vzrastajúceho stupňa premeny. Môžeme povedať, že pre tvorbu uhl'ovodíkov je najdôležitejší reaktívny alebo labilný kerogén (I a II), z ktorého sa vyprodukuje ropa. Stabilný, vysoko-odrazný kerogén produkuje plyn a podľa schémy viac menej odpovedá kerogénu III.

Celková hmotnosť uhl'ovodíkov, ktoré môžu byť generované v zdrojových horninách je závislé na celkovom obsahu organického uhlíka (TOC,  $C_{\text{org}}$ ), type organickej hmoty a na procese zretia organickej hmoty. Potenciál materskej horniny tvoriť uhl'ovodíky (uhl'ovodíkový potenciál zdrojových hornín) sa vyjadruje ako relatívny podiel ropnej frakcie k celkovému množstvu organickej hmoty v hornine. Môže sa vyjadriť ako vodíkový index (HI). HI sa mení podľa stupňa premeny organickej látky a typu kerogénu.

Hlavné ropné akumulácie sveta pochádzajú zo zdrojových hornín s priemerným obsahom organického uhlíka 2,5 (váhových) %, predpokladá sa, že obsah uhlíka bol v niektorých horninách až 10 %. Za pomerne dobré roponosné (oil-prone) zdrojové horniny môžeme považovať horniny s iniciálnym uhl'ovodíkovým potenciálom (HI) väčším ako 200 mg uhl'ovodíkov vygenerovaného z gramu organického uhlíka a priemerný obsah  $C_{\text{org}}$  väčší ako 1.5 %. Napríklad zdrojové horniny, ktoré obsahujú kerogén II s iniciálnou hodnotou HI tvorby ropy okolo 700 mg/g  $C_{\text{org}}$  môžu obvykle produkovať až 0,5 kg kvapalných uhl'ovodíkov na 1 kg organického C vo vrcholnom štádiu generovania ropy. Priemerná hodnota uhl'ovodíkového potenciálu zdrojových hornín, ktoré obsahujú prevažne kerogén III a majú HI 300 mg/g  $C_{\text{org}}$ , je najviac 0,2 kg uhl'ovodíkov na 1 kg organického C vo vrcholovom štádiu generovania ropy.

Výsledkom zrenie organickej hmoty je vzrast celkového objemu organickej hmoty. Na základe teoretického prepočtu sa predpokladá, že dochádza k objemovej expanzii organickej hmoty počas katagenetického a matagenetického štádia. Pre kerogén typu II a III počas katagenézy vypočítaná expanzia nepresahovala 15 %, ale počas metagenetického štádia sa objem zväčšuje veľmi významne - až o viac ako 35 %. Zmena objemu je spôsobená vznikajúcimi HC fázami a je podmienkou pre migráciu uhl'ovodíkov do ložiska.



### 7.3. Teplota a hĺbka generovania uhl'ovodíkov

Z overovania kinetického modelu, ktorý bol kalibrovaný jednak pomocou geochemických údajov zo zdrojových hornín zrejúcich v prirodzených podmienkach a jednak z výsledkov experimentálnej laboratórnej pyrolýzy kerogénu, sa potvrdila termická degradácia kerogénu a termálne krakovanie ropy a plynu. Rýchlosť geologického prehriatia je obvykle v rozsahu medzi 1 až 10 °C za milión rokov. V rámci tejto rýchlosti prehriatia v hlavnej zóne tvorby ropy (100-150 °C) sa labilný kerogén (typ I a II) rozkladá a vzniká ropa a menšie množstvo plynu. Výrazný proces termálneho krakovania ropy a plynu prebieha pri teplote od 150-190 °C. Významnejšia tvorba plynu sa objavuje medzi 150-220°C z kerogénu typu III.

Potenciálne zdrojové horniny sa dostávajú postupne do väčšej alebo aj (pri vyzdvihovaní) menšej hĺbky s vyššou alebo nižšou T, a tak môže dochádzať k časovo rozdielnym štádiám generovania uhl'ovodíkov. Ak je vyzdvihnutá zdrojová hornina neskôr znovu pochovaná pod predchádzajúcu hĺbku generovania uhl'ovodíkov, môže dôjsť k ďalšiemu uvoľňovaniu uhl'ovodíkov. Skutočná hĺbka, v ktorej sa uhl'ovodíky môžu generovať sa mení z miesta na miesto. Závisí to od charakteru a pôvodu organickej hmoty v zdrojových horninách, histórii pochovania a tepelnej histórii panvy. Tepelná história panvy závisí od regionálneho prítoku tepla, podmienok tečenia podzemných vôd a tepelnej vodivosti sedimentárnych hornín. Niekoľko autorov odlišilo vplyv hydrodynamických podmienok na generovanie uhl'ovodíkov, pretože ovplyvňujú „hodnotu“ geotermálneho gradientu. Geotermálne gradienty sú v rozsahu 10 až 80 °C/km s priemernou hodnotou 30 °C/km. Počas plytkého pochovania zdrojových hornín, základný uhl'ovodík, ktorý sa môže objaviť je plyn – metán. Pre zónu generovania ropy pri teplote 100-150 °C a geotermálnom gradiente 30 °C/km, bude sa ropa tvoriť v hĺbke medzi 2500 až 3000 m až 4000 a 5000 m. Uhl'ovodíkový plyn - metán sa tvorí aj v týchto hĺbkach, principiálne však bude vznikať pod hĺbkou približne 4000 m až do hĺbka 6500 až 7000 m, čo korešponduje teplotnému rozsahu 150 až 220 °C.

### 7.4. Generovanie uhl'ovodíkov z uhlia

Pri hodnotení uhlia ako zdroja ropy, alebo vhodnej suroviny na získavanie uhl'ovodíkov sa vychádza z nasledujúcich poznatkov (Wilkins a Gregor 2002):

1. Uhlie môže obsahovať podstatné množstvo macerálov skupiny liptinitu, ktoré sú bohaté na vodík a z týchto macerálov sa môže generovať ropa.
2. Pri zahrievaní – pyrolýze uhlia sa tvoria produkty, ktoré sa podobajú na ropu - vznikajú uhl'ovodíky.
3. Bituminózne uhlie obsahuje bitúmeny, ktoré sa môžu ľahko uvoľňovať extrakciou bežnými organickými rozpúšťadlami.
4. Uhlie je veľký zdroj metánu.
5. Niektoré ropné a plynné akumulácie sa nachádzajú v blízkosti uhoľných slojov.
6. Premena suchozemskej organickej hmoty, z ktorej sa tvorí rašelina a postupne uhlie a antracit je sprevádzaná uvoľňovaním veľkého množstva prchavých látok, vrátane uhl'ovodíkov.

Nielen liptinity, ale aj vitrinity obohatené o H majú potenciál tvoriť uhl'ovodíky (HC) v procese preuhoľňovania (obr. 25, 53, 54). Niektoré liptinity, najmä alginit, kutinit a suberinit obsahujú väčší podiel alifatických HC v štruktúre v porovnaní s inými liptinitmi. Na základe ich prítomnosti a prítomnosti vysoko H vitrinitu je možné odvodzovať poznatky o prostredí tvorby uhlia. Doposiaľ boli z hľadiska tvorby HC z uhlia hodnotené najmä terciérne až jurské ložiská uhlia Austrálie, Nového Zélandu a Indonézie. Výsledky experimentálneho výskumu tvorby ropy z uhlia síce neboli jednoznačné, ale napríklad sa potvrdilo, že pri preuhoľňovaní vznikajú najskôr vitrinity bohaté na vodík, potom labilné liptinity v poradí suberint, kutinit, sporinit a nakoniec alginit. Pyrolýza je spoľahlivá metóda na sledovanie uvoľňovania HC z uhlia. Metodika sa však musí kombinovať s meraním dynamiky tvorby pórov. Zdá sa, že uvoľňovanie HC sa dá najlepšie vysvetliť aktivovanou difúziou molekúl na rozhraní macerálov, a potom cez „cleat“ systém (rozpukanie) uhlia. Hlavný dôvod pre zlú expulziu HC z uhlia je adsorpcia ropy (jednoduchých HC) na organické makromolekuly, najmä ak sú sloje hrubé a majú horninové preplástky, alebo ak sa ropa tvorí v príliš veľkých množstvách (Wilkins a Gregor 2002).

## 7.5. Geomarkre

Diagnostické molekulové štruktúry sú zakódované aj vo fosílny organickú hmotu (Prednáška 5) a to na rôznej úrovni. V súčasnom výskume OM sa kladie dôraz na identifikáciu štruktúry a zdrojov uhl'ovodíkov a niektorých ďalších zlúčenín označovaných všeobecne ako biomarkre. Základným predpokladom takejto analýzy je vhodná separácia kerogénu, aby sa zachoval v čo najlepšom stave. Kerogén je komplikovaný a heterogénny, je tvorený robustnejšími zvyškami odumretých organizmov. K predchodcom kerogénu patria štruktúrne zložky, také ako polysacharidy, ligníny, sporopoleníny a riasové biopolyméry. Pre zloženie kerogénu je typické, že tiež v nich dochádza zachovaniu organických látok, najmä takých, ktoré slúžili na ochranu buniek a celých organizmov, vrátane tukov a rôznych živíc. Po odstránení minerálnych látok sa dajú v mikroskope sledovať zvyšky originálnych organizmov a mikrofosílie, peľ, reprodukčné cysty a amorfná OM. Farba kerogénu sa mení počas jeho termálnej premeny od svetlo žltej do čiernej. Degradácia kerogénu zahŕňa oxidáciu a iné reakcie, ktoré atakujú určité typy chemických väzieb, takže dochádza k hydrogenácii, desulfurizácii a nakoniec k pyrolýze. Pri molekulovej analýze, môžu byť uhl'ovodíky a porfyríny, o štruktúre ktorých máme najviac vedomostí, rozdelené podľa ich pôvodu, to znamená či pochádzajú z prokaryotických alebo eukaryotických zdrojov. Hopanoidy a jednoducho rozvetvené alkány princípálne pochádzajú z eubakteriálnych lipidov, zatiaľ čo pravidelné a nepravidelné rozvetvené (nad C<sub>20</sub>) acyklické izoprenoidy pochádzajú najmä z archaeobaktérií.

Jednou skupinou biomarkrov, ktoré evidentne majú/mali určitý bakteriálny zdroj a sú selektívne distribuované v sedimentoch a v rope sú hopanoidové uhl'ovodíky s 28 C atómami v reťazci. Vyplýva to z poznatkov o ich výskyte v zdrojových horninách a rope z formácie Monterey v Kalifornii a v kimeridžských ropách Severného mora a inde. Organická hmota v týchto uloženiach je považovaná za produkt vysoko bioproduktívneho prostredia otvoreného mora a následného pochovania OM pod vodou, ktorá bola anoxická a bohatá na sulfidy. V

moderných podmienkach neboli nájdené a nemáme žiadne poznatky o vzťahu medzi týmto biomarkrom a biochémiou nejakých organizmov.

Steroidné zlúčeniny sú tiež prominentnou skupinou v sedimentárnej OM a majú pomerne veľkú štruktúrnú variabilitu. „Steroidné lipidy“, z ktorých uhľovodíky pochádzajú, sú dôležitou stavebnou jednotkou membrán eukaryotických organizmov. Len niekoľko prokariotov môže biosyntetizovať steroly, čo zrejme súvisí s potrebou molekulárneho kyslíka pre ich produkciu. Z toho vyplýva, že sterány nesú informáciu o eukaryotickom zložení mikrobiálnej komunity a špecificky o charaktere primárnych riasových producentoch OM. Paleoprostredie, vývoj a zmeny v dominancii rias žijúcich počas proterozoika a fanerozoika ovplyvnili zloženie steroidov v zachovanej organickej hmote. Niektoré sterány, pochádzajúce zo sterolov špecifických skupín alebo rodín rias majú nezvyklé, a preto diagnostické štruktúrne vlastnosti a obmedzené rozšírenie v čase a/alebo v priestore. Najstaršie sterány, hopány a rozvetvené acyklické isoprenoidy doteraz určené sú v sedimentoch datovaných na približne 1,7 Ga.

Vasculárne rastliny syntetizujú širokú paletu terpenoidov. Tieto zlúčeniny môžu byť premenené na stabilné uhľovodíky počas pochovania, pričom sa zachovávajú ich diagnostické štruktúrne vlastnosti. V prípade niektorých rastlinných živíc, produkty nie je možné zrovnáť s predchodcami, ale spojitosť môže byť určená na základe experimentálneho štúdia zretia OM. Rovnako ako odhalenie ich rastlinného pôvodu, distribúcia rastlinných terpenoidov tiež obsahuje evolučné a paleobotanické informácie.

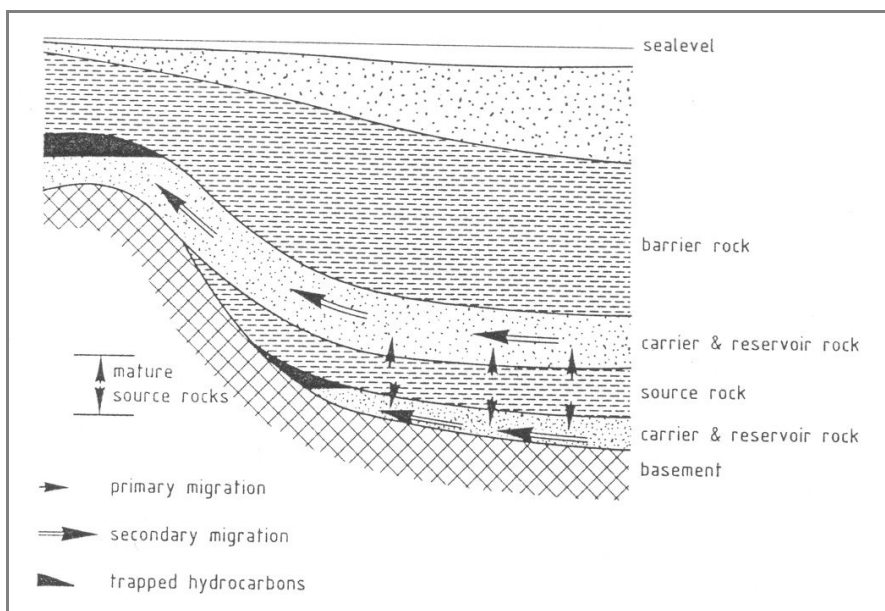
Nikdy nie je jednoduché urobiť správnu a definitívnu koreláciu medzi biogénnym pôvodom a fosílnymi produktmi v OM v sedimente. Odpovede na otázky prináša prepojenie chemických, fyzikálnych, biologických a goechemických poznatkov, čo je typické pre metodiku organickej geochemie.

## Prednáška 8. Tvorba ložísk ropy a zemného plynu

### 8.1. Migrácia uhľovodíkov

Komerčné akumulácie ropy a plynu sa nevyskytujú v zdrojových (materských) horninách, ale v rezervoárových horninách v ložiskách. Vytvorenie ložísk si vyžaduje určitý druh transportu uhľovodíkov z materských hornín do pascí. Všeobecne odlišujeme primárnu a sekundárnu migráciu (obr. 56, Verweij 1993).

Oddeľovanie uhľovodíkov (expulzia) z termicky dozretej organickej hmoty (OM) v materskej hornine a transport z materskej horniny do viac pórovitých a priepustných okolitých hornín sa nazýva primárna migrácia. Sekundárnou migráciou označujeme ďalší pohyb uhľovodíkov po opustení zdrojových hornín a to cez priepustné transportné horniny, ale aj po zlomových plochách, alebo inými poruchami v hornine do kolektorských (zberných, rezervoárových) hornín.



Obr. 56. Schéma primárnej a sekundárnej migrácie uhľovodíkov. Prevzaté z Verweij (1993)

Termín sekundárna migrácia opisuje ľubovoľné následné premiestnenie ropy, alebo plynu v rôznom smere (do strán, hore, dolu,) a v rôznom čase vzhľadom na materskú horninu, alebo

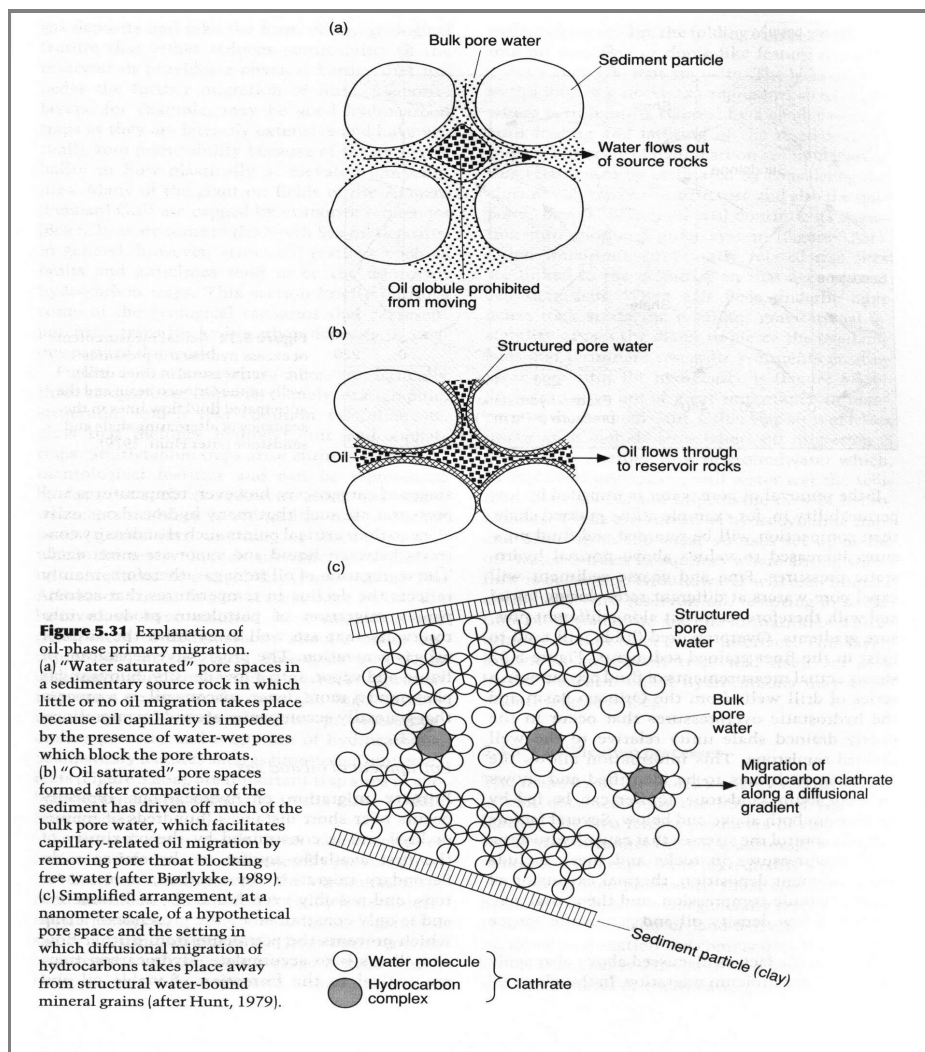
pôvodné ložisko. Ak sa nevytvorí dostatočne utesnená pasca, ložisko sa nevytvorí a uhl'ovodíky sa rozptýlia do hornín a uniknú do atmosféry. To môže nastať aj v dôsledku porušenia tesnosti ložiska geologickými procesmi (vyzdvihnutie, erózia, tektonická činnosť a pod.) a v konečnom dôsledku viesť k degradácii, k zmenšeniu objemu, alebo k úplnému zničeniu ložiska.

## **8.2. Primárna migrácia uhl'ovodíkov**

Primárna migrácia uhl'ovodíkov z jemnozrnnej zdrojovej horniny k viac priepustným okolitým horninám je ovplyvnená, ako vlastnosťami materských hornín, rýchlosťou premeny a vlastnosťami vznikajúcich uhl'ovodíkov, tak od termickej histórii panvy, od hĺbky a litológie vrstiev ale aj iných vlastností. Vzrastajúca hĺbka pochovania je sprevádzaná vzrastom teploty a tlaku, poklesom pórovitosti a priepustnosti v pod povrchových podmienkach v horninách, v ktorých sa pohyb uhl'ovodíkov uskutočňuje, a zmenami obsahu a vlastností vody v horninách a tlaku (obr. 56, 57). V dôsledku týchto rozdielov sa uvažuje o viacerých migračných mechanizmov. Môžeme ich rozdeliť na mechanizmy vyvolané pohybom podzemnej vody a mechanizmy nezávislé od pohybu podzemnej vody. Primárny migračný mechanizmus je pravdepodobne kombináciou obidvoch uvedených princípov, ale aj iných menej významných (napríklad difúzia) mechanizmov, ale ovplyvňuje ho aj chemické zloženie vytlačených uhl'ovodíkov.

### **8.2.1. Primárna migrácia uhl'ovodíkov vyvolaná aktívnym tokom podzemnej vody**

Uhl'ovodíky by sa mohli pohybovať v molekulárnych roztokoch, v micelárnych (koloidných) roztokoch, alebo v separovaných fázach, vo forme bublín a kvapiek, ale pravdepodobne sa tak nedeje (obr. 57). Kvapalné uhl'ovodíky majú všeobecne veľmi malú rozpustnosť vo vode. Rozpustnejšie sú len uhl'ovodíky s malou molekulovou váhou, alebo veľké polárne molekuly s obsahom N, S a O. V dôsledku veľkého kapilárneho tlaku, ktorý by museli kvapky, alebo bubliny separovaných uhl'ovodíkov vo vode prekonávať, je tento transport nevýhodný a nemôže byť považovaný za hlavný mechanizmus primárnej migrácie (obr. 57). Plynné uhl'ovodíky (principiálne metán) sú dobre rozpustné vo vode v porovnaní s kvapalnými. Plyn je produkovaný počas celého procesu zrenia OM od plytkého pochovania, kde je tvorený biogénny metán, až do veľkých hĺbok pochovania horniny, kde vzniká „katagenetický“ metán. Ani metán však nie je primárne transportovaný vodou v rozpustenej forme v hĺbkach korešpondujúcich s hlavnou fázou generovania ropy a plynu. Len v malých hĺbkach je biogénny metán rozpustený v podzemnej vode. Primárna migrácia kvapalných uhl'ovodíkov viacej rozpustných vo vodne môže pravdepodobne prebiehať v hĺbkach, ktoré korešpondujú s rannou fázou generovania uhl'ovodíkov.



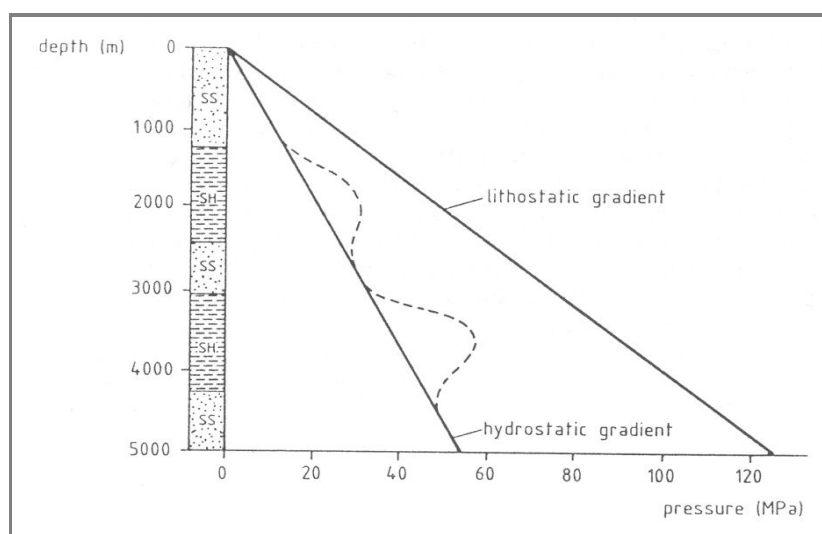
Obr. 57. Princípy potenciálnych mechanizmov primárnej migrácie ropy v materskej hornine. Podľa Hunt (1979), prevzaté z Robb (2005)

### 8.2.2. Primárna migrácia ako kontinuálne oddeľovanie uhl'ovodíkovej fázy

Najvýznamnejší mechanizmus primárnej migrácie je pohyb oddelených uhl'ovodíkových fáz – ropy a plynu (ale aj ropy rozpustenej v plyne, alebo plynu rozpustenom v rope), ktorý je vyvolaný najmä narastajúcim množstvom vzniknutých uhl'ovodíkov počas hlavnej fázy tvorby uhl'ovodíkov v bohatých zdrojových horninách. Vzniknutý tok uhl'ovodíkov nepotrebuje pre svoj pohyb dodatočnú „silu“ tečúcej podzemnej vody, aj keď voda je v materskej hornine počas generovania uhl'ovodíkov prítomná. Tečenie podzemnej vody cez zdrojovú horninu prebieha paralelne a primárnou migráciou uhl'ovodíkov.

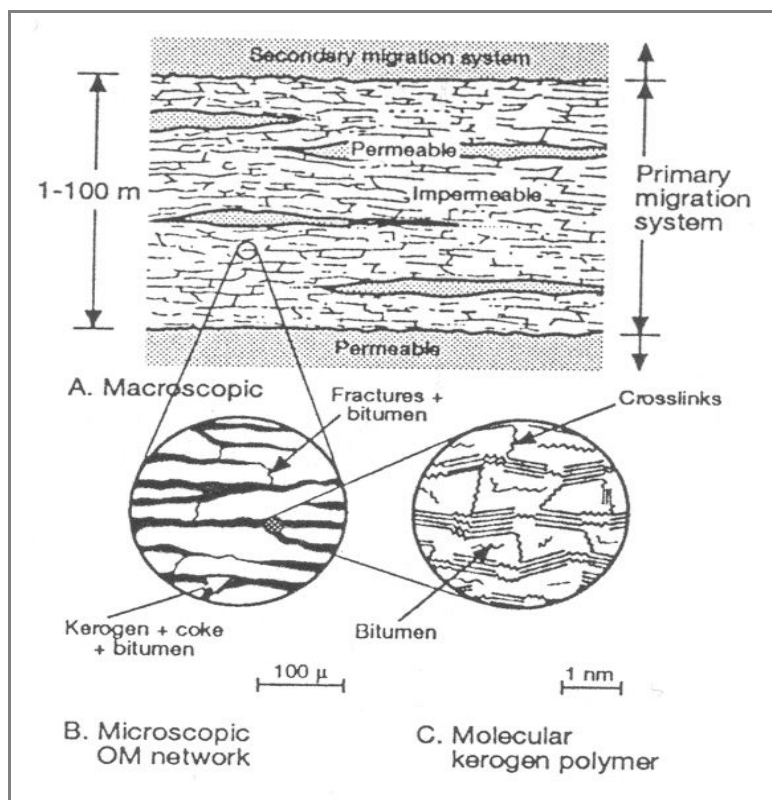
Problém vysokého kapilárneho tlaku, ktorý ohraňuje pohyb separovaných uhl'ovodíkových fáz ako kvapiek, alebo bublín, je prekonaný tým, že sa vytvorí kontinuálna fáza uhl'ovodíkov v zdrojovej hornine. Pri tvorbe uhl'ovodíkov dochádza k objemovej expanzii. Tečenie kontinuálne separovanej fázy uhl'ovodíkov cez zdrojovú horninu môže byť opísané Darcyho zákonom rozšíreného na multifázové tečenie. Odpor voči tečeniu nemiešateľných fáz

(podzemná voda - uhl'ovodíky) v pórovom systéme zdrojovej horniny je ohraničený efektívnou (s prepojenými pórmí) permeabilitou horniny. Aby mohli uhl'ovodíky začať v materskej hornine migrovať, musí sa dosiahnuť určité kritické nasýtenie pórového systému uhl'ovodíkmi. Nasýtenie uhl'ovodíkmi je riadené najmä výkonnosťou tvorby uhl'ovodíkov z organických látok v zdrojovej hornine - počiatočným obsah TOC, typom kerogénu a procesom termického zrenia. V zdrojovej hornine s dobrým ropným potenciálom nasýtenie pórového systému ropou bude väčšie a rýchlejšie ako v zdrojovej hornine s nízkym ropným potenciálom. V hĺbke 3-4 km bohatá zdrojová hornina vyprodukuje uhl'ovodíky a tie postupne musia vyplniť asi 40 % pórov zdrojovej horniny, aby došlo k primárnej migrácii. Priemerná pórovitosť hornín v tejto hĺbke je 5 % a vznikajúce uhl'ovodíky nahradia prítomné fluidá, pórovú vodu. V horninách s nízkym ropným potenciálom kritické nasýtenie sa nemusí vôbec dosiahnuť a vzniknuté uhl'ovodíky zostanú rozptýlené v materskej hornine.



Obr. 58. Zmeny tlaku podzemnej vody s hĺbkou v súvrství, so striedajúcimi sa pieskovými (pieskovcovými - SS) a ílovými (bridlicami – SH). Podľa Hunt (1979), prevzaté z Verweij (1993)

Počas kontinuálneho pochovávaní jemnozrnných hornín (ílové bridlice) tlak podzemnej vody v nich vzrastá v porovnaní s okolitými permeabilnými horninami. Abnormálne vysoký tlak sa môže vytvoriť v zdrojových horninách počas rýchleho pochovania a súčasného generovania uhl'ovodíkov. Pôsobenie tlaku sa môže rozložiť ako v smere hore do nadložía a do strán, ale aj dolu smerom do podložía. Vo väčších hĺbkach preťaženie v hornine bude smerovať tečenie fluid principiálne smerom hore. Veľké vertikálne zmeny tlaku podzemnej vody s hĺbkou sa pozorujú v bridlicových komplexoch. V pieskových kolektoroch vzrast tlaku podzemnej vody je blízky hydrostatickému tlaku (obr. 58).



Obr. 59. Konceptný model primárnej migrácie uhľovodíkov vo vrstve materskej horniny. A – makroskopické zobrazenie, B - mikroskopické migrácia cez „kostru“ (network) organickej hmoty, C – pohyb makromolekúl kerogénu, podľa Stainforth a Reinder (1990)

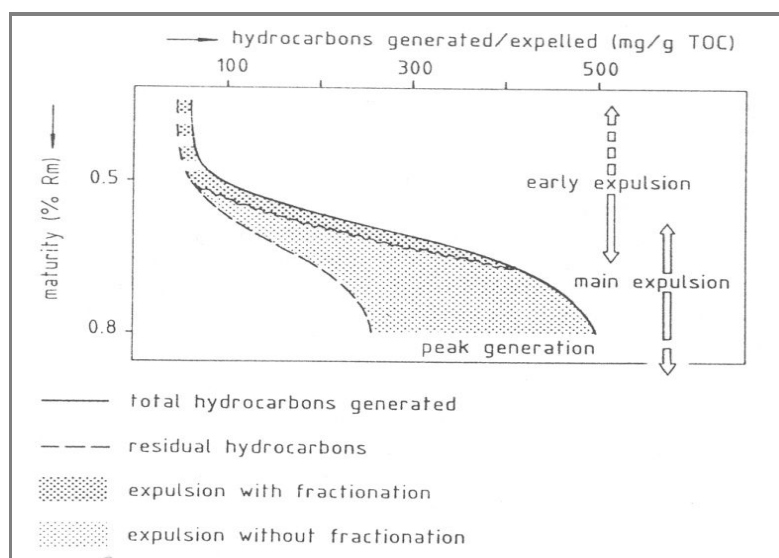
Transport kontinuálne separovanej fázy uhľovodíkov sa uskutočňuje cez póry, ktoré zostali po premenenom kerogéne („kostra“ kerogénu) a medzi zrnami minerálov, ale prednostne veľkými pórami (obr. 59). Ak zdrojová hornina má nízku pórovitosť a uhľovodíková fáza sa tvorí kontinuálne, primárna migrácia môže prebiehať aj nespojito v dôsledku tvorby mikrofraktúr v zdrojovej horniny. Mikrofraktúry sú vytvorené tlakom a môžu sa periodicky otvárať alebo zahojiť v závislosti od tvorby a tlaku uhľovodíkov. Masívne generovanie plynu po hlavnej fáze tvorby ropy sa taktiež prejavuje vzrastom tlaku a tvorbou mikrofraktúr. Metán má tak aj vo väčších hĺbkach vytvorené podmienky pre unikanie z materskej horniny.

Primárna migrácia separovanej fázy uhľovodíkov sa môže uskutočňovať ako v kvapalnej, tak aj plynnej fáze (obr. 59). Všetky uhľovodíky generované z kerogénu II a III budú pravdepodobne vytláčané ako jednoduché fluidné fázy. Tvorba ropy z kerogénu II a III je obvykle sprevádzaná generovaním plynu. Zrelé zdrojové horniny s kerogénom II generuje prednostne ropu a len malé množstvo plynu počas hlavnej fázy. Plyn je rozpustený v rope a netvorí samostatnú fázu. Zdrojová hornina s kerogénom III môže generovať prevažne plyn a so vzrastajúcou hĺbkou sa krakovaním vyprodukuje plyn, ako z kerogénu, tak aj z nevypudenej ropy. Ako vzrastá teplota, ale najmä tlak, plyn môže rozpúšťať stále viac kvapalné uhľovodíkov. Plyn je transportné médium pre primárnu migráciu ropy. Zloženie ropy, ktorá je vynášaná plynom zo zdrojovej horniny nesie znaky frakcionácie (delenia) uhľovodíkov.



### 8.2.3. Efektívnosť primárnej migrácie

Efektívnosť vydelenia ropy (Petroleum Expulsion Efficiency) je pomer množstva uvoľnenej ropy a potenciálne vzniknutej ropy a vyjadruje sa v rozsahu od nuly (z materskej horniny sa nič nevydelilo) po 1.0 (vzniknutá ropa sa úplne vypudila z materskej horniny). „Expulzná efektívnosť“ nie je pre materskú horninu rovnaká v čase a priestore a závisí od vlastného typu zdrojovej horniny, jej bohatosti a termálnej zrelosti, ako aj od primárneho migračného



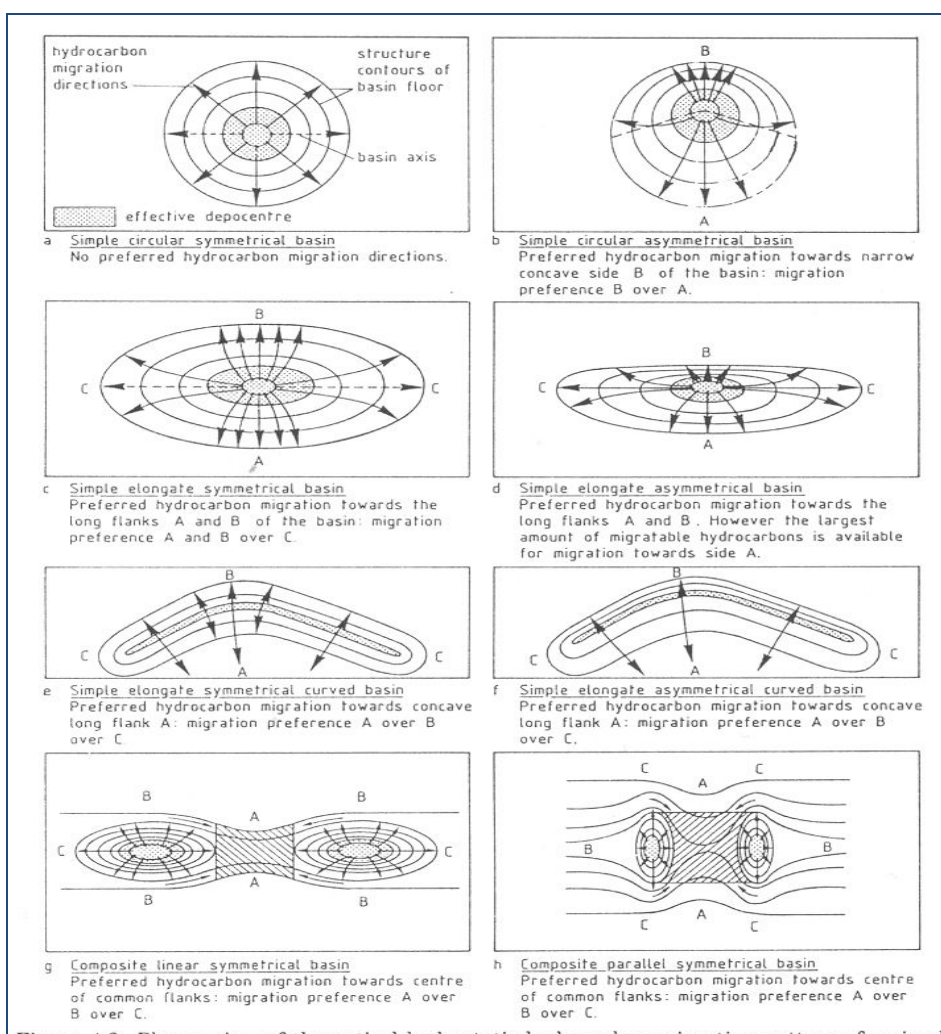
Obr. 60. Postupnosť expulzie uhl'ovodíkov z materskej horniny. Prevzaté z Verweij (1993)

mechanizmu. V ropnom okne pri teplote 120 až 150 °C je závislá na ropnom potenciáli. Efektívnosť expulzie je veľmi vysoká (60 až 90 %) pre horniny s dobrým ropným potenciálom väčším ako 10 kg HC/t horniny. Pre horniny s nižším potenciálom, menším ako 5 kg HC/t horniny je efektívnosť nízka. Väčšina ropy v tejto hornine zostane a pri vyššej teplote bude konvertovaná na plyn a bude vytlačená ako plynový kondenzát nasledovaný suchým plynom. Efektívnosť uvoľnenia plynu z materských hornín býva veľmi vysoká a z bohatých plynonosných hornín sa uvoľní viac ako 95 % potenciálne vytvoreného plynu.

### 8.3. Sekundárna migrácia uhl'ovodíkov

Sekundárna migrácia nasleduje po primárnej migrácii a je to séria migračných procesov prostredníctvom ktorých dochádza k rozmiestňovaniu uhl'ovodíkov v priepustnejšom horninovom okolí materskej horniny, ktoré by mali viesť najmä ku koncentrácií uhl'ovodíkov do ložísk (ekonomické akumulácie), ale tiež môžu viesť k rozptýleniu uhl'ovodíkov v horninách, alebo až k úniku do atmosféry. Procesy sekundárnej migrácie sú ohraničené množstvom a počiatočným zložením uhl'ovodíkov (ropy) sprístupnených primárnou migráciou a trojrozmerným prostredím panvy, intenzitou pritekania ropy zo zdrojových hornín a stratami uhl'ovodíkov počas migrácie. Príčinou sekundárnej migrácii sú sily, ktoré sú schopné vyvolať pohyb fluid v horninách. V hydrostatickom systéme sa uhl'ovodíky pohybujú

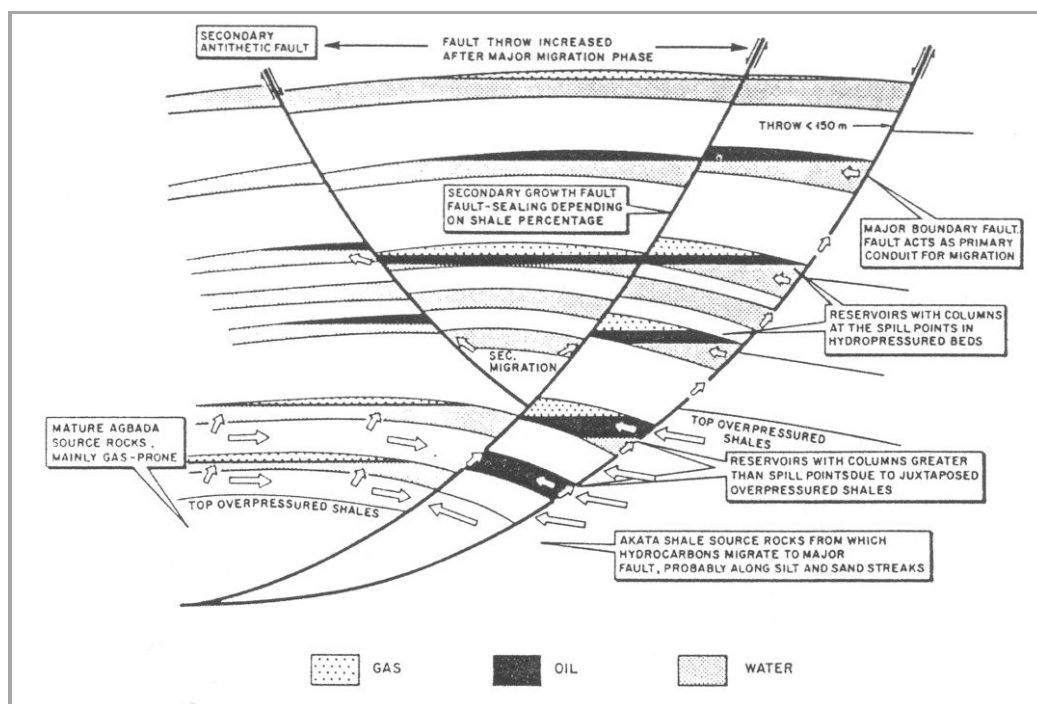
v dôsledku síl, ktoré vynášajú uhl'ovodíky smerom hore v dôsledku rozdielov v hustote medzi uhl'ovodíkmi a vodou a veľkosti kapilárnych síl, ktoré sú ovplyvňované okrem iného zmenami v pórovitosti a orientácii týchto zmien v horninách. To znamená, podľa toho, v akom smere prechádzajú jemnozrnné horniny do hrubozrnnějších hornín, alebo v akom smere sa nachádzajú otvorené fraktúry a pod. Počas sekundárnej migrácie vyseparovaná fáza uhl'ovodíkov sa pohybuje cez priepustné horniny, ktoré v dôsledku kapilárneho efektu vytvárajú diskkrétne transportné cesty. Migrácia uhl'ovodíkov v hydrostatických podmienkach smeruje do strán a hore pozdĺž horninových rozhraní, ktoré majú charakter bariér. Migrácia uhl'ovodíkov v panve sa riadi geometriou panvy a regionálnym rozhraniam, ktoré tvoria priepustné (vodivé) a nepriepustné (bariérové) horniny (obr. 61).



Obr. 61. Zobrazenie migrácie uhl'ovodíkov v jednoduchých a zložitejších typoch sedimentárnych paniev: symetrický, asymetricky, predĺžený symetrický a asymetrický, ohnutý symetrický a asymetrický a zložitý lineárne a paralelne symetrický. Podľa Pratsch (1982), in Verveij 1993:

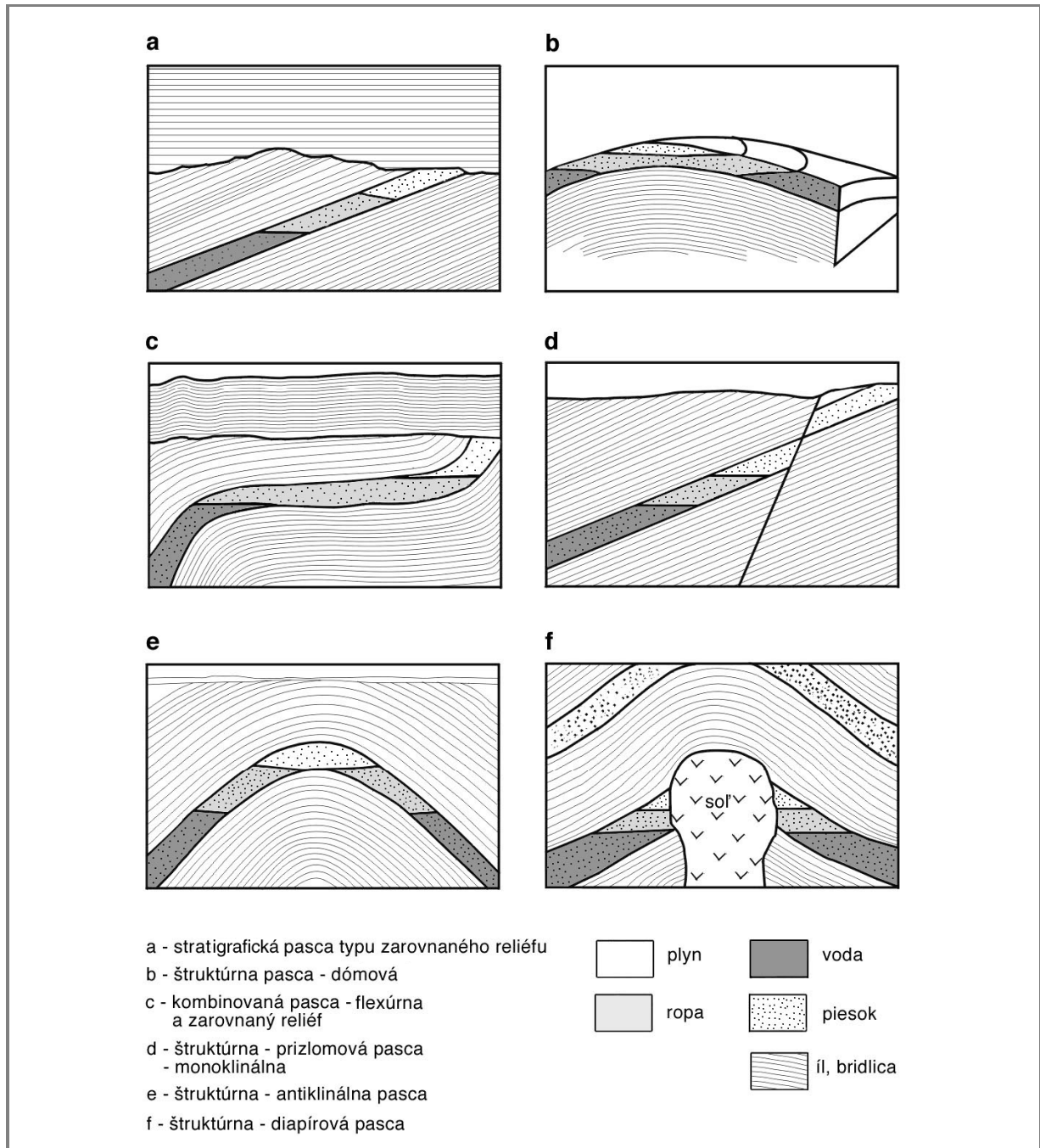
V hydrodynamických podmienkach sa môžu uhl'ovodíky pohybovať ako samostatné fázy, vo vodných roztokoch alebo vo forme jemných vodných disperzií. Migrácia je ovplyvnená silou tečenia podzemných vôd v panve. V aktívne subsidujúcich sedimentačných panvách je možné rozlíšiť tri systémy migrácie uhl'ovodíkov. V hlbokých panvách s vysokým tlakom je obmedzené bočné tečenie a dochádza k sústredenému pretekaniu uhl'ovodíkov a vody cez oslabené zóny. V stredne hlbokých panvách uhl'ovodíky pretekajú laterálnym (do strán, bočným) tečením cez priepustné, transportné horniny. V jednoduchom „plytkom“ systéme smerujú fluidá z najhlbšej časti k okrajom panvy.

Hydrodynamické podmienky môžu predlžovať cesty migrácie. V plytkom systéme sa pohyb uhl'ovodíkov bude riadiť hydrodynamickými podmienkami v panve. V stabilnom systéme panvových sedimentov s horizontálnou vrstevnatosťou a s reliéfom blízkym povrchovému reliéfu, je gravitačné tečenie sústredené do regionálne rozšírených vodiacich (transportných, priepustných) hornín smerovaním do zónu výstupu fluid. V týchto gravitačných podmienkach tečenia podzemnej vody prevláda migrácia HC do strán do/cez zóny vytekania podzemnej vody. Tektonická aktivita v panvách môže ovplyvniť podmienky tečenia. Sústredený únik podzemnej vody a HC z tektonických geo-tlakových zón v panvách prebieha najviac ako vertikálny transport smerom hore pozdĺž zlomov a aktívnych zón (obr. 62). Dĺžka sekundárnej migrácii môžu byť veľmi rozdielna, stovky metrov až desiatky kilometrov od materskej horniny. Pravdepodobná laterálna rýchlosť migrujúcej fázy uhl'ovodíkov



Obr. 62. Schéma aktívne vyplňanej a klesajúcej panvy delty Niger, (tento proces sa prejavuj tiež v riftových panvách) ukazuje sústredený únik ropy z hlbokých geo-tlakových zón tečenia podzemnej vody vyvolaný pochovaním. Prezaté z Kulke (1994)

cez priepustné vodiace horniny v hĺbke približne 3 km je rádovo v milimetroch až centimetroch za rok. Straty uhl'ovodíkových fáz počas sekundárnej migrácie sú indikované na základe reziduálneho nasýtenia uhl'ovodíkmi, ktoré je v priemere 1-3 % celkového pórového priestoru priepustných hornín, cez ktoré uhl'ovodíky migrujú.

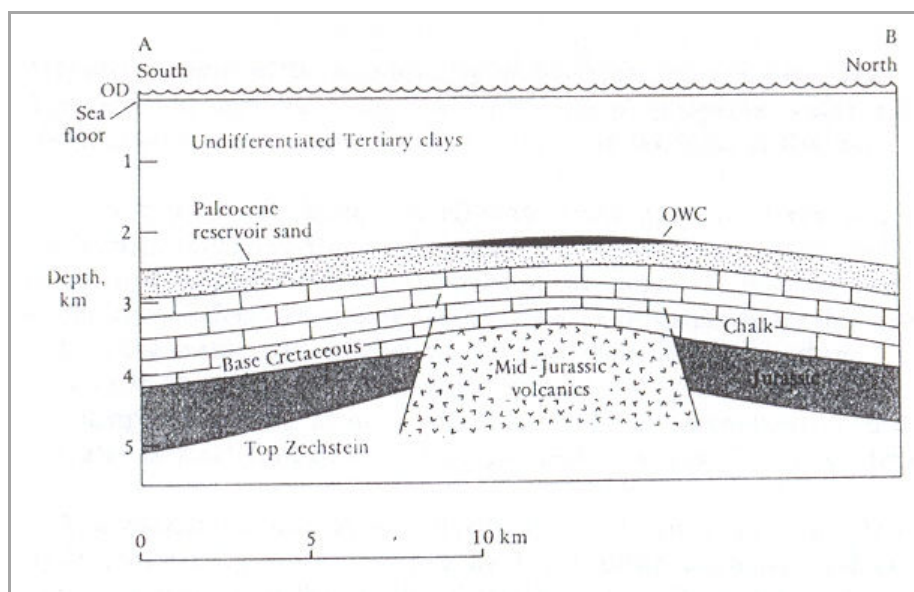


Obr. 63. Typy pascí v panvách s hydrostatickými podmienkami (upravené z rôznych zdrojov, Lintnerová 2005).

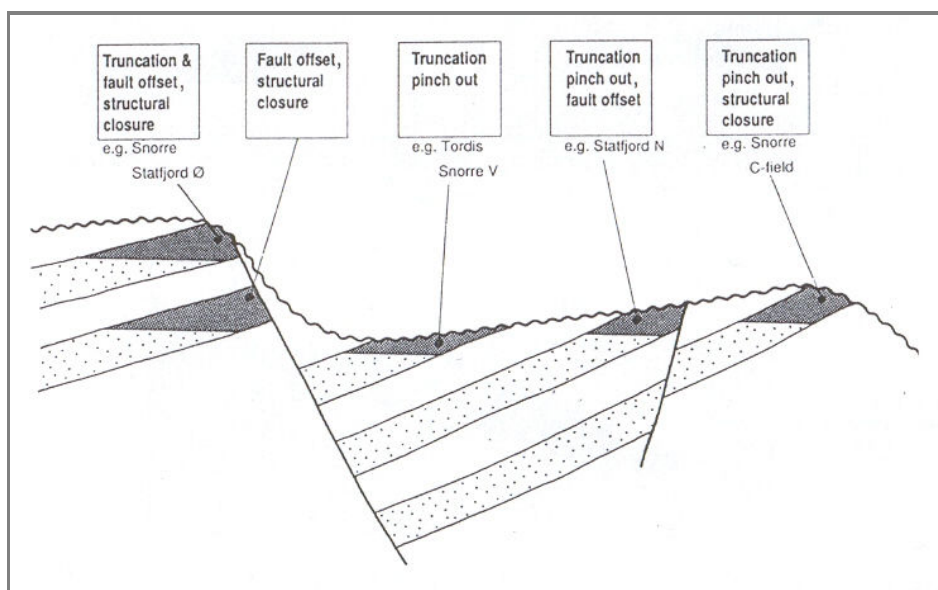
#### 8.4. Akumulácia uhl'ovodíkov v ložiskách

Migrácia uhl'ovodíkov môže viesť k vytvoreniu ekonomických akumulácii uhl'ovodíkov. Sekundárna migrácia môže prebiehať v hydrostatických a v hydrodynamických podmienkach. V hydrostatických podmienkach ropa migruje cez vodu nasýtené transportné horniny ako separovaná fáza uhl'ovodíkov. V hydrodynamických podmienkach môže byť transportovaná v kontinuálne vydelenej fáze alebo vo vodných roztokoch. Pred zachytením v ložiskových pasciach sa separované fázy oddelia. Na obr. 63 sú jednoduché typy hydrostatických pascí, ktoré sa tradične rozdeľujú na štruktúrne, stratigrafické (litologické) a kombinované pance. Hydrodynamické podmienky ovplyvnia systém migrácie v panve, najmä objem uhl'ovodíkov dostupný na zachytenie – prinesených do určitej časti panvy a ďalšie dynamické podmienky v panve k miestu zachytenia ropy, tesniacu kapacitu hornín a funkciu porúch v panve a iné. V ložiskách s hydrostatickými podmienkami je tesniaca kapacita hornín ovplyvnená hĺbkou, intersticiálnymi silami fáz a hustotou fluid (voda, ropa).

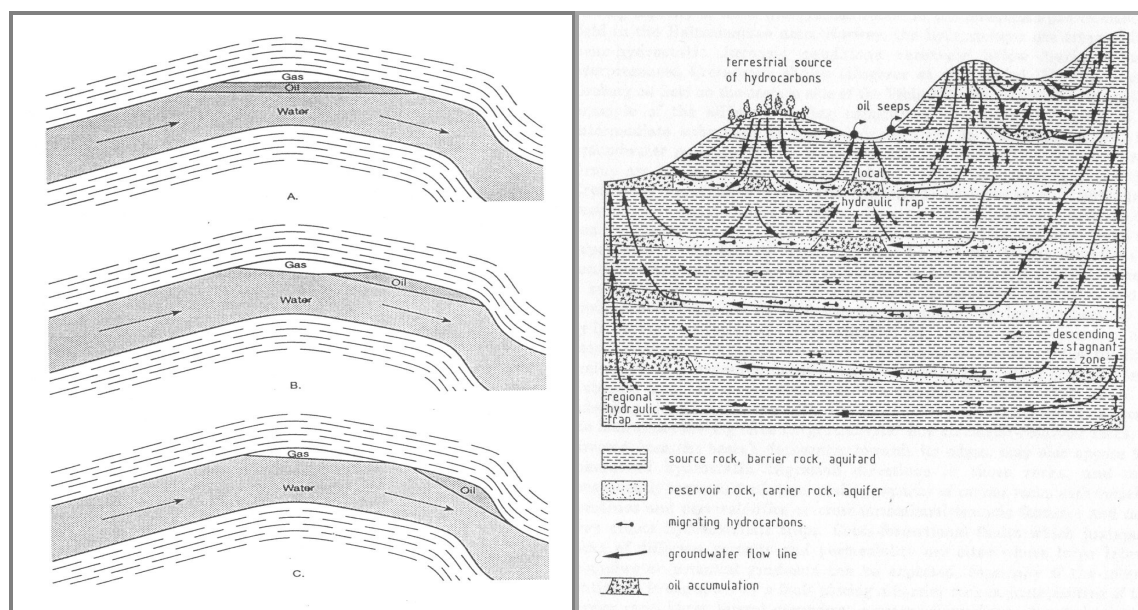
Efektívne tesniace horizonty predstavujú hrubé, laterálne rozšírené a pevné horniny odolné voči tlaku ropy a vody (obr. 64). Veľmi častými sú soľné vrstvy a jemnozrnné klastické a chemogénne horniny (kalové vápence, sliene), ílové bridlice, ktoré dosahujú hrúbku desiatok až stoviek metrov (tiež bohaté na organické látky čierne bridlice nasýtené vodou). Dôležitejšie je ich plošné rozšírenie a neporušenosť, ako extrémna hrúbka (efektívny môže byť aj tesniaci horizont niekoľko desiatok cm hrubý). Veľmi časté sú tesniace horizonty popresúvané alebo znásobené zlomovo tektonikou. Vrstvy v tzv. juxtapozícii sú ovplyvnené tesniacimi vlastnosťami rôznych hornín, ktoré sa do tejto juxtapozícii dostali. Vlastné zlomy vo svojej podstate nie sú ani tesniacimi ani vodiacimi prvkami panve (obr. 65). V hydrostatickej, tektonicky stabilnej panve plochy zlomu netvorí (otvorenú) cestu, alebo nezabezpečujú vertikálny pohyb (rozhranie) fluid – migráciu uhl'ovodíkov.



Obr. 64. Štruktúrna pasca) antiklinála nad starším, vyzdvihnutým podloží. Vrstva piesku – kolektor je tesnená terciérnymi ílmi. Severné more, pole Fortier. Prevzaté z Kulke (1994)



Obr. 64. Funkcia zlomov na ropnom ložisku – Tampen Spur blok 34/7, Severné more. Prevzaté z Kulke (1994)



Obr. 66. Pozícia ložiska ropy a plynu vo vyklenutej - štruktúrnej pasci v hydrodynamických podmienkach (vľavo). Prierez panvy s horizontálnym uložením a smerom tečenia vôd vo vrstvách, - hydraulický typ pasci, ktoré sa vytvorili v dôsledku gravitačného tečenia vôd (vpravo) (Toth, 1980 in Verweij 1993)

Hydrodynamické podmienky ovplyvňujú tesniace vlastnosti hornín a zlomov, a tak ovplyvňujú aj kapacitu alebo mieru utesnenia všetkých typov štruktúr. Okrem toho hydrodynamické podmienky môžu spôsobovať rozdielnú separáciu fáz v pasciach (obr. 66).

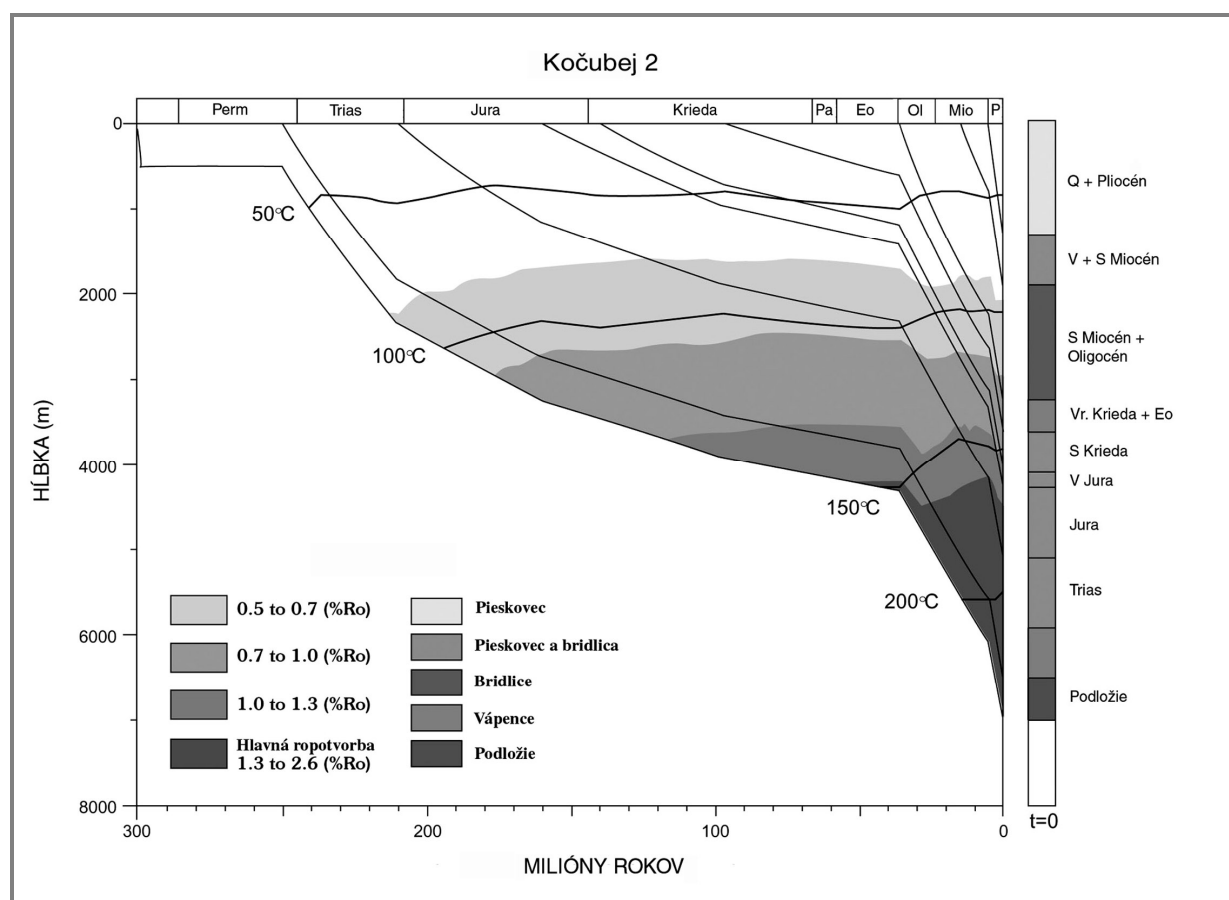
V porovnaní s hydrostatickými podmienkami pri rovnakej tesniacej kapacite hornín sa akumulácie uhl'ovodíkov nachádzajú inde, ako v hydrodynamických podmienkach. Ak dochádza k tečeniu vody smerom dolu, uhl'ovodíky sa nemusia vôbec v štruktúre zachovať. Ak je ponorenie pasce nižšie ako uhol sklonu ekvipotenciálneho povrchu uhl'ovodíkov vytvorí sa hydrostatický uzáver – obr. 66). Existujú pasce s hydrostatickým uzáverom a pasce/ložiská bez hydrostatického uzáveru. Tieto čisto hydrodynamické pasce, alebo pozície sú označované ako hydraulické pasce. Označil ním systémy s opačným tečením vody v porovnaním s ropou (obr. 66).

### **8.5. Ložiská uhl'ovodíkov v sedimentárnych panvách**

Jedno zo základných pravidiel pre vyhľadávanie uhl'ovodíkov počas minulého storočia, bolo, že je potrebné v sedimentárnej panve vyhľadávať a vrtať antiklinálne štruktúry. Široké rozpracovanie antiklinálnej teórie bolo vysoko úspešné a vo viac ako 95 % produktívnych ložísk/oblastí sveta sa našli ložiská v antiklinálnych pasciach (Demaison 1984). Väčšina ropy bola nájdená v štruktúrnych pasciach, ktoré boli vyhľadané geofyzikálnymi metódami. Ako sa aplikácia „seizmiky“ dostavala na vyššiu úroveň, tak sa zlepšovala úspešnosť vyhľadávania pascí v najzložitejších geologických podmienkach. Ukazovalo sa však, že časť antiklinálnych štruktúr neobsahovala ropu napriek tomu, že mali dobré kolektorské a dobré tesniace vlastnosti. Rozvoj geochemických metód preukázal, že unikanie ropných akumulácií prostredníctvom porušenia, alebo zlej kvality tesniacich vrstiev, alebo degradáciou akumulovanej ropy in situ, zanecháva stopy v rezervoáre, pretože sa pozoruje zmáčanie povrchu minerálnych zrn ropou, keď nasýtenie ropou dosiahlo úroveň, v ktorej sa ropa oddeľuje od vody. Tieto stopy je možné sledovať geochemickými technikami, alebo v mnohých prípadoch, detekčnými metódami na uhl'ovodíky vo výplachu priamo vo vrtoch. Takže sa dá preukázať, že pasce sú neproduktívne preto, lebo tam nikdy žiadne uhl'ovodíky neboli (nevznikli, ne-migrovali).

Výrazný pokrok v organicko-geochemického výskumu sedimentárnych pánví ako aj v iných oblastiach geologických disciplín umožnil definovať podmienky, ktorých splnenie vedie s vysokou pravdepodobnosťou k objavom uhl'ovodíkov v ešte nenavrtaných štruktúrach. Jedným krokom pri predpovedaní prítomnosti uhl'ovodíkov je určiť, či v panvách došlo k dozretiu a následne k migrácii uhl'ovodíkov do potenciálnych štruktúr zo zrelých zdrojových hornín. Sedimentárne panvy, ktoré obsahujú zrelé zdrojové horniny sú nazývané "generačnou panvou" a môžu obsahovať jednu alebo viac uhl'ovodíkových „kuchýň“. Mapovanie týchto generačných pánví so zrelými materskými horninami je potrebné urobiť tak, že sa získajú integrované geochemické údaje, ktoré charakterizujú stupeň zretia organických látok v sedimente a charakterizujú organickú fáciu v návaznosti na štruktúrne a stratigrafické informácie, ktoré sa obvykle získajú seizmickým výskumom a z vyhodnotenia hlbokých vrtov. Spracovanie týchto údajov do komplexného celku sa nazýva modelovanie uhl'ovodíkového potenciálu, alebo histórie panvy, pánvová analýza a pod. a je to základná metodika pri hodnotení pánví rôzneho veku a typu (obr. 67). Ukazuje sa že, uhl'ovodíkové

zásoby v ťažených sedimentárnych panvách sú rozmiestnené podľa určitých pravidiel, ktoré skôr odpovedajú časovému a paleogeografickému rozčleneniu pánví ako len geotektonickému typu pánví. Tieto pozorovania vysvetľujú regionálnu nerovnomernosť výskytu uhľovodíkov, čo je spôsobené geologickými faktormi inými, ako len štruktúrami s rezervoárovými horninami. Sedimentárna panva, ak vyprodukovala uhľovodíky, tak musela obsahovať najmenej jeden adekvátne zrelý, hlboko pochovaný systém zdrojových hornín. A opačne, množstvo tmavých, jemnozrnných sedimentov v sedimentárnom zázname sa nestane zdrojovými horninami, ak boli uložené vo vodách bohatých na kyslík, ako sa to deje aj dnes v svetových oceánoch a vo veľkých jazerách. Generovanie ropy je výsledkom transformácie kerogénu v hlbokých, podpovrchových podmienkach v dôsledku pôsobenia teploty a geologického času.



Obr. 67. História dozrievania kerogénu v materskej hornine v závislosti na hĺbke a stratigrafickom vývoji súvrstvia (Ulmishek 2000, upravené Lintnerová 2005)

Najväčšie akumulácie uhľovodíkov sú lokalizované blízko centier generačných paniev (kuchýň), alebo v štruktúrach, ktoré sú v tesnom susedstve s hlboko pochovanou materskou horninou v generačnej panve. Ohraničenie generačnej depresie podľa zrelosti hornín obvykle zahŕňa väčšinu známych produktívnych ložísk. Dĺžka migrácie HC je v rozsahu skôr desiatok, ako stoviek km a je limitovaná drenážnym systémom individuálnej štruktúry. Tieto závery sú aplikovateľné hlavne pre ritfóve panvy, intrakratonické panvy a panvy pasívnych



okrajov, vrátane delt a vždy tam, kde je migračná vzdialenosť limitovaná štruktúrou. Prípady dlhej migrácie sú dokumentované v určitých panvách typu „foreland“ Severnej Ameriky (napr. Denver Basin, Williston Basin) a v perianskej panve Equadoru a Peru, alebo pre ťažké ropy Kanady a Venezuely. Vo všetkých prípadoch ako stratigrafia, tak aj štruktúry poukazujú na neprerušenu z hĺbky smerujúcu migráciu ropy.

Evapority sú najefektívnejšími tesniacimi horninami pretože majú veľmi malé, alebo prakticky žiadne póry. Jemnozrnné horniny (ílové bridlice) nasýtených vodou sú pozoruhodne efektívne tesniace horniny v neprítomnosti otvorených zlomov. V dôsledku kapilárnym tlakom medzi ropou a vodou v póroch v hornine sa vytvára „tlaková bariéra“, ktorá bráni prenikaniu fluida a má dlhodobu pôsobiacu tesniacu vlastnosť. Dokumentujú to podmienky vo veľmi starých sedimentárnych panvách, kde sa pri relatívne plytkom pochovaní zachovala ľahká ropa a plyn (paleozoické panvy Illinois, Michigan a obrovské devónske a ordovické ropné polia alžírkej Sahary a pod.). Preto mnohé akumulácie uhl'ovodíkov, ktoré sa vytvorili v geologickej histórii zostali neporušené, ak sa nachádzali v stabilných tektonických podmienkach a od obdobia vygenerovania uhl'ovodíkov nebola obnovená teplotná aktivita.

# **Prednáška 9. Rozdelenie, klasifikácia a vlastnosti uhl'ovodíkov**

## **9.1. Prírodný plyn**

Prírodné plyny v sedimentárnych panvách sú tvorené hlavne metánom (99 %). Tvoria buď individuálne plynové nádrže, alebo sa vyskytujú spolu s ropou (ropa je nasýtená plynom a má plynovú čiapku, alebo je nenasýtená a plyny sú rozpustené v kvapalnej fáze). Prírodné plyny môžu obsahovať aj iné neuhl'ovodíkové zložky: sírovodík, CO<sub>2</sub> a dusík.

Spolu s CO<sub>2</sub> je sírovodík štandardný produkt diagenézy a katagenézy organických látok, hlavne vo veľkých hĺbkach. Vzniká pôsobením metánu na sulfáty a tiež v dôsledku magmatickej aktivity. Tiež sa tvorí bakteriálnou redukciou sulfátov, ako bolo pozorované v niektorých jazerách a v Čiernom mori. Bežne sa vyskytuje v niektorých ropných provinciách. Plyny, ktoré obsahujú sírovodík, hoci len v stopách, sa označujú ako kyslé. Kyslíčnik uhličitý sa objavuje v rôznych štádiách pri sedimentácii organických látok, oxidácii, fermentácii alebo degradácii zložitých organických látok. Môže byť produkt metamorfózy, hlavne karbonátov, alebo oxidácie uhl'ovodíkov sulfátmi. Dusík produkuje diagenéza, alebo je kôrového pôvodu. Ukazuje sa, že sa vyskytuje omnoho častejšie v karbonátových a evaporitových sériách, ako v bridlicových komplexoch, kde sa absorbuje ílmi. V prípade uhoľných formácií, dusík rapídne narastá na úkor metánu pri vysokom stupni premeny.

Všetky tieto plyny sú škodlivinou a znečisťujú prostredie. Hlavne z ekonomického hľadiska sú nevýhodné, pretože sa musia odstraňovať. Sírovodík môže byť zdrojom síry, ale obvykle je len zdroj znečistenia. Hélium a argón obvykle vystupujú s dusíkom, sú kôrového pôvodu a môžeme sledovať ich vzrast obsahu v plynách od terciéru po paleozoikum, ich obsah vracia s vekom až dvojnásobne. Obidva majú ekonomický význam, aj keď sú v malých množstvách. Rozpustnosť metánu vo vode je veľmi veľká (5 až 10 g/l pri 25 °C) a klesá so vzrastajúcou teplotou (nad 80 °C) a salinitou. Tiež vzrastá so narastajúcim tlakom až po hodnotu 70 bar, potom sa množstvo hydratovaného metánu vo vode znižuje. Rozpustnosť plynu klesá so vzrastajúcim počtom C v reťazci. Rozpustnosť plyných uhl'ovodíkov v kvapalných je podstatne väčšia ako vo vode.

## **9. 2. Ropa**

Ropa je zložená z uhl'ovodíkov a polárnych zlúčenín (živice, asfaltény a pod.) Ropu tvoria hlavne kvapalné uhl'ovodíky, ale obsahuje aj rozpustené plyné a pevné uhl'ovodíky. Podľa

obsahu rozpustených pevných uhlíkovodíkov je možné rozdeliť ropu na ľahkú a ťažkú a obsah týchto látok ovplyvňuje aj ďalšie spracovanie rosy (destiláciu) a iné použitie rosy.

Ťažké rosy obsahujú aj zvýšený obsah iných prvkov, napr. síry. Síra je tretím najdôležitejším prvkom v rope, ropa priemerne obsahuje 0,65 % S (ťažké rosy viac ako 1%, niektoré až 5-6 %). Obvykle sa nachádza v tiolových, merkaptanových, sulfidových a iných derivátoch, zriedkavejšie ako voľná S. Síra sa nachádza hlavne v rope s vysokým obsahom aromatických živíc a asfalténoch. Síra môže pochádzať aj zo sedimentárneho prostredia, v ktorom sa ropa tvorila, napríklad z evaporitov a z karbonátov (Perrodon 1983).

Zlúčeniny N sú menej časté a obvykle tvoria len 0,1 % v rope. Nachádzajú sa v komplexných polyaromatických štruktúrach, napr. v organometalických zlúčeninách, bohatých napr. na Ni a V (porfyríny, piridín). Kyslík sa v organických zlúčeninách nachádza obvykle vo funkčnej skupine kyselín – COOH, hlavne v mastných kyselinách, izoprenoidových a naftenových kyselinách. Nachádzajú sa v malých množstvách v nezrelej rope.

Chemické zloženie rosy odráža zastúpenie zložiek a charakter/podmienky vzniku, ale aj fyzikálne vlastnosti a ekonomickú využiteľnosť rosy. Napr. obsah S v rope dokumentuje obsah aromatických zlúčenín, živiciach a asfalténoch. To znamená, že vysoký obsah S indikuje prítomnosť nenasýtených zlúčenín, hlavne s benzénovými kruhmi v rope, ktorá je obvykle ťažká a hustá. Vlastnosti rosy – farba, fluorescencia, optická aktivita, hustota, viskozita, tuhnutie, tepelná výhrevnosť, rozpustnosť, destilačné vlastnosti rosy a iné závisia najmä od chemického zloženia a sekundárnej premeny rosy, ktorá sa mohla uskutočniť v geologickom prostredí v rôznom období od jej vzniku.

Ropa je svetlozltá, svetlozelená, tmavozelená až čierna kvapalina. Index lomu rosy sa pohybuje v rozsahu 1,39 až 1,60. Vznik fluorescencie odráža chemické zloženie, najmä prítomnosť aromatických uhlíkovodíkov a zrelosť rosy.

Ropa sa technologicky najčastejšie klasifikuje podľa hustoty (tab. 4.8). Hustota rosy je závislá od teploty a tlaku, a preto sa stanovuje v štandardných podmienkach. Napríklad stanoví sa pri normálnom atmosférickom tlaku a teplote 20 °C a urobí sa korekcia na 4 °C, kedy má voda hustotu 1g/cm<sup>3</sup>. V systéme ASTM sa kvalita rosy vyjadruje v jednotkách stupňa API – skratka podľa „American Petroleum Institute“. Vzťahuje sa k váhe 1ml rosy v gramoch pri 15,56 °C (60 F) a tieto stupne je možné vypočítať z rovnice:

$$^{\circ}\text{API} = 141,5/\text{hustota v g/cm}^3 - 131,5$$

Podľa hustoty môžu byť vyčlenené v jednotlivých ropných provinciách, alebo v národných klasifikáciách, aj ďalšie, užšie skupiny rosy. Napríklad veľmi ľahká ropa (svetlé, žlté) s hustotou v 0,61 do 0,77g/cm<sup>3</sup> (100° – 52 °API), alebo veľmi husté, tmavé rosy s hustotou nad 1,00 g/cm<sup>3</sup> (10 – 1°API).

Tab. 16. Príklad klasifikácie rosy podľa hustoty a porovnanie hodnôt v SI jednotkách so stupňami API ASTM systému (prevzaté Lintnerová 2005)

Typ rosy	Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	°API
Ľahká ropa	< 0,85	> 34
Stredne ťažká	0,85 – 0,93	34-20
Ťažká ropa	> 0,93	< 20

Od teploty je závislá aj viskozita ropy. Viskozita je protikladom tekutosti: mení sa s obsahom ťažkých zložiek, ale nemusí byť úmerná hustote. Niektoré zložky ropy – napr. parafíny s viac ako 30-člennými C reťazcami sú príčinou vyššej viskozity ropy. Viskozita ostro klesá s narastajúcou teplotou. Tieto vlastnosti môžu sa spájať s teplotou/bodom tuhnutia/topenia alebo mäknutia, teda vlastnosti, ktoré odrážajú obsah ťažkých parafínov. Ľahké a svetlé ropy sa menia na pevnú látku pri veľmi nízkej teplote. Vysoko viskózne ropy, obecné vysoko parafínické sa môžu meniť na plastickú až pevnú látku pri teplote okolo 10°C. Bakteriálne modifikované ťažké ropy, osobitne veľmi chudobné na parafíny, majú naopak nízky bod tuhnutia, ktorý umožňuje identifikovať tieto degradované produkty.

Stanovuje sa dynamická, kinematická a relatívna viskozita k vode, ako dôležité vlastnosti pri ťažbe/čerpaní a preprave ropy. Pri nižšej teplote ropy hustnú, čo môže spôsobovať rôzne technické problémy, pretože pri ťažbe ropy dochádza k zmenám teploty a tlaku. Teplota tuhnutia ropy sa môže pohybovať od -20 do +32 °C.

Rozpustnosť uhl'ovodíkov je schopnosť vzájomne sa rozpúšťať. Ťažké frakcie a tuhé fázy sa rozpúšťajú v ľahkých uhl'ovodíkoch, plyny rozpúšťajú ľahké frakcie a sú vo veľkých množstvách rozpúšťané v kvapalných frakciách. Rozpúšťanie ťažkých frakcií v ľahších umožňuje a podmieňuje migračnú schopnosť uhl'ovodíkov.

Oddelenie plyných, kvapalných a pevných fáz sa robí pomocou destilácie. Osobitne významná je enormná rozpustnosť plynnej fázy v kvapalnej: v jednej tone ropy sa môže rozpustiť až 1000 m<sup>3</sup> plynu (vyjadruje sa to ako GOR - gas/oil ratio – ropa/plyn pomer). Tento pomer sa mení inverzne s hustotou, vzrastá s rastúcim tlakom (hlbkou pochovania) až pokiaľ nedosiahne stav nasýtenia (ekvivalent bodu tvorby bubliniek), nad ktorým dochádza k diferenciácii plynnej fázy a tvorby plynovej čiapky.

Pomer plyn /ropa sa vyjadruje v m<sup>3</sup> plynu na tonu ropy alebo m<sup>3</sup> ropy (alebo kubickej stopy na barel alebo štandardnej kubickej stopy na barel -ft<sup>3</sup>bl<sup>-1</sup>, Scf<sup>3</sup>bl<sup>-1</sup>). Rozpustený plyn zvyšuje objem ropy o množstvo, ktoré sa nazýva objemový faktor. Poznať veľkosť tohto faktora je dôležité pri výpočte zásob, pretože objem ropy v rezervoáre je väčší v závislosti na tomto faktore v porovnaní s objemom v povrchových podmienkach.

Rozpustnosť kvapalných uhl'ovodíkov vo vode je obecné veľmi nízka a silno klesá so vzrastom molekulovej váhy uhl'ovodíkov, avšak môže sa dosť podstatne meniť v závislosti na chemických vlastnostiach. Takže aromatické zlúčeniny sú omnoho rozpustnejšie ako alkány s rovnakým počtom C atómov. Napr. hexán, cyklohexán a benzén majú rozpustnosti (poradí) 9,5 mg, 60 mg a 1750 mg na liter. Benzén a toluén sú najviac rozpustné kvapalné uhl'ovodíky. Rozpustnosť vo vode vzrastá s teplotou pri konštantnom tlaku, osobitne pre aromatické zlúčeniny. Klesá so vzrastajúcou salinitou a tlakom.

Fluorescencia ropy (alebo bitúmenov) v UV svetle sa mení od matne žltej po zelenomodrú. Je to typické hlavne pre aromatické zlúčeniny a súvisí to s prítomnosťou dvojitej väzby a alifatických radikálov. Dá sa odlíšiť od uhlia a fluorescencia má veľký význam pre vyhľadávanie malých množstiev uhl'ovodíkov. Optická aktivita, alebo rotačný efekt na polarizované svetlo sa používa na posúdenie biologického pôvodu a osobitne spojitosti s lipidmi. Mení sa - klesá s geologickým časom, v diagenetickom a katagenetickom procese.

K ďalším sledovaným fyzikálnym vlastnostiam ropy patrí : elektrický odpor - pohybuje sa od 10<sup>11</sup> až 10<sup>18</sup> Ohmcm<sup>-1</sup>, dielektrická konštanta - rovná 2, v porovnaní s konštantou pre

horniny: od 6 po 11 alebo 94 pre ľad, index lomu – pohybuje sa v rozsahu 1,7 po 1,48, mierne klesá so vzrastajúcou diagenézou.

Chemické vlastnosti, osobitne prítomnosť rôznych zlúčenín, tvorí základ klasifikácie ropy (obr. 68, 69), ako to uvádza Tissot – Welte (1978).

Parafinická ropa obsahuje viac ako 50 % nasýtených uhlíkov a viac ako 40 % parafinických uhlíkov (iso- a n-parafínov), je svetlá, s hustotou približne 0,85, môže byť aj vysoko viskózna, obsahuje menej ako 10 % živcových a asfaltových látok, menej ako 1 % S. Takéto ropy sa nachádzajú v paleozoických súvrstviach Sahary a USA, kriedových súvrstviach Gabonu a Konga, terciérnych súvrstviach Líbye a Indonézie.

Nafténicko-parafinická ropa obsahuje viac ako 50 % nasýtených uhlíkov a menej ako 40 % parafinických a nafténických. Obsah S je nízky, môže obsahovať 5 až 15 % živíc a asfalténov a 25 až 40 % aromatických zlúčenín. Nachádzajú sa v Alberte, Kanada, Parížskej panvy a v Severnom mori.

Nafténická ropa obsahuje menej ako 50 % nasýtených uhlíkov a viac ako 40 % nafténických. Tieto proporcie sú často výsledkom eliminácie alkánov biodegradačným procesom. Nachádzajú sa napr. v Perzskom zálive a v Severnom mori.

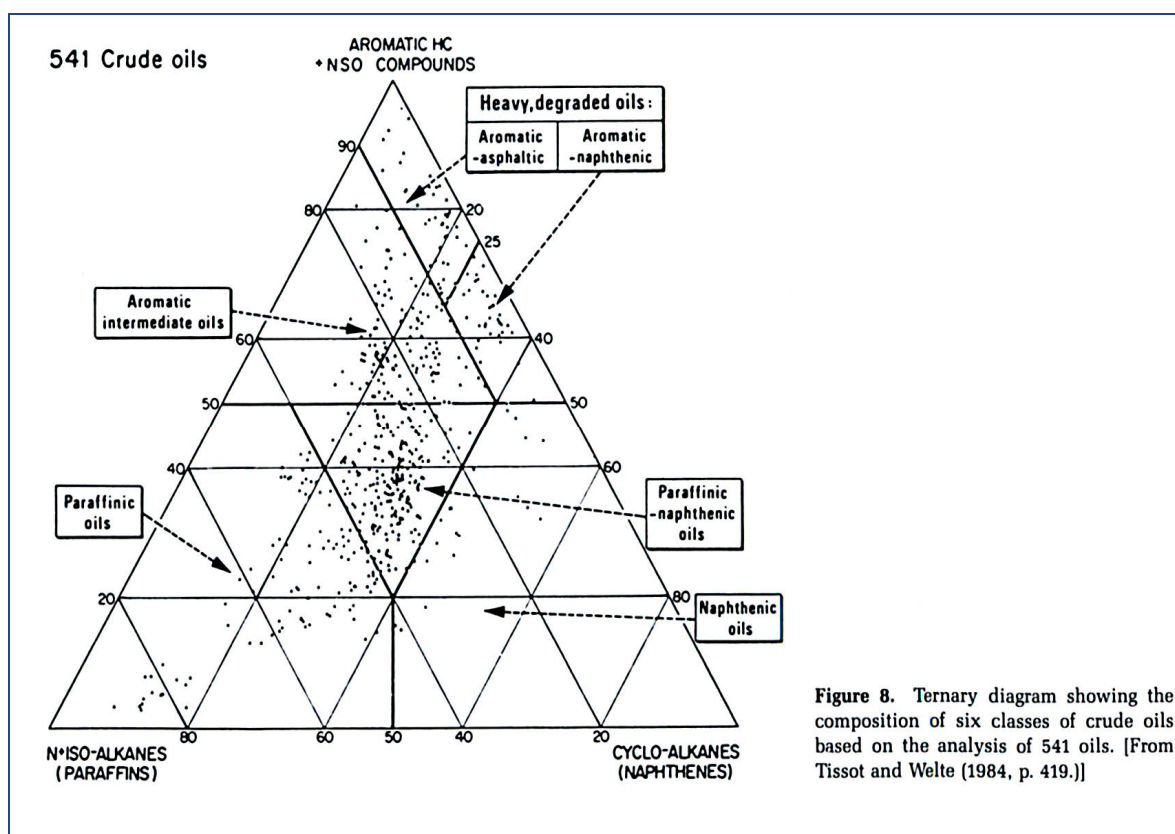


Figure 8. Ternary diagram showing the composition of six classes of crude oils based on the analysis of 541 oils. [From Tissot and Welte (1984, p. 419.)]

Obr. 68. Trojuholníkový klasifikačný diagram pre ropu (Tissot a Welte 1984, prevzaté Engel a Macko, 1993)

Aromatická ropa obsahuje menej ako 50 % nasýtených uhľovodíkov, viac ako 50 % aromatických látok, živíc a asfalténov. Obsah S je obvykle vyšší ako 1 %, ropa je ťažká viskózna, často obsahuje viac ako 25 % živíc a asfalténov.

Podľa obsahu alkánov sa môže deliť na

- asfalticko-aromatickú, obsahuje menej ako 25 % nafténov a obsahuje veľa S: napr. Athabasca tar piesky a ťažké ropy Venezuela
- nafténicko-aromatické, obsahujú viac ako 25 % nafténov, málo S, - napr. kriedové ropy Gabun a Kongo.

Medzi nafténickými a aromatickými ropami je možné identifikovať prechodné aromatické ropy, s obsahom 40 až 70 % aromatických uhľovodíkov, 10 až 30 % živíc a asfalténov. Sú obvykle bohaté na S, a sú ťažké. Nachádzajú sa v mnohých jurských a kriedových rezervoároch Blízkeho východu, v permských a karbónskych panvách Texasu, kriedovo/jurských súvrstviach Európy – Španielsko, Sicília, Aquitánia.

Prevažná väčšina ropy sa dá reálne rozdeliť do dvoch hlavných skupín,

- intermediálne aromatické, korešpondujúce s redukčným morským prostredím
- nafténicko-parafinické a parafinické, obecné súvisiace s delťovými a nemorskými prostrediami

Ropa sa používa ako palivo a posudzuje sa aj podľa jej výhrevnosti, ktorá sa pohybuje medzi 42 až 47 MJ na kg (10 500 až 11700 kcal/kg). Pri porovnávaní s bituminóznym - kvalitným hnedým a čiernym uhlím s výhrevnosťou od 22 MJ po 32 MJ na kg (5600 až 8000 kcal/kg – pozri klasifikácia uhlia) platí približná ekvivalencia

1,5 tony uhlia = 1 tona ropy = 1000 m<sup>3</sup> plynu

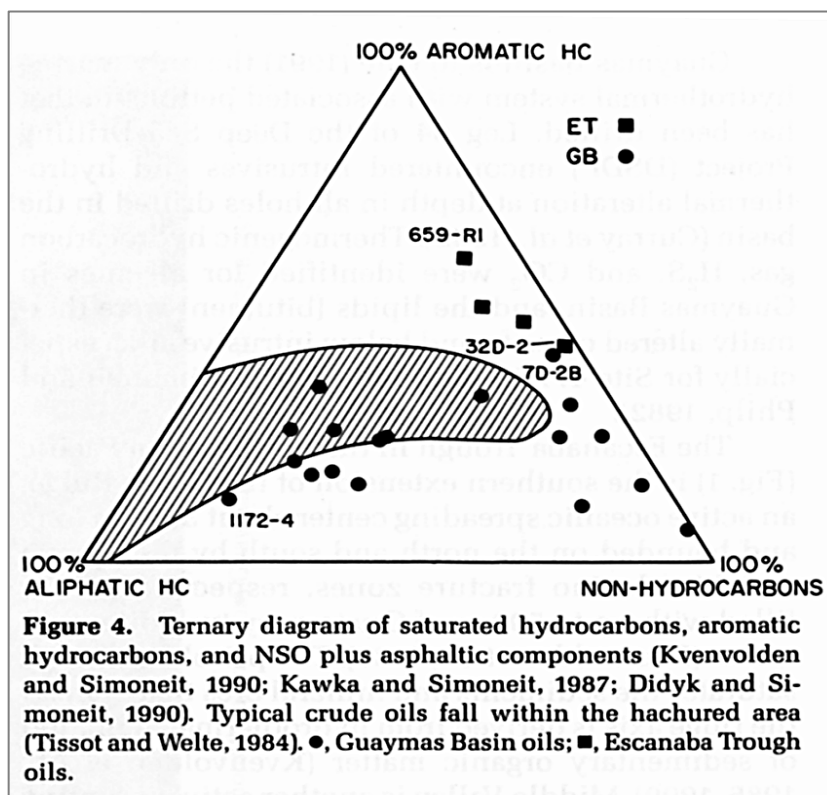
Pri sledovaní vlastností ropy je potrebné zohľadniť geotermálne podmienky a premenu z jednotlivých ropných provincií, ktoré sa viac alebo menej odrazia (zapíšu) ako vplyv prostredia na zloženie ropy a zanechajú osobitné stopy vo vlastnom zložení ropy. Nezrelé ropy sú obvykle ťažké a bohaté na neuhľovodíkové zlúčeniny a asfaltény. Surová ropa, ktorá prešla silnou katagenezou je relatívne bohatá na parafíny v dôsledku poklesu obsahu aromatických a ťažkých produktov. Vo veľkej hĺbke, resp. presnejšie povedané, so vzrastajúcou teplotou sa stávajú ľahšie.

Alterácia a biodegradácia taktiež zanecháva stopy v zložení ropy: zvyšuje sa relatívny podiel komplexných ťažkých polárnych zlúčenín a osobitne živicových látok a asfalténov v dôsledku degradácie alkánov a aromatických zlúčenín, tvoria sa nafténické a asfalticko-aromatické ropy, napr. v tar pieskoch

### 9. 3. Ťažká ropa

Tento termín sa používa na ropu, ktorá sa vyznačuje mernou váhou medzi 0,93 a 1 g/ml alebo 20 až 10 °API, vysokou viskozitou v podpovrchových podmienkach, vyššou ako 10 000 cP. Obsah S je často vysoký, viac ako 5 % a niekedy až 10 %, ako aj obsah kovov (V, Ni), často nad 600 ppm. Pre zloženie uhľovodíkov je charakteristický vysoký podiel uhľovodíkov s C<sub>15</sub> a vyššie a veľmi nízky podiel ľahkých frakcií, ak sú vôbec prítomné. Zastúpenie takejto ropy

je v celkovom objeme pomerne malé. Ťažká ropa môže mať rôzny pôvod. Často je to normálna ropa, ktorá bola degradovaná, vylúhovaná sladkou vodou alebo mikrobiálne degradovaná. Môže patriť do kategórie s osobitne vysokým obsahom ťažkých zložiek, takých ako parafíny a asfaltény, ktoré jej dodávajú vysokú viskozitu.



Obr. 69. Príklad inej klasifikácia ropy v trojuholníkovom diagrame: hodnotia sa aromatické (morské) a alifatické uhl'ovodíky a skupina iných nie uhl'ovodíkových zlúčenín. Prevzaté z práce Robb, 2005).

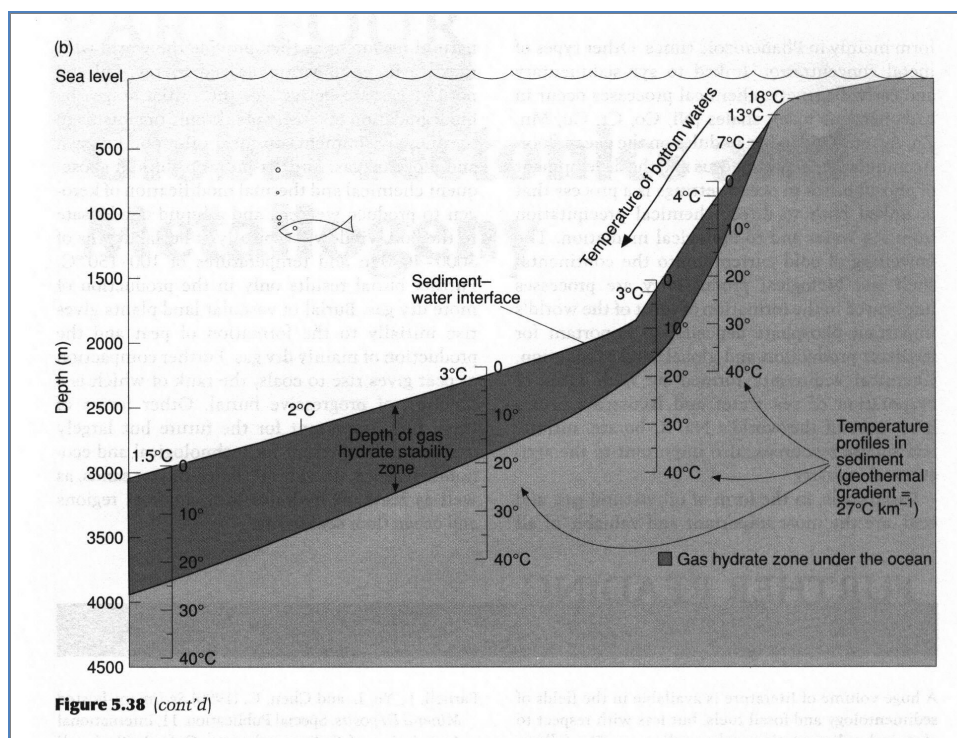
Ropa tohto typu sa špecificky viac spája s karbonátovými zdrojovými horninami. Môže to byť nezrela ropa s nízkym obsahom uhl'ovodíkov a vysokým obsahom polárnych a premenených látok. Ťažká ropa sa nachádza hlavne v Kanade a vo Venezuele, zásoby sa odhadujú na asi 280 až 350 Gt, prevažne sú konzervované v tzv. tar pieskoch.

#### 9.4. Pevné uhl'ovodíky

Sem patria prírodné uhl'ovodíky, ktoré sú relatívne jednoduché, čo sa týka chemického zloženia, také ako hydráty metánu alebo komplexy, často zo skupiny asfalténov a bitúmenov. Nachádzajú sa v sedimentoch a sú často označované ako tar piesky alebo bituminózne bridlice

## 9. 5. Hydráty metánu

Hydráty metánu sú najviac zastúpenou formou hydrátov – unikátnej skupiny chemických látok, v ktorých molekula jednej látky, v tomto prípade vody, tvorí otvorenú pevnú mriežku, do ktorej je bez chemickej väzby vložená iná molekula vhodnej veľkosti, v tomto prípade metánu. Nezvyklá asociácia dvoch molekúl v pevnej substancii bez chemickej väzby vzbudzuje zvedavosť vedcov od prvej prípravy hydrátu chlóru pred skoro dvomi storočiami. Bol to čisto akademický problém, pokiaľ sa v roku 1930 nezistilo, že hydrát sa nachádza v plynovode, cez ktorý bol vedený prírodný plyn. V roku 1960 sa našli hydráty metánu v rezervoári sibírskeho plynu. Pri štúdiu mechanizmu tvorby prírodného hydrátu metánu sa zistilo, že prírodný plyn a voda môžu tvoriť hydráty v rôznom množstve, ak sú vhodné tepelno-tlakové podmienky (obr. 70). V sedimentoch na dne morí a jazier, alebo pod zamrznutými pôdami sú stabilné v teplotnom rozsahu  $-10$  až  $+20$  °C (Collet 2001).



Obr. 70. Podmienky tvorby hydrátu metánu v sedimentoch. Prevzaté z práce Robb (2005)

Zo získaných poznatkov sa predpokladá, že hydráty metánu v oblastiach trvalo zamrznutej zeme sa nachádzajú v hĺbke 130 až 2000 m a v morských šelfoch alebo jazerách sa nachádzajú v hĺbke 100 až 2000 m pod povrchom sedimentov (obr. 70). Odhaduje sa, že plynové hydráty obsahujú viac organického uhlíka ako suma všetkých zásob ropy, uhlia a zemného (uhl'ovodíkového) plynu. Rozsah zásob tohto hydrátového plynu, ktorý nebol donedávna vôbec známy, vedie k serióznym zámerom využívať tento plyn ako energetický zdroj. Pokiaľ sa tento zámer uskutoční, je nevyhnutné pochopiť, akú úlohu zohráva metán v prostredí, najmä vplyv tohto obrovského množstva metánu na globálny uhlíkový cyklus Zeme, na dlhodobé teplotné zmeny a na stabilitu morského dna.



## LITERATÚRA

- ALPERN B., 1980: Petrographie du Kéoregène. In Durand B., (Ed): Keogen. Techniqs. Paris pp. 339
- ALPERN B., LEMOS DE SAUCA, M.J. FLORES D., 1989: A progress report on Alpern Coal Classification, International Journal of Coal geology N.13.
- ALPERN B., LEMOS DE SOUSA M.J, 2002: Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels: coal: definitions, classifications, reserves-resources, and energy potential. International Journal of Coal Geology 50, 3-41.
- ARIKOL M., OZDOGAN S. 1994: Physical properties of coal. In: O. Kural (Ed): Coal: Istanbul Technical University 75-96, 1994.
- ARTHUR M. A., SCHLAGER S. O., JENKYN H. C., 1987: The Cenomanian/Turonian Ocean Anoxic Event II: Paleooceanographic control on organic matter production and preservation. In: J. Brooks, A. J. Fleet (Eds.) Marine Petroleum Source Rocks. Geological Society London, Spec. Publ. 26, 401-420.
- BERNER R. A., 1995: Chemical weathering and its effect on atmospheric CO<sub>2</sub> and climate. In: A. F. White, S. L., Brantley (Eds.): Chemical weathering rates of silicate minerals, Reviews in Mineralogy 31, Mineral. Soc. Amer. 565-583.
- BERNER E. K., BERNER R. A., 1987: The global water cycle: geochemistry and environment, Prentice-hall, Englewood cliffs. N.Y., 1-397.
- BOUŠKA V., 1981: Geochemie uhlí. ACADEMIA, 207 str.
- BRATTON J., 1999: Clathrate eustasy: methane hydrate melting as a mechanism for geologically rapid sea-level fall. Geology 27, 915-918.
- CALVERT S. E., 1987: Oceanographic controls on accumulation of organic matter in marine sediments. In : J. Brooks and A. Fleet (Eds.): Marine Petroleum Source Rocks. Geol. Soc. Spec. Publ. 26, 137-152.
- CALVERT S. E., PEDERSEN T. F., 1996: Sedimentary geochemistry of manganese: implication for the environment of formation of manganiferous black shales. Economic Geology, 91, 36-47.
- CALVERT S. E., BUSTIN R. M., INGALL E. D., 1996: Influence of water column anoxia and sediment supply on the burial and preservation of organic carbon in marine shales. Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 1577-1593.
- CARPENTER A.M., 1988: Coal Classification, A Coal Research, International Energy Agency Research London.
- COLLET T., 1991: Energy resource potential of natural gas hydrate. U. S. Department of Energy under Interagency Agreement No. A12192MC 292 14
- COLLET S., 2001: Natural-gas hydrates: Resource of the twenty-first century. In: M.W. Downey, J. Threet, W. A. Morgan (Eds): Petroleum province of the twenty-first century, AAPG Memoir 74, 85-108.

- DEMAISON G., 1984: The generative basin concept. In: G. Demaison, R. J. Murriss (Eds.): Petroleum Geochemistry and Basinal Evaluation. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Memoir 35, 1-14.
- DEMAISON G., 1991: Anoxia vs. productivity: What control the formation of organic carbon rich sediments and sedimentary rocks: A discussion, Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 75, 499.
- DEMAISON G., MOORE G. T., 1980: Anoxic environment and oil source bed genesis. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 64, 1179-1203.
- DIESSEL C. F. K., 1986: On the correlation between coal facies and depositional environments. 20<sup>th</sup> Newcastle Symposium on "Advances in the Study of Sydney Basin" proceedings. Publication 246, University of Newcastle Australia, 19-22.
- DIESSEL C. F. K., 1992: Coal Bearing Deposition Systems. Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- DENNING J. W., BAROSS J. A., (1993): Early diagenesis of organic matter: Bacterial activity. In: M. H., ENGEL and S. MACKO (EDS.), Organic Geochemistry: Principles and Applications, Plenum Press, NY and London, 119-139.
- DURAND B. 1980: Kerogen– Insoluble organic matter from sedimentary rocks, Editions Technip. Paris.
- DURAND B. , NICAISE G., (1980): Procedures for kerogen isolation. In B. Durand . 1980: Kerogen– Insoluble organic matter from sedimentary rocks, Editions Technip. Paris. p. 35-53.
- DURAN B., ESPITALIÉ, J., 1976: Geochemical studies on the organic matter from Douala Basin (Cameroon) II: Evolution of kerogen. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 801-808.
- DOPITA M., HAVLENA V., PEŠEK J., 1985: Ložiska fosilných paliv. SNTL, ALFA, Praha
- DVOŘÁK, P., 1990: Ložiská kaustobiolitov. Uhelná petrografia – praktika, Vysoká škola báňská, Ostrava. 163 s.
- ENGEL M. H., MACKO S. (EDS.), 1993: Organic Geochemistry: Principles and Applications, Plenum Press, NY and London, 861 s.
- ESPITALIÉ, J., MARQUIS F., BARSONY, I. 1984: Geochemical logging: In: K.J. Voorhees (Ed). : Analytical Pyrolysis. Butterworths, Boston.
- ESPITALIÉ J. LaPorte J. L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J., Boutefeu, 1977: Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur degré d'évolution. Rev. Inst. Fr. Pet. 32, 23-42.
- ESPITALIÉ, J., DEROO, G., AND MARQUIS, F., 1986, La pyrolyse Rock Eval et ses applications, Press, New York and London Reme de l' Institut Francais du petrole 41, 72-89. In: M.H. Engel and S.A. Macko (Eds.), 1993, Organic Geochemistry, Principles and Applications, Plenum Press, New York and London
- HAN Z. W., KRUGE M. A., CRELLING J. C., BENSLEY D.F., 1999: Classification of torbinite and cannel coal: Inside from petrographic analyses of density fraction. International Journal of Coal Geology, 38, 181-202.
- HEDGES, J. I., KEIL, R. G. 1995: Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. Mar. Chem. 49, 81-115.

- HELGESON H. C., KNOX A., OWENS C. E., SHOCK E. L., 1993: Petroleum, oil field water, and authigenic mineral assemblages: are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3295-3339.
- HENRICHS S. M., REEBURGH W. S., 1987: Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter. Rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1-15.
- HOLLAND H. D., 1978: *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*. Willey, New York, 351.
- HUNT J.M., 1979: *Petroleum Geochemistry and Geology*, W.H. Freeman and Co., San Francisco.
- GMUR D., KWIECINSKA B. K., 2002: Facies analysis of coal seams from the Cracow Sandstone seams of Upper Silesia Coal Basin, Poland. *International Journal of Coal Geology* 52, 29-44.
- CHESTER R., 2003: *Marine Geochemistry*. Blackwell Publishing. 506.
- CHLUPAČ I. a KOL. , 2002: *Geologická minulost České republiky*. Academia 436.
- ICCP, 1971 : *International Handbook of the Coal Petrography*, Supplement to the 2-th ed. International Committee for the Coal Petrology, Centre National de la Recherche, Scientifique Academy of Sciences of USSR, Paris, Moscow.
- JENKYNS H. C., 1980: Cretaceous anoxic events: from continents to ocean. *J. Geol. Soc. London*, 137, 171-188.
- JENKYNS H. C., 1991: Impact of Cretaceous sea level rise and anoxic events on the Mesozoic carbonate platform of Yugoslavia. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 75, 1007-1017.
- JUSSINO A., SCHOBERT H. H., 2006: The use of sulfur to extract hydrogen from coal, *International Journal of Coal Geology*, 65, 223-234.
- KARAYIGIT A. I. A, KOKSOY M., 1994: *Origin of Coal. Classification of Coals* In: O. Kural (Ed): *Coal Technical Istanbul University*, 29-58.
- KEITH M. L., WEBER J. N. 1964: Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestone's and fossils. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28, 1787-1816.
- KENNETT J. P., STOTT L. D., 1991: Abrupt deep sea warming, paleoceanographic changes and benthic extinction at the end of the Paleocene. *Nature* 353, 319-322.
- KOLCON I., SACHSENHOFER R. F., 1999: Petrography, palynology and depositional environments of the early Miocene Oberdorf lignite seam (Styrian Basin, Austria). *International Journal of Coal Geology*. 41, 275-308.
- KORKMAZ S., 1994: *Coal Occurrence in ancient sedimentary environments*. In: O. Kural (Ed): *Coal: Technical Istanbul University*, 17-27
- KULKE E., (ED.) 1994: *Regional petroleum geology of the world*. Gebruder Borstuttgart Verlagesbuchhandlung D-70176, Stuttgart.
- KUMP L.R., 1991: Interpreting carbon-isotope excursion: Strangelove oceans. *Geology* 19, 299-302.
- KURAL O., (ED.), 1994: *Coal Resources, Properties, Utilization, Pollution*, Technical University Istanbul, 560.

- KVENVOLEN K. A. Gas hydrates as a potential energy resource – a review of their methane content. In: D. Howell (Ed). The future of energy gases: U.S. Geological Survey professional paper 1570, 555-561.
- LINTNEROVÁ O., 2001: Využitie stabilných izotopov C v analýze karbonátových hornín. PRIF UK, Bratislava, habilitačná práca, 60.
- LINTNEROVÁ O. 2005 : Kautobiolity In: Rojkovič I., Lintnerová O., Uhlík P., Kraus I., Nerastné suroviny. Komenského Univerzita, Bratislava, 139-175.
- LOTTE A. L., ZIEGLER A. M., 1994: World peat occurrence and seasonality of climate and vegetation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 106, 23-37.
- MACKENZIE F. T., MORSE J. W., 1992: Sedimentary carbonates through Phanerozoic time, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3281-3295.
- MAYER L.M., 1994: Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*. 58, 1271-1284
- MCCABE P. J. 1991: Tectonic control and coal accumulation: *Bulletin de la Société Géologique de la France.*, 162, 277-282.
- MILKOV A. V. SASSEN R., 2003 : Estimate of gas hydrate resource, northwestern Gulf of Mexico continental slope. *Marine Geology* 179, 71-83
- MORROW J. R., SCHINDLER E., WALLISER O., 1995: Phanerozoic development of selected global environmental factors. In: O.H Walliser. (Ed): *Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic*. Springer, 53-61
- ORR, W. L., 1986: Kerogen/asphaltene/sulfur relationship in sulfur-rich Monterey oils. *Org. Geochemistry* 10, 499-516.
- PARRISH J. T., CURTIS R. L. 1982: Atmospheric circulation upwelling and organic rich rocks in the Mesozoic and Cenozoic areas. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 40, 31-66.
- PARRISH J. T., 1993: Climate of the supercontinent Pangea. *J. Geol.* 101, 215-233
- PEDERSEN T. F., CALVERT S.E. 1990: Anoxia vs. productivity: What controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks, *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 74, 454-466.
- PEDERSEN T. F. 1995: Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis a comment. *Mar. Chem.* 49, 209-214.
- PERRODON A., 1983: Dynamics of oil and gas accumulations, *Hydrocarbons. Bulletin des Centres de Recherches Exploration Production, Elf Aquitaine Memoir*, 5, 53-78.
- PEŠEK J. ET. AL., 1998: Paleogeographic atlas. Late Paleozoic and Triassic Formations, *Czech Geol. Surv. Praha*.
- PETRÍK F., ŠIMEČKA M., 1988: The Handlová coal deposit seams: tectonic development and qualitative properties, : In J.Pešek and J. Vozár (Eds.): *Coal bearing formations of Czechoslovakia. Konferencie-symposiá-semináre: GUDŠ* , Bratislava, 371-381.
- RAILSBACK B. L., 1995: Controls on long-term global rates of coal deposition, and the link between eustasy and global geochemistry. In: B.I. Haq (Ed): *Sequence Stratigraphy and Depositional Response to Eustatic Tectonic and Climatic Forcing*. Kluwer Academic Publ. Dordrecht, Boston, London, 137-156.

- ROBB L., 2005, Introduction to ore forming processes. Fossil Fuel – oil/ gas formation and coalification. Blackwell, 287-308.
- RONOV A. B., 1982: The Earth's sedimentary shell: quantitative patterns of its structure, composition, and evolution. *International Geology Review*, 24, 1313-1388. (Reprint by American Geological Institute, Reprint Series V, 1983).
- SALTZMAN M. R., RIPPERDA R. L., BRASIER M. D., LOHMANN K. C., ROBINSON R. A., CHANG W. T., PENG S., ERGALIEV E. K., RUNNEGAR B., 2000: A global carbon isotope excursion (SPICE) during the Late Cambrian: relation to trilobite extinction, organic matter burial and sea level. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 162, 211-223.
- SASVÁRI T., BLIŠŤANOVÁ M., 2007: Možnosti získavania energetického plynu z uhoľných ložísk. STU Košice, 168.
- SENFLE T., LANDIS C. R., MCLAUGHLIN R., 1993: Organic petrographic approach to kerogen characterization In: M. H Engel and S. A Macko (Eds.): *Organic geochemistry Principles and Applications*, Plenum Press, NY and London, Chap.15, 355-374.
- SCHÄFER-NETH C., 1998: Changes in the seawater salinity - oxygen isotope relation between last glacial and present: sediment core data and OGCM modeling, *Paleoclimates* 2, 101-131.
- SCHLÜNZ B., SCHNEIDER R. R., 2000: Transport of terrestrial organic carbon to the oceans by rivers: re-estimating flux and burial rates. *Int. Earth Sciences* 88, 599-606, Springer.
- SCOTT A. C., 2002: Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead, *International Journal of Coal Geology* 50, 119-134.
- SLÁVIK J. A KOL. 1967: Nerastné suroviny Slovenska. Aktuality geologického prúskumu, ÚÚG, Praha, 509 s.
- STAINFOR J.G. AND REINDERS J.E.A, 1990: Primary migration of hydrocarbons by diffusion through organic matter networks, and its effect on oil and gas generation. *Organic Geochemistry* 16, 61-74.
- SRAVANAN M. R., MCWILLIAMS J. C., 1995: Multiple equilibrium natural variability and climate transition in the idealized ocean-atmosphere model, *Journal of Climate* 8, 2296-2323.
- STIEGEL G.J., RAMEZAN M., 2006: Hydrogen from coal gasification: an economical pathway to a sustainable energy future. *International Journal of Coal Geology* 65, 173-190.
- SUMMONS R. E., 1993: Biochemical cycles: A review of fundamental aspects of organic matter formation: preservation and composition. In : M. H. ENGEL and S. MACKO (EDS.), *Organic Geochemistry: Principles and Applications*, Plenum Press, NY and London, 3-17.
- SVOBODA J. V., BENEŠ K., 1955: Petrografie uhlí. ČSAV Praha 260 s. 1955
- TISSOT B. P., WELTE D. H., 1978, (1984, 1988): *Petroleum formation and occurrence*, Springer-Verlag-Berlin, Heidelberg, New York, 538s.
- TOPRAK S., 1994: Coal Petrography. In: O. Kural (Ed.): *Coal*: Istanbul Technical University 59-74.
- ULMISHEK G. F., 2000: Petroleum Geology and Resources of Middle Caspian Basin, Former Soviet Union, US GSB 2201A, U.S. Geological Survey World Energy Assessment Team.

- ULMISHEK G. F. A., KLEMME H. D., 1990: Depositional control, distribution and effectiveness of words petroleum source rocks, U.S. Geol. Surv. Bull. 1931, 1-59.
- UN-ECE, 1998: International Classification of Seam Coals, Economic Commission for Europe, Committee on Sustainable Energy, Geneva 41 pp. Document ENERGY/1998/19.
- VAIL P. R., MITCHUM R. M., THOMPSON S., 1977: Seismic stratigraphy and global changes of sea-level, part. 4. Global cycles of relative changes of sea-level, Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem., 26, 83-97.
- VAN CAPPELLEN P., CANFIELD D. E., 1993: Comment on „Lack of evidence for enhanced preservation of sedimentary organic matter in the oxygen minimum of the Gulf of California by Calvert S. E., Bustin R. M. and Pedersen T. F. Geology 21, 570-571.
- VAN KREVELEN D. W. 1993: Coal Typology – Physics – Chemistry – Constitution, 3-th edition, Elsevier, Amsterdam, 979.
- VASOLENCELOS L. S., 1999: The petrographic composition of World coals. Statistic results obtained from a literature survey with reference to coal type (macerals composition). International Journal of Coal Geology, 40, 27-58.
- VERVEIJ J.M., 1993: Hydrocarbon migration systems analysis Elsevier, 1-276
- WAKEHAM S. G., LEE C., 1993: Production, transport and alteration of particulate organic matter in marine water column. Chap.6. In: M.H. Engel and S. A Macko (Eds.): Organic geochemistry, Principles and Applications, Plenum Press, NY and London, 145-169.
- WARD C. R., 1984: Coal geology and coal technology, Blackweel Scientific Publication, London.
- WARD C. R., 2002: Analysis and significance of mineral in coal seams. International Journal of Coal Geology 50, 135-168.
- WHELAND J. K., THOMPSON-RIZER C. L., 1993: Chemical methods for assessing kerogen and protokerogen types and maturity. In: Engel M.H. and Macko S. A (Eds.): Organic geochemistry, Chap. 14, 289-346.
- WHITE D., 1908: Some problems of the formation of coal, Economic Geology, V. 3.
- WILKINS R. W. T., GEORGE S., 2002: Coal as a source for oil: A review, International Journal of Coal Geology, 50, 317-361.