

Jadwiga Martyna NOWAK

## Porfiry w ocenie genetycznego pokrewieństwa rop naftowych z obszaru syneklizy perybałtyckiej

Związki porfiryne występujące w ropach naftowych oraz w rozproszonej substancji bitumicznej skał należą do śladowych połączeń heterogenicznych, które odgrywają istotną rolę w problematyce genezy ropy naftowej. Połączenia te mają również znaczenie w ustalaniu genetycznego pokrewieństwa rop i bituminów oraz pomocne są w rozwiązywaniu problemów migracyjnych.

Jako składniki substancji organicznej skał związki porfiryne stanowią także jeden z czułych wskaźników przy ustalaniu warunków środowiskowych, syn- i epigenetyczności substancji bitumicznej oraz macierzystości skał. Badania dotyczące występowania związków porfirynowych mogą być wreszcie pomocne w ocenie dojrzałości substancji bitumicznej do opuszczenia skały (P. J. Diemienkowa, L. N. Zacharienkowa, L. N. Biełan, 1971a).

Związki porfiryne rop naftowych i bituminów uznane zostały za pochodne biokatalizatorów porfirynej struktury głównie chlorofilu i hemoglobiny wchodzących w skład organizmów roślinnych i zwierzęcych. Źródłem ich jest deponowany w osadach szczątkowy materiał roślinny i zwierzęcy.

Obecność wspólnych form porfiryn w ropach naftowych i organicznej substancji skał jest istotnym argumentem świadczącym o genetycznym związku ropy naftowej z tą substancją, co stanowi podstawową tezę teorii organicznego pochodzenia ropy. Wspólny rodzaj związków porfirynowych identyfikowany w ropach i bituminach skał daje zarazem obraz kolejnych etapów przeobrażania wyjściowej materii organicznej, w którym substancja bitumiczna na różnych poziomach zmetamorfizowania stanowi ogólnie pośrednie.

W ropach naftowych oraz w substancji bitumicznej skał porfiryne mają z reguły postać zdekarboksylowaną i występują w formie kompleksów niklowych i wanadylowych. Połączenia z innymi metalami zdarzają się bardzo rzadko. Związki porfiryne koncentrują się głównie w substancjach żywiczno-asfaltenowych i mają z nimi wspólną więź genetyczną.

Koncentracja związków porfirynowych w bituminach i ropach naftowych może być bardzo różna i stanowi cechę charakterystyczną dla danej

substancji. Z reguły wzbogacone porfirynami są ropy ciężkie, smoliste, o znacznej zawartości połączeń siarkowych, przy czym w tego typu ropach obserwuje się przede wszystkim podwyższoną koncentrację porfiryn wanadylowych. Współzależność występowania siarki i porfiryn wanadylowych ma naturę paragenetyczną, przy czym autogeniczne nagromadzenie tych połączeń zachodzi w fazie diagenetycznych przeobrażeń substancji organicznej (P. J. Diemienkova, L. N. Zacharienkova, 1969a, 1969b, 1971b).

Ropy lekkie charakteryzuje zazwyczaj znacznie niższa koncentracja kompleksów metaloporfirynowych względnie całkowita nieobecność tych połączeń. Ropy wysoko asfaltenowe, o podwyższonej koncentracji związków porfirynowych, pochodzą zazwyczaj ze zbiorników geologicznie młodszych, ropy parafinowe o niskiej zawartości porfiryn należą natomiast do formacji starszych.

O aktualnie obserwowanym nagromadzeniu związków porfirynowych w ropie decyduje szereg czynników, z których istotne znaczenie ma zarówno rodzaj wyjściowego materiału organicznego, jak i paleogeografia i fizyczno-chemiczne warunki basenu sedymentacyjnego, w jakich materiał ten gromadził się i ulegał przeobrażaniu.

Zachowanie redukcyjnego charakteru środowiska sedymentacji oraz utrzymanie w osadach warunków redukcyjnych w późniejszych okresach ich lityfikacji jest korzystne dla przemian substancji organicznej w kierunku ropy naftowej i zabezpiecza również zachowanie związków porfirynowych. Zmiany geochemicznych warunków środowiska w kierunku utleniającym przeciwdziałają procesom tworzenia się ropy i wpływają destrukcyjnie na związki porfirynowe. Jeżeli zmiany te mają charakter przejściowy, substancja organiczna może zachować warunki dla przemian w kierunku ropy naftowej. Rezultatem tych zmian będzie natomiast nieobecność lub też obniżona koncentracja związków porfirynowych w bituminach i ropie naftowej, końcowych produktach przeobrażeń wyjściowego materiału organicznego.

Charakterystyka porfirynowa rop i bituminów, zależna od warunków geochemicznych basenu sedymentacyjnego, charakteru biomasy oraz warunków jej przeobrażania, spełniać więc może pozytywną rolę w ocenie genetycznego pokrewieństwa rop naftowych, jak również labilnych bituminów skał.

Należy podkreślić, że dla zagadnień genetycznego pokrewieństwa rop z bituminami określonych serii skalnych istotne znaczenie ma nie tylko rodzaj i koncentracja związków porfirynowych, lecz również ich rozłożenie w poszczególnych składnikach grupowych porównywanych substancji. Wynika to z wpływu, jaki na ogólną zawartość związków porfirynowych w ropie i bituminach wywierają procesy migracyjne. Zarówno pierwotna migracja labilnych bituminów z pelitowych skał macierzystych do kolektorów, jak i migracja ropy naftowej przebiegają z reguły z częściową stratą składników asfaltenowych, co pociąga za sobą zużycie ropy w połączenia siarkowe, metaloorganiczne oraz inne związki heterogeniczne, które zasocjowane z cięższymi frakcjami mogą być adsorbowane przez środowisko skalne. Migracja bituminów jest przyjmowana w tym ujęciu jako naturalny proces chromatograficzny (G. W. Hodgson, B. L. Baker, 1959; R. R. Thompson, 1961; U. Colombo, G. Sironi, 1961,

U. Colombo, E. Denti, G. Sironi, 1963). Wpływ tego procesu na zawartość związków porfiryrynowych w ropie jest jednak nadal dyskusyjny i należy zachować dużą ostrożność w wyciąganiu wniosków migracyjnych na podstawie zróżnicowania w koncentracji tych połączeń.

W świetle nowych teorii zjawiska migracji przebiegają z aktywnym udziałem porfiryry oraz pokrewnych im chloryn, które w postaci połączeń kwaśnych jako związki polarne spełniają rolę katalizatorów rozpuszczania węglowodorów i umożliwiają pierwotną ich migrację w systemie wodnym. Procesy dekarboksylacji porfiryry, jakie mogą występować w fazie migracji mikroropy, są odpowiedzialne za wydzielenie węglowodorów ropy z migrującego systemu wodnego (G. W. Hodgson, N. Ushijima, K. Taguchi, I. Shimada, 1963; E. G. Baker, 1959).

Badania nad występowaniem związków porfiryrynowych w osadach mają również znaczenie przy ustalaniu macierzystości skał (J. M. Nowak, 1971). Ocena macierzystości badanych utworów oraz genetyczne pokrewieństwo bituminów labilnych, istotne dla ustalenia przebiegu procesów migracji, stanowiąc mogą pomoc w określaniu położenia skał kolektor-skich, przyczyniając się tym samym do możliwości wykrycia złóż ropy naftowej. Z drugiej strony ustalenie dla badanej ropy położenia jej skał macierzystych rozwiązuje istotny problem genetyczny, jakim jest wiek ropy naftowej.

Należy podkreślić, że prawidłowa interpretacja geochemiczna wpływająca z badań nad występowaniem związków porfiryrynowych musi opierać się na konfrontacji tych badań z zespołem podstawowych badań geochemicznych prowadzonych w aspekcie poszukiwania ropy naftowej. Jest to szczególnie ważne dla profilowych badań rozproszonej substancji bitumicznej skał, gdzie związki porfiryrynowe obok roli wskaźnika genetycznego pokrewieństwa bituminów mają znaczenie przy ustalaniu macierzystości skał, a także syn- i epigenetyczności substancji bitumicznej.

W przypadku badania rop naftowych omawiana problematyka wiąże się w zasadzie z zagadnieniem ich genetycznego pokrewieństwa. Ustalenie dla wydzielonego obszaru pokrewieństwa względnie odrębności odnotowanych na nim objawów ropy naftowej pozwala poznać kierunki i zasięg migracji ropy naftowej, co ma istotne znaczenie dla geologicznych rozważań dotyczących prognozowania położenia nowych pokładów.

Wykorzystywana dla korelacji genetycznej charakterystyka porfiryrynowa rop nie jest wskaźnikiem absolutnym i musi być rozpatrywana w konfrontacji z zespołem podstawowych badań geochemicznych. Do istotnych danych korelacyjnych należy: 1) ciężar właściwy, 2) skład grupowy badanej ropy, 3) ogólny charakter chemiczny (zróżnicowanie pod kątem zawartości węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych), 4) zawartość siarki i azotu, oraz 5) koncentracja pierwiastków śladowych niklu i wanadu.

Jest rzeczą oczywistą, że tylko szeroki wachlarz korelacyjny daje możliwość jednoznacznej interpretacji geochemicznej, dostarczając tym samym wiarygodnych informacji dla geologicznego wnioskowania.

W rozważaniach nad genetycznym pokrewieństwem rop naftowych należy uwzględnić zmiany ewolucyjne, jakim podlegają ropy po akumulacji w skałach zbiornikowych. Zmiany te, zachodzące pod wpływem działania wysokich ciśnień oraz czynników termokatalitycznych, są wy-

nikiem procesów cząstkowej degradacji i kondensacji. Zostało ogólnie przyjęte, że ewolucyjny metamorfizm rop jest funkcją czasu, a kierunek przemian prowadzi od ciężkich rop asfaltenowych do lekkich rop parafinowych (A. F. Dobriański, 1961; D. C. Barton, 1934; J. G. Mc Nab, P. V. Smith, R. L. Betts, 1952; A. A. Kartsev, 1964). W wielu regionach naftowych świata obserwowana jest też ogólna prawidłowość, że głębsze i starsze zbiorniki mieszczą z zasady lżejsze i bardziej parafinowe ropy aniżeli zbiorniki młodsze i szelfowe (D. C. Barton, 1934).

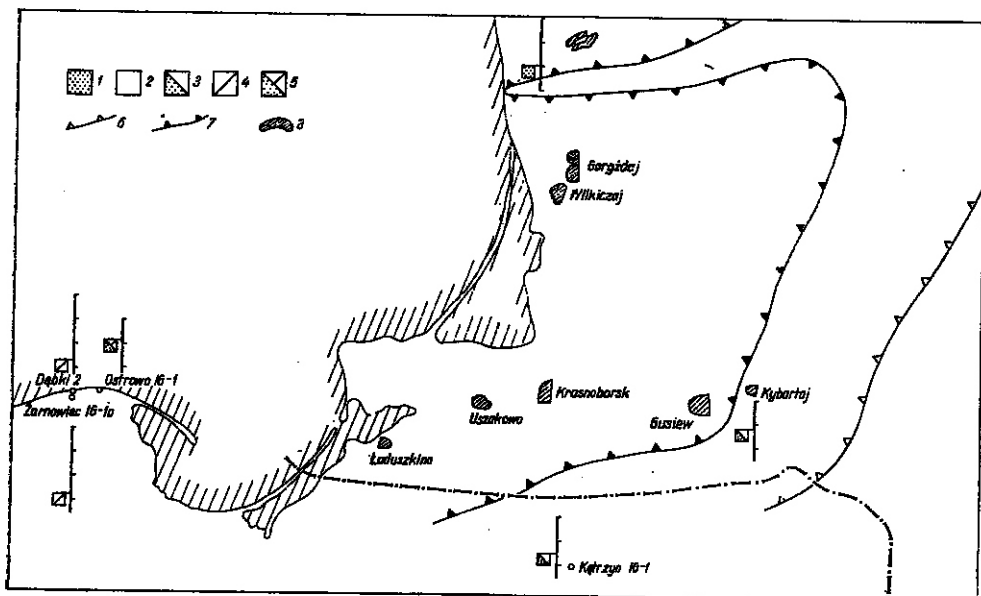


Fig. 1. Lokalizacja otworów wiertniczych na obszarze syneklizy perybaltyckiej oraz charakterystyka porfiryńowa rop naftowych

Location of bore holes within the Peribaltic Syncline and porphyry characteristics of crude oils

1 — wanadyłowe kompleksy porfiryńowe; 2 — niklowe kompleksy porfiryńowe; 3 — niklowe i wanadyłowe kompleksy porfiryńowe; 4 — niklowe kompleksy porfiryńowe o zróżnicowanym składzie chemicznym; 5 — niklowe i wanadyłowe kompleksy porfiryńowe ze zróżnicowanym charakterem kompleksów niklowych; 6 — granica syneklizy perybaltyckiej; 7 — granica obniżen w kompleksie bajkałsko-kaledoniskim wg mapy opracowanej w VNIGRI; 8 — złoża ropy naftowej

1 — vanadylc porphyry complexes; 2 — nickel porphyry complexes; 3 — nickel and vanadylc porphyry complexes; 4 — nickel porphyry complexes having differentiated chemical composition; 5 — nickel and vanadylc porphyry complexes with differentiated nature of nickel complexes; 6 — boundary of the Peribaltic Syncline; 7 — boundary of depressions within the Baikalsk-Caledonian complex, according to a map worked out at the VNIGRI; 8 — crude oil deposits

W procesie ewolucji ropy będzie zachodzić zubożenie jej w składniki heterogeniczne, przy czym zmiany te mogą również obejmować związki porfiryńowe. G. W. Hodgson, Brian Hitchon i in. (1968) zwracają uwagę na spadek zawartości Ni-porfiryń, jaki obserwuje się przy wzrastającym wieku skał. Zjawisko to zdaniem tych autorów jest nie tyle wykładnikiem absolutnego wieku skał, co stopnia ich diagenety, lityfikacji i metamorfizmu.

Charakter ropy określa jednak nie tylko stopień jej ewolucji, w znacznej mierze zależy on od środowiska sedymentacji wyjściowego dla ropy materiału organicznego. J. M. Hunt (1953) wypowiada nawet pogląd, że większy wpływ na charakter ropy ma źródłowy materiał organiczny oraz geochemiczne warunki środowiska depozycji aniżeli ewolucja ropy po jej akumulacji.

Pierwotny proces ewolucji ropy może być ponadto maskowany przez wtórne reakcje utlenienia zachodzące pod wpływem wód strefy hiperegicznej, a także w wyniku wzbogacenia złoża w siarkę (A. A. Kartsev, 1964; M. Louis, 1956; M. Louis, F. Bienner, 1953, 1959). Prowadzą one do powstania produktu cięższego i bardziej cyklicznego niż ten, jakiego należałoby oczekiwać w nieobecności omawianych procesów destrukcyjnych. Wtórne utlenienie ropy pociąga za sobą rozłożenie związków porfiryrynowych, co sugeruje możliwość rozróżniania, w oparciu o charakterystykę porfiryrynową, rop „młodych” od wtórnie przeobrażonych.

Badania nad występowaniem związków porfiryrynowych w ropach naftowych obszaru syneklizy perybałtyckiej, prowadzone głównie pod kątem oceny genetycznego ich pokrewieństwa, obok rop naftowych pochodzących z terytorium Polski objęły również ropy reprezentujące litewską część syneklizy. Na terenie Polski zbadane zostały ropy z otworów wiertniczych: Kętrzyn IG-1, Ostrowo IG-1, Żarnowiec IG-1a oraz Dębki-2. Ropy naftowe z obszaru syneklizy należącego do Litewskiej SRR pochodzą ze złoża Gargzdaj oraz z rejonu Kybartaj.

Przejawy ropy naftowej odnotowane w polskiej części syneklizy nie mają znaczenia przemysłowego. Ropy te z wyjątkiem rop z otworów Żarnowiec IG-1a oraz Dębki-2, odwierconych na jednej strukturze, pochodzą z różnych poziomów stratygraficznych i związane są z seriami osadów o odmiennym wykształceniu litologicznym.

W profilu wiercenia Kętrzyn IG-1 poziomem roponośnym są przyspągowe warstwy syluru. Ropa występuje tu w osadach wapienia gruzłowego na głębokości 1520—1530 m. W otworze wiertniczym Ostrowo IG-1 ropa naftowa występuje w utworach cechsztynu, które leżą bezpośrednio na osadach syluru. Roponośny jest wapień cechsztyński Z1 napotkany na głębokości 862—864 m.

Ropy naftowe z obszaru litewskiej części syneklizy perybałtyckiej związane są z utworami kambru i ordowiku. Wieku kambryjskiego są piaskowce roponośne złoża Gargzdaj, wieku ordowickiego jest natomiast seria roponośna w rejonie Kybartaj (1201,5—1267,0 m).

Ropy litewskie oraz ropa z otworu wiertniczego Kętrzyn reprezentują centralną oraz wschodnią część syneklizy perybałtyckiej, natomiast ropy udostępnione wierceniami Ostrowo, Żarnowiec i Dębki pochodzą z północno-zachodniej części obrzeżenia syneklizy, z obszaru wyniesienia Łeby.

Identyfikacja oraz ocena ilościowa zawartości związków porfiryrynowych w badanych ropach przeprowadzone zostały metodą spektrofotometryczną w oparciu o analizę widm absorpcyjnych w zakresie bliskiego UV (350—450 m $\mu$ ).

Dla VO-kompleksów porfiryrynowych wykorzystywano pasmo absorpcyjne przy długości fali  $\sim$  410 m $\mu$ ; dla Ni-kompleksów absorpcję w paśmie  $\approx$  390 m $\mu$ . Dokładne położenie maksimów absorpcji obydwu kompleksów zależy nie tylko od rodzaju skompleksowanego metalu, lecz również

Zestawienie wyników oznaczania związków porfiryńowych w ropach naftowych z obszaru syneklizy perybaltyckiej

Otwór wiertniczy	Stratygrafia i głębokość w m	Litologia	Położenie max. absorpcji m $\mu$		Zawartość związków porfiryńowych mg/100 g ropy		VO-p Ni-p
			Ni-p	VO-p	Ni-p	VO-p	
Kętrzyn IG-1	ordowik-sylur 1520—1530	wapienie gruzłowe	396	408	1,65	0,90	0,54
Ostrowo IG-1	cechsztyń 862—864	wapienie	396	406	1,10	0,77	0,37
			386		2,06 0,96		
Żarnowiec IG-1a	kambr 2773—2778	piaskowiec	396	—	2,64	nie wykryto	—
			386		4,98 2,34		
Dębki-2	kambr 2702—2713	piaskowiec	396	—	1,79	nie wykryto	—
			386		3,44 1,65		
Gargzdaj	kambr 1969—1975	—	—	404	nie wykryto	0,76	—
Kybartaj	ordowik 1201,5—1267	—	396	408	1,86	0,85	0,46

od rodzaju peryferyjnych podstawników, jakie towarzyszą zasadniczej strukturze porfiryń. W przypadku badanych rop notuje się pewne różnice w położeniu pasm absorpcyjnych identyfikowanych związków porfiryńowych, co stanowi dodatkowy wskaźnik dla ustaleń genetycznych.

Wyniki badań uzyskane dla rop naftowych z obszaru syneklizy perybaltyckiej przedstawione zostały w tabeli 1. Obok koncentracji identyfikowanych kompleksów porfiryńowych podano odnotowane położenia charakterystycznych maksimów absorpcji tych połączeń.

Ogólny charakter chemiczny omawianych rop jest zbliżony, co ujawnia ich spektrofotometryczna charakterystyka w zakresie IR. Należą one bądź to do wysoko zmetamorfizowanych, lekkich rop parafinowych, bądź też parafinowo-naftenowych. Na podstawie zawartości siarki ropy z otworów Kętrzyn oraz Żarnowiec zaliczają się do rop niskosiarkowych. Najprawdopodobniej pozostałe ropy należą również do tego samego typu rop.

Rozpatrywane ropy naftowe związane z utworami paleozoiku jako ropy stare osiągnęły wysoki stopień ewolucji, co znajduje wyraz we wspomnianym parafinowym ich charakterze. Odpowiadający wiekowi rop wysoki poziom metamorfizmu, a także zachowanie w ich składzie połączeń metaloporfiryńowych wskazuje na nieobecność, na przestrzeni całej historii ropy, wtórnych procesów destrukcyjnych, które zmieniając charakter ropy naftowej mogłyby jednocześnie spowodować zniszczenie związków porfiryńowych.

Zakładając, że naturalny proces ewolucji, jakiemu podlegały ropy, wywarł przypuszczalnie podobny wpływ na koncentrację związków porfiryrynowych, można przyjąć, że charakterystyka porfiryrynowa badanych rop określona została przede wszystkim rodzajem wyjściowego materiału organicznego, geochemicznymi warunkami środowiska sedymentacji, a także warunkami panującymi w osadach w okresie zmian związanych z ich lityfikacją. Tak więc związki porfiryrynowe mogą w omawianym przypadku spełniać rolę wskaźnika genetycznego i pozwalają przeprowadzić korelację rop pod kątem wzajemnego ich pokrewieństwa, co ma duże znaczenie dla prognostycznych rozważań geologicznych.

Analiza charakterystyki porfiryrynowej rop naftowych z obszaru syneklizy perybałtyckiej wykazuje wyraźnie zaznaczającą się odrębność trzech typów rop. Zbliżone zróżnicowanie w charakterze i koncentracji związków porfiryrynowych łączy ropy z otworów wiertniczych Kętrzyn IG-1, Kybartaj i Ostrowo IG-1. Uzasadnione duże podobieństwo notuje się również dla rop z utworów kambru wierceń Żarnowiec IG-1a i Dębki-2 usytuowanych na jednej strukturze. Ropa naftowa z kambryjskiego złoża Gargzdaj wykazuje natomiast odrębną charakterystykę porfiryrynową i reprezentuje trzeci typ rop, który występuje głównie w utworach kambru centralnej i północno-wschodniej części syneklizy perybałtyckiej, należącej do terytorium Litewskiej SRR.

Zaliczone do jednej grupy ropy naftowe z otworów wiertniczych Kętrzyn IG-1, Kybartaj i Ostrowo IG-1 charakteryzuje zbliżona zawartość zarówno wanadylowych, jak i niklowych kompleksów porfiryrynowych, przy czym wzajemny stosunek kompleksów —VO do kompleksów —Ni jest również zbliżony i we wszystkich przypadkach nie przekracza jedności. Szczególnie duże podobieństwo w charakterze i koncentracji związków porfiryrynowych ujawnia ropa z kontaktowych warstw syluru i ordowiku wiercenia Kętrzyn IG-1 oraz ropa występująca w utworach ordowiku w rejonie Kybartaj. Zbieżność charakterystyki porfiryrynowej w powiązaniu z ogólnym pokrewieństwem chemicznym omawianych rop wskazuje na ich genetyczną więź i pozwala łączyć pochodzenie obydwu rop z tymi samymi skałami macierzystymi.

W odniesieniu do ropy naftowej z otworu wiertniczego Ostrowo IG-1 jej charakterystyka porfiryrynowa, obok ogólnych cech podobieństwa do rozpatrywanych rop z otworów Kętrzyn i Kybartaj, wykazuje również pewną odrębność. Ujawnia się to w zróżnicowanym charakterze kompleksów niklowych i wanadylowych, wchodzących w skład porównywanych rop. W przypadku ropy z otworu wiertniczego Ostrowo IG-1, obok kompleksów niklowych wyróżniających się maksimum absorpcji przy 396 m $\mu$ , występuje drugi rodzaj kompleksów niklowych, któremu odpowiada pasmo absorpcyjne przy 386 m $\mu$ . Dla ropy naftowej z otworu Kętrzyn IG-1 oraz ropy pochodzącej z rejonu Kybartaj notuje się natomiast obecność jednego typu porfiryryny —Ni o maksimum absorpcji przy 396 m $\mu$ . W charakterze kompleksów wanadylowych występują również pewne różnice, co znajduje swój wyraz w nieznacznym przesunięciu maksimów absorpcji tych połączeń.

Przedstawiona charakterystyka porfiryrynowa porównywanych rop, w powiązaniu z dużą analogią w ogólnym ich charakterze chemicznym, wskazuje na to, że ropy o identycznej koncentracji i charakterze związków

porfiryńowych z otworów Kętrzyn i Kybartaj są jednowiekowe i najprawdopodobniej genetycznie związane z utworami syluru, który na obszarze syneklizy perybałtyckiej wykazuje cechy skał macierzystych (J. Calikowski, 1965). Istnieje również podstawa, aby ropę z otworu Ostrowo IG-1, o bardzo zbliżonej koncentracji związków porfiryńowych, lecz nieco odmiennym charakterze chemicznym tych połączeń, uznać za ropę, której skałami macierzystymi są osady syluru. Zbliżona zawartość związków porfiryńowych w badanych ropach wskazuje bowiem na pokrewieństwo warunków geochemicznych, jakie panowały w okresie nagromadzenia wyjściowego materiału organicznego, a także w okresach późniejszych podczas diagenety osadów i równoległe zachodzących przeobrażeń substancji organicznej. Można więc przyjąć, żeropy te są genetycznie związane z tym samym okresem, jakkolwiek występują w kompleksach skalnych należących do różnych poziomów stratygraficznych. Ropa naftowa z otworu Kętrzyn IG-1 podlegała przypuszczalnie ograniczonym procesom migracji, na co wskazuje stosunkowo wysoka zawartość porfiryń wanadowych, a także wysoka — równa jedności — wartość stosunku V/Ni. Procesy migracyjne, jakim podlegała ropa naftowa z ordowickiego złoża Kybartaj, najprawdopodobniej miały większy zasięg.

Ustalona więc genetyczna porównywanych rop sugeruje, że generalnym kierunkiem migracji ropy napotkanej w seriach ordowiku i syluru w centralnej części syneklizy perybałtyckiej był kierunek północno-wschodni. Duża zgodność charakterystyki porfiryńowej porównywanych rop może wskazywać, że drogami migracji ropy naftowej pochodzącej ze złoża Kybartaj było środowisko skalne o dobrych własnościach przepuszczalnych, zabezpieczające ropę przed utratą związków porfiryńowych.

Ropa naftowa notowana w otworze Ostrowo IG-1, jak już wspomniano, najprawdopodobniej również związana z osadami syluru, podlegała procesowi migracji, w wyniku której znalazła się w utworach cechsztynu leżących bezpośrednio nad sylurem.

Analiza charakterystyki porfiryńowej omawianych rop nasuwa ponadto dalsze sugestie dotyczące lokalizacji skał macierzystych. Stwierdzone różnice w charakterze związków porfiryńowych pomiędzy ropą naftową z otworu Ostrowo IG-1 oraz ropami z centralnej części syneklizy perybałtyckiej pozwalają przypuszczać, że porównywaneropy tworzyły się w odrębnych kompleksach osadów i nie pochodzą ze wspólnych skał macierzystych. Kumulacja materiału organicznego, zapoczątkowująca proces tworzenia ropy naftowej, zachodziła w odległych regionach basenu sedimentacyjnego i w związku z tym wyjściowy materiał biologiczny porównywanych rop mógł być odmienny. Rezultatem tych różnic jest przypuszczalnie notowana współcześnie obecność w składzie rop odmiennych typów połączeń porfiryńowych.

Na obszarze wyniesienia Łeby w utworach kambru wierceń Żarnowiec IG-1a i Dębki-2 występuje ropa naftowa o nieco innej charakterystyce porfiryńowej w stosunku do omówionych rop z centralnej części syneklizy, a także w stosunku do ropy z otworu Ostrowo IG-1. Ropy uzyskane z utworów kambru struktury Żarnowca wykazują duże podobieństwo pod względem rodzaju i zawartości związków porfiryńowych, co w powiązaniu ze zbliżonym ogólnym ich charakterem chemicznym dokumentuje ścisłą więc genetyczną łączącą omawianeropy. Przy stosunkowo



podwyższonej koncentracji Ni-kompleksów porfiryńowych ropy te odznaczają się całkowitą nieobecnością kompleksów wanadylowych. Zależność ta sugeruje znaczny zasięg procesów migracyjnych, którym podlegała ropa naftowa po opuszczeniu skał macierzystych.

Obok cech odrębności omawiane ropy ze struktury Żarnowca ujawniają analogiczne w stosunku do ropy z otworu Ostrowo IG-1 zróżnicowanie w obrębie identyfikowanych Ni-kompleksów porfiryńowych. W obydwu przypadkach obserwuje się występowanie obok siebie tych samych typów kompleksów niklowych o identycznym położeniu charakterystycznych maksimów absorpcji w zakresie bliskiego UV. Fakt ten, a zwłaszcza bardzo zbliżone wartości stosunków ilościowych, w jakich występują obydwa kompleksy niklowe, pozwala wnioskować, że pochodzenie rop naftowych występujących w utworach kambru struktury Żarnowca oraz w cechsztynie wiercenia Ostrowo IG-1 wiąże się prawdopodobnie z tym samym typem wyjściowego materiału biologicznego. Istnieje zatem przesłanka, aby przyjąć, że źródłem omawianych rop były osady należące do jednego wieku i wspólnej litofacji.

Notowane różnice w charakterystyce porfiryńowej rop pochodzących z utworów kambru i cechsztynu nie mają istotnego znaczenia w ocenie ich pokrewieństwa genetycznego, ponieważ niezgodność tę mogą tłumaczyć odmienne warunki geologiczne, w jakich współcześnie ropy te występują. Obserwowana nieobecność porfiryń wanadylowych w ropach naftowych występujących w piaskowcach kambru jest, być może, wynikiem degradacji tych połączeń, która przy znacznej głębokości występowania serii roponośnych (2702—2713 m oraz 2773—2788 m) mogła nastąpić pod wpływem panujących warunków termiczno-ciśnieniowych. Ponadto nasuwa się również przypuszczenie, że porównywane ropy naftowe z obszaru wyniesienia Łeby nie stanowiły jednego medium migrującego i, być może, pochodzą z odrębnych kompleksów skał macierzystych, należących jednak do utworów jednego wieku. Związek ich z tymi samymi skałami macierzystymi jest również prawdopodobny przy założeniu, że ropy te należą do dwóch odrębnych generacji. Przesunięte w czasie kolejne procesy oddawania ropy naftowej przez skały macierzyste przebiegać mogły z uruchomieniem związków porfiryńowych o odmiennym składzie jakościowym, a także odmienniej ich koncentracji w generowanej ropie.

Przyjęte genetyczne pokrewieństwo rop naftowych z obszaru wyniesienia Łeby daje zarazem sugestie dotyczące wieku i położenia skał macierzystych. Przyływy ropy, uzyskane tutaj z różnych poziomów stratygraficznych, przy dużej różnicy głębokości występowania warstw roponośnych, pozwalają przypuszczać, że wspólnym źródłem ropy mogły być utwory pośredniego ogniw stratygraficznego, tj. utwory syluru. Serie macierzyste w osadach syluru zostały wydzielone na podstawie badań geochemicznych przez J. Calikowskiego (1965) i uznane za główne źródło węglowodorów na polskim obszarze syneklizy perybałtyckiej. Pogłębienie basenu i znaczny wzrost miąższości osadów syluru, jaki w tej części syneklizy następuje w kierunku południowym, stworzyły możliwość dopływu węglowodorów z wiekowo młodszych utworów syluru do wyniesionych osadów kambru w rejonie Żarnowca. Tak więc migracja lateralna o kierunku północnym mogła doprowadzić do nagromadzeń węglowodo-

rów sylurskich w piaskowcach kambru struktury Żarnowca. Inny proces migracyjny, jakiemu podlegały węglowodory sylurskie, o tym samym kierunku północnym, ze składową migracją wertykalną, poprzedził przypuszczalnie kumulację ropy w osadach cechsztynu udostępnionych wierceniem Ostrowo IG-1.

W litewskiej części syneklizy perybałtyckiej w kambryjskim złożu Gargzdaj występuje ropa naftowa o zdecydowanie odrębnej charakterystyce porfirykowej w stosunku do innych zbadanych rop z polskiego obszaru syneklizy. Ropę tę cechuje wyłączna obecność porfiryń wanadylowych.

Dane dotyczące charakteru oraz koncentracji związków porfirykowych w ropach naftowych uzyskanych z wierceń zlokalizowanych na strukturze Gargzdaj, udostępnione przez ośrodek badawczy WNIGRI, potwierdzają odrębność występującej tutaj ropy naftowej. Ropę tę charakteryzuje niewielka zawartość wanadylowych kompleksów porfirykowych względnie całkowita nieobecność tych połączeń, która wskazywać może na duży zasięg procesów migracyjnych, jakim podlegała ropa. Wyniki badań określające zawartość związków porfirykowych w ropach naftowych pochodzących z litewskiej części syneklizy perybałtyckiej wg danych WNIGRI przedstawione zostały w tabeli 2.

Jak wynika z udostępnionego materiału badawczego, ropy naftowe z utworów kambru, reprezentatywne dla wschodniej części syneklizy

Tabela 2

Zawartość związków porfirykowych w ropach naftowych litewskiej części syneklizy perybałtyckiej (wg L. N. Zacharienkowej)

Złoże	Numer otworu	Stratygrafia	Zawartość związków porfirykowych mg/100 g ropy	
			Ni-p	VO-p
Gargzdaj	12	kambr środkowy	nie wykryto	0,45
Gargzdaj	9	kambr środkowy	nie wykryto	nie wykryto
Gargzdaj	10	kambr środkowy	nie wykryto	nie wykryto
Gusiewskie	6	ordowik	nie wykryto	nie wykryto
Gusiewskie		ordowik	nie wykryto	0,7
Kybartajskie	hor. II	ordowik	0,6	0,76
Kybartajskie		ordowik	0,53	nie wykryto
Wielkiczajskie	1	kambr środkowy	nie wykryto	nie wykryto
Krasnoborskie	4	kambr środkowy	nie wykryto	1,18
Krasnoborskie	2	kambr	nie wykryto	0,7
Krasnoborskie		kambr	nie wykryto	0,6
Ładuszińskie	1	kambr	nie wykryto	nie wykryto
Uszakowskie	—	kambr	0,06	0,4
Kuldigskie	2-p	—	0,37	1,42
Kuldigskie			nie wykryto	0,6

perybałtyckiej, należącej do terytorium Litewskiej SRR, ujawniają ogólne cechy podobieństwa pod względem zawartości i charakteru związków porfiryrynowych. Stosując duże uproszczenie można zaliczyć je do grupy rop pozbawionych związków porfiryrynowych lub charakteryzujących się wyłączną obecnością kompleksów wanadylowych. W dwu odosobnionych przypadkach notuje się występowanie w składzie rop obydwu kompleksów porfiryrynowych ze znaczną przewagą kompleksów wanadylowych.

Rezultaty badań prowadzonych w radzieckim ośrodku badawczym WNIIGRI, a także uzyskane wyniki własne dotyczące ropy ze złoża Gargzdaj pozwalają przypuszczać, że ropy naftowe pochodzące z utworów kambru litewskiej części syneklizy perybałtyckiej należą do genetycznie odrębnej grupy rop w stosunku do ropy naftowej związanej z seriami syluru i ordowiku wierceń Kętrzyn IG-1 oraz Kybartaj. Z uwagi na pokrewieństwo charakterystyki porfiryrynowej do wspólnego typu reprezentatywnego dla utworów kambru centralnej części syneklizy perybałtyckiej należy również zaliczyć ropy naftowe występujące w utworach ordowiku złoża gusiewskiego.

Wyodrębnione ropy naftowe należą prawdopodobnie do rop genetycznie starszych od rop pochodzących z polskiego terytorium syneklizy perybałtyckiej. Przypuszczenie to sugeruje zgodny z hipotezą niektórych badaczy, wyłączny względnie dominujący w składzie związków porfiryrynowych udział kompleksów wanadylowych. Tak więc nieobecność niklowych kompleksów porfiryrynowych lub wysoka wartość stosunku porfiryryn — VO do porfiryryn — Ni w przypadkach współwystępowania obydwu kompleksów, wielokrotnie przewyższająca wartości notowane dla rop z otworów Kętrzyn IG-1 i Kybartaj, świadczy o odrębności genetycznej ropy pochodzącej z utworów kambru litewskiej części syneklizy perybałtyckiej i pozwala przypuszczać, że skałami macierzystymi tych rop były osady starsze od syluru. W tym ujęciu ropy charakteryzujące się całkowitą nieobecnością związków porfiryrynowych najprawdopodobniej również zaliczyć można do tego samego typu rop, przypisując im stosunkowo dłuższą drogę migracji.

Na uwagę zasługuje fakt, że ustalone pokrewieństwo genetyczne łączy ropy pochodzące z obszaru obniżenia bajkalsko-kaledońskiego, a obrzeżenie tego obszaru stanowi granicę dla objętych wspólną charakterystyką porfiryrynową dwu genetycznych typów rop naftowych. Fakt ten szczególnie wyraźnie ujawnia się w przypadku złoża Kybartaj i Gusiewo, położonych w bliskim sąsiedztwie w obydwu wyodrębnionych obszarach.

Można więc stwierdzić, że korelacja rop przeprowadzona w oparciu o ich charakterystykę porfiryrynową pozwoliła wyróżnić na terenie syneklizy perybałtyckiej dwa genetycznie odrębne typy rop, dla których obszary występowania pokrywają się ze strukturami tektonicznymi wyniesienia bajkalsko-kaledońskiego, podanego przez WNIIGRI. Macierzystymi skałami rop pochodzących z obszaru wyniesienia są przypuszczalnie osady starsze od syluru, natomiast ropy reprezentujące pozostały rejon syneklizy perybałtyckiej wiążą się genetycznie z utworami syluru.

## PIŚMIENICTWO

- BAKER E. G. (1950) — Origin and migration of oil. *Science*, **129**, p. 871—874.
- BARTON D. C. (1934) — Natural history of the Gulf Coast crude oil. In: W. E. Wreather, F. H. Lahee (Editors) — *Problems of Geology*. Am. Assoc. Petrol. Geologists, p. 109—155. Tulsa, Oklahoma.
- CALIKOWSKI J. (1965) — Rola skał syluru syneklizy perybaltyckiej w powstawaniu ropy naftowej i jej akumulacji. *Arch. Inst. Geol. (maszynopis)*. Warszawa.
- COLOMBO U., SIRONI G. (1961) — Geochemical analyses of Italian oils and asphalts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **25**, p. 24—51.
- COLOMBO U., DENTI E., SIRONI G. (1963) — Radiation effects on hydrocarbons — a geochemical study. *World Petrol. Congr., Proc.*, 6th 1(28), p. 15. Frankfurt.
- DOBRIANSKI A. F. (1961) — *Chemistry of Petroleum*. Gostoptekhizdat, Leningrad.
- HODGSON G. W., BAKER B. L. (1959) — Geochemical aspects of petroleum migration in Pembina, Redwater Joffre and Lloydminster oil fields of Alberta and Saskatchewan, Canada. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, **43**, p. 311—328.
- HODGSON G. W., BRIAN HITCHON I EN. (1968) — Geochemistry of porphyrins chlorins and polycyclic aromatics in soils, sediments and sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**.
- HODGSON G. W., USHIJIMA N., TAGUCHI K., SHIMADA I. (1963) — The origin of petroleum porphyrins. Pigments in some crude oils, marine sediments and plant material of Japan. *Sci. Rept. Tohoku Univ., Ser. 3*, **8**, p. 483—513.
- HUNT J. M. (1953) — Composition of crude oil and its relation to stratigraphy in Wyoming. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, **37**, p. 1837—1872.
- KARTSEV A. A. (1964) — Geochemical transformation of petroleum. In: U. Colombo, G. D. Hobson (Editors) — *Advances in organic Geochemistry*. Pergamon Press., p. 11—14. Oxford.
- LOUIS M. (1956) — Notes sur la Géochimie du pétrole. *Geol. Rundschau*, **45**, p. 56—62. Stuttgart.
- LOUIS M., BIENNER F. (1953) — Étude géochimique de pétrole du Fossé Rhénan. *Rev. Inst. Franc. Petrole Am. Combust. Liquides*, **3**, p. 239—247.
- LOUIS M., BIENNER F. (1959) — Étude géochimique des huiles et indices de pétrole du bassin de Paris. *Bull. Assoc. Franc. Techniciens Pétrole*, **137**.
- McNAB J. G., SMITH P. V., BETTS R. L. (1952) — The evolution of petroleum. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, p. 2556—2563.
- NOWAK J. M. (1971) — Związki porfiryneowe niklu i wanadu jako wskaźnik warunków środowiskowych przy powstawaniu i zachowaniu bituminów i rop naftowych w skałach. *Prz. geol.*, **19**, p. 289, nr 6. Warszawa.
- THOMPSON R. R. (1961) — Chromatographic effects of sedimentary minerals in regard to certain petroleum constituents. *Geochem. Soc., 6th Ann. Meeting, Abstr.*, 160 A. Cincinnati, Ohio.
- ДЕМЕНКОВА П. Я., ЗАХАРЕНКОВА Л. Н. (1969а) — Порфирины в нефтях и битуминозных компонентах органического вещества пород мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности. *Тр. ВНИГРИ*, вып. 279. Геол. сбор., № 10.
- ДЕМЕНКОВА П. Я., ЗАХАРЕНКОВА Л. Н. (1969б) — Порфирины в нефтях и битуминозных компонентах органического вещества пород Волго-Уральской нефтеносной области. *Тр. ВНИГРИ*, вып. 279. Геолхим. сбор., № 10.

- ДЕМЕНКОВА П. Я., ЗАХАРЕНКОВА Л. Н., БЕЛАН Л. Н. (1971a) — О подвижности порфиринов сингенетического органического вещества пород мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности. Геол. Нефти и Газа, № 8.
- ДЕМЕНКОВА П. Я., ЗАХАРЕНКОВА Л. Н. (1971b) — Порфирины нефтей и битуминозных компонентов органического вещества пород как показатель их генетической связи. Тр. ВНИГРИ, вып. 294. Геохимия рассеянного органического вещества, сбор. № 11.

Ядвига Мартына НОВАК

### ПОРФИРИНЫ В ОЦЕНКЕ ГЕНЕТИЧЕСКОГО РОДСТВА НЕФТЕЙ ПРИБАЛТИЙСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ

#### Резюме

В работе представлены основные теоретические положения геохимии нефтяных порфиринов, а также возможности интерпретации исследований порфириновых связей в нефтях и битуминах для решения проблемы генезиса и миграции нефти.

На основе порфириновой характеристики нефтей, для Прибалтийской синеклизы проведена оценка генетического родства нефтей, проявления которых отмечены на этой территории, приводя мысль о положении их материнских пород и тем самым делая попытки определить возраст выделенных типов нефтей.

Генетические выводы, основанные на анализе дифференциации характера и концентрации порфириновых связей, отмеченных в исследованных нефтях, были сделаны в сопоставлении с общей химической характеристикой этих нефтей и с учетом геологических условий их залегания.

Jadwiga Martyna NOWAK

### PORPHYRINS IN THE EVALUATION OF GENETIC RELATIONSHIP OF CRUDE OILS IN THE PERIBALTIC SYNECLISE AREA

#### Summary

The paper presents the main theoretical assumptions in geochemistry of porphyrins, and the possibilities of interpretation, which ensue from the studies on the occurrence of porphyrin compounds in crude oils and rock bitumens, for the solution of problems related to genesis and migration of crude oil.

Based on the interpretation of crude oil porphyrins the author has made an evaluation of the genetic relationship of the crude oil manifestations observed within the Peribaltic Syncline area, suggesting the position of mother rocks of these crude oils and trying in this way to determine the age of the separated types of crude oils.

The conclusions of genetic nature, based on the analysis of the differentiation in character and concentration of the porphyrin compounds found in the crude oils examined, have been drawn in a confrontation with the general chemical nature of these crude oils, with regard to the geological conditions of their occurrence.