

Jadwiga Martyna NOWAK

## Związki porfiryne nikielu i wanadu w utworach paleozoicznych i mezozoicznych jednego z wierceń Pomorza Zachodniego

W ramach prowadzonych w Instytucie Geologicznym kompleksowych badań rop i bituminów kontynuuje się od kilku lat badania dotyczące występowania związków porfirytowych w rozproszonej substancji bitumicznej skał (J. M. Nowak, 1969a, b). Badania te mają znaczenie dla problematyki związanej z genezą i migracją ropy naftowej i bituminów, a tym samym są pomocne w rozwiązywaniu zagadnień dotyczących perspektyw roponośności badanych terenów.

Z obszaru Pomorza Zachodniego, ocenianego pozytywnie pod względem prognoz ropo- i gazonośności (S. Depowski, R. Wagner, 1969), do szczegółowych badań dotyczących występowania związków porfirytowych wytypowano utwory udostępnione otworem Wolin IG-1, w którym stwierdzono w dolomicie głównym nieznaczny przyływ ropy i gazu.

Analiza zróżnicowania w porfirynej charakterystyce bituminów notowanego w profilu omawianego wiercenia, przeprowadzona w konfrontacji z zespołem innych badań geochemicznych, prowadzonych w aspekcie poszukiwania ropy naftowej, pozwoliła ocenić bituminy i ropę naftową występującą w różnowiekowych osadach tego wiercenia pod względem ich genetycznego związku z osadami. Obserwowane współzależności nasunęły również wiele sugestii dotyczących pierwotnych warunków środowiska sedimentacyjnego wydzielonych poziomów oraz zmian, jakie w charakterze tego środowiska wystąpić mogły w okresach późniejszych.

Jedną z podstawowych korelacji, nieodzowną przy wyciąganiu wniosków interpretacyjnych wpływających z porfirynej charakterystyki bituminów, była współzależność pomiędzy koncentracją porfiryne a zawartością oraz stopniem zmetamorfizowania bituminów. Stopień zmetamorfizowania substancji bitumicznej określony został przez B. Gondek (1971) według własnej metody badawczej, opartej na spektrofotometrycznych badaniach w zakresie podczerwieni.

Związki porfiryne oznaczane były metodą spektrofotometryczną w zakresie widma widzialnego i bliskiego ultrafioletu, co pozwoliło na

jednoczesne wykrywanie obecności policyklicznych aromatów grupy perylenu, wyróżniających się charakterystyczną absorpcją w zakresie bliskiego ultrafioletu. Połączenia te, podobnie jak porfiryne, związane są z wyjściową dla ropy naftowej substancją organiczną. Obecność ich uzależniona jest od zespołu warunków, w jakich przebiegało nagromadzenie osadów oraz ich późniejsza lityfikacja (G. W. Hodgson, B. Hitchon i in., 1968).

W profilu otworu Wolin IG-1 występowanie tych połączeń różnicuje się w zależności od koncentracji węgla organicznego w skale, co jest w pełni uzasadnione, zważywszy że bezpośrednim źródłem policyklicznych aromatów perylenowych jest składana w osadach pierwotna materia organiczna. Zachowanie tych połączeń świadczy o znacznej trwałości, jaką przejawiają one w procesach przeobrażenia substancji organicznej. Większa ich odporność na działanie czynników utleniających w porównaniu ze związkami porfirynowymi sprawia, że policykliczne aromaty perylenowe dostarczają uzupełniających danych dotyczących warunków środowiskowych w okresach powstawania oraz wczesnej ich diagenety.

Analiza notowanego w profilu otworu Wolin IG-1 zróżnicowania w występowaniu związków porfirynowych oraz policyklicznych aromatów perylenowych (fig. 1) pozwoliła na wyprowadzenie interesujących wniosków, zwłaszcza w tych przypadkach, w których napotkane zostały objawy ropy naftowej.

Ropa naftowa pojawia się w omawianym profilu w stropowej partii dolomitu głównego oraz w bajosie. Ropa występująca w cechszynie zaliczona została do typu epigenetycznego. Wskazuje na to zarówno charakteryzująca ropę śladowa zawartość związków porfirynowych, jak również obserwowana dla tej warstwy niska zawartość w skale całkowitej substancji organicznej. W przypadku występowania ropy w skałach macierzystych jej charakterystyka porfirynowa powinna przedstawiać się w sposób odmienny. Należałoby się wówczas spodziewać podwyższonej koncentracji związków porfirynowych, której towarzyszyć powinna wysoka zawartość w skale węgla organicznego. Notowany współcześnie utleniający charakter środowiska skalnego stanowi dodatkowy wskaźnik przeciw uznaniu omawianych warstw dolomitu głównego za macierzyste skały ropy.

Epigenetyczny charakter ropy naftowej występującej w dolomicie głównym znajduje również potwierdzenie w jej odmiennej charakterystyce porfirynowej, jaką wykazuje w stosunku do rozproszonych bituminów syngenetycznych z omawianych warstw. W przeciwieństwie do ropy naftowej, której metaloporfiryne kompleksy są typu niklowego, bituminy ekstrahowane ze skały, gdzie nie występowała ropa naftowa, odznaczają się śladową zawartością kompleksów wanadylowych. Odmienne charakterystyka porfirynowa ropy naftowej i bituminów wskazuje również na to, że migracja ropy odbywała się nie poprzez porowaty ośrodek skalny, lecz tylko szczelinami. Jest to zgodne z obserwacjami objawów ropy napotkanych w dolomicie głównym, która występuje głównie w szczelinach skały, nie wysycając jej całkowicie.

Źródłem ropy naftowej w dolomicie głównym mogą być zarówno skały starszych osadów względnie same utwory cechszynu. Na obecnym etapie badań nie można ustalić lokalizacji tych skał, ponieważ otwór

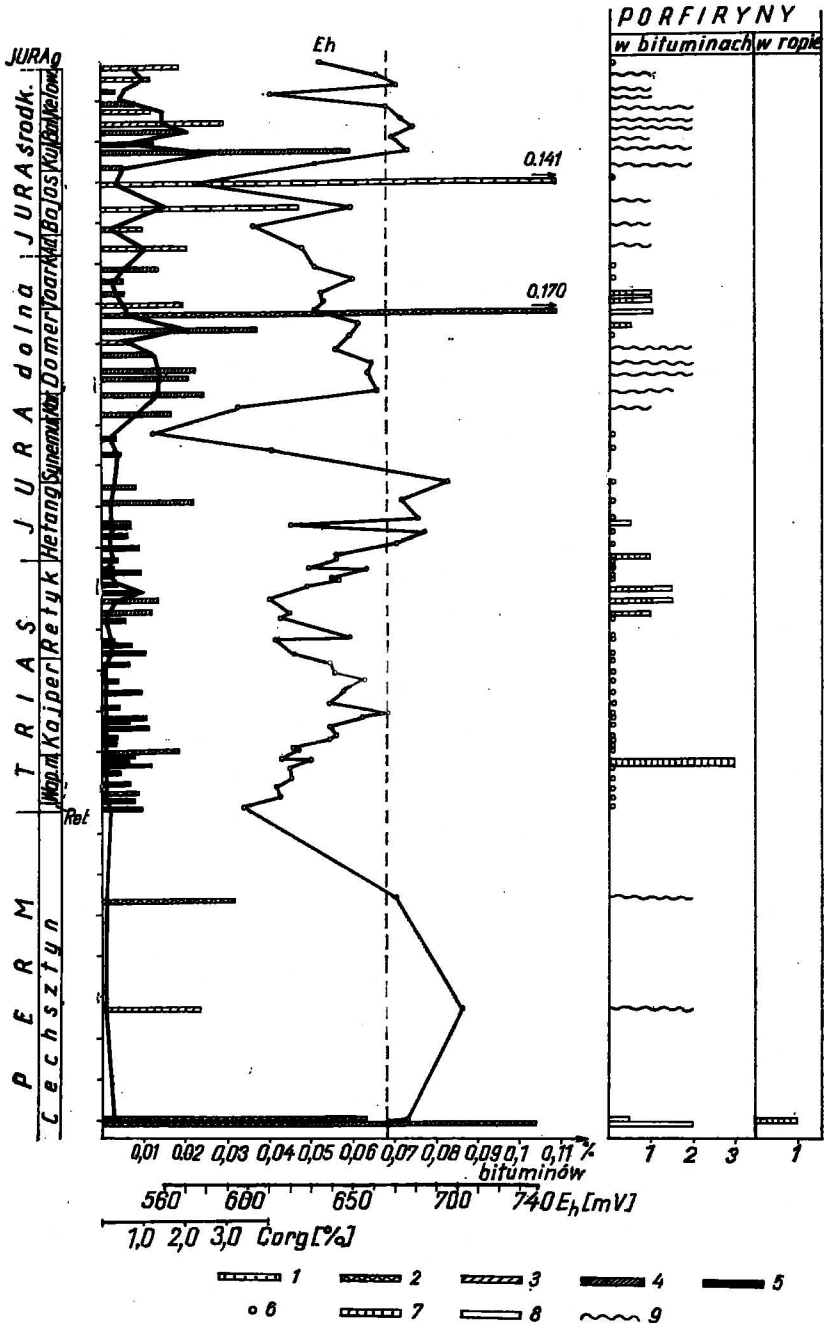


Fig. 1. Profil metaloporfirynowych związków miedzi i wanadu w omawianym wierceniu na tle podstawowych badań geochemicznych  
 Section of metallo-porphyrin nickel and vanadium compounds in the bore hole considered in the light of fundamental geochemical studies

Wolin IG-1 nie przebił utworów cechsztynu. Badania dotyczące występowania związków porfiryneowych, które mogłyby dopomóc w znalezieniu skał macierzystych, nie objęły osadów omawianych ogniw sąsiednich otworów wiertniczych tego obszaru.

W utworach solnych cechsztynu, nad dolomitem głównym, notuje się również występowanie bituminów o znacznym stopniu zmetamorfizowania. Bituminy te, przy nieobecności związków porfiryneowych, odznaczają się śladową zawartością policyklicznych aromatów grupy perylenu. Biorąc pod uwagę odmienną charakterystykę porfiryneową bituminów warstw solnych oraz ropy naftowej, pojawiającej się w dolomicie głównym, można przypuszczać, że ropa naftowa oraz labilne bituminy warstw solnych mają odmiennie źródło pochodzenia. Powstawały one, być może, w odmiennych cyklach generacyjnych, lub też — co nie wyklucza wniosku poprzedniego — pochodzą z innych skał macierzystych.

W stropie utworów bajosu notuje się ponownie występowanie bituminów typu ropy naftowej o koncentracji odpowiadającej tej, jaka cechuje niekiedy poziomy piaskowców roponośnych. Ropa ta, podobnie jak bituminy całej serii osadów jury środkowej, pozbawiona jest związków porfiryneowych. W odróżnieniu od bituminów, w jej składzie nie występują jednak perylenowe związki aromatyczne, charakterystyczne dla bituminów tego piętra. Nieobecność omawianych połączeń heterogenicznych, związanych z wyjściową dla ropy naftowej substancją organiczną, oraz niska stosunkowo zawartość w skale węgla organicznego sugerują epigenetyczny charakter ropy naftowej. Źródłem jej są skały leżące poza obrębem wiercenia. Wniosek ten, jak i nasuwa porfiryneowa charakterystyka ropy naftowej oraz bituminów serii skał otaczających, jest zgodny z opinią B. Gondęk (1969, 1971) opartą na szczegółowych badaniach olejowych składników substancji bitumicznej.

Innych przykładów geochemicznego wnioskowania opartego na analizie występowania związków porfiryneowych oraz policyklicznych aromatów perylenowych dostarczają te serie osadów, które cechuje obecność bituminów nisko, a także wysoko zmetamorfizowanych, nie osiagających jednak poziomu ropy naftowej.

W obrębie mezozoiku można na przykład — w sensie najbardziej ogólnym — wydzielić dwa interwały osadów różniące się zawartością oraz charakterem rozproszonej substancji bitumicznej (fig. 1), którym

← stopień zmetamorfizowania bituminów: 1 — ropa naftowa, 2 — mikroropa, 3 — bituminy wysoko zmetamorfizowane, 4 — bituminy średnio zmetamorfizowane; 5 — bituminy nisko zmetamorfizowane; charakterystyka ilościowa i jakościowa związków porfiryneowych: 6 — brak związków porfiryneowych i policyklicznych aromatów grupy perylenu (najniższą wykrywalną zawartość związków porfiryneowych oznaczono wg umownie przyjętej klasyfikacji za równą "1"/"1" = ~ 180  $\mu$ l/g substancji bitumicznej), 7 — niklowe kompleksy porfiryneowe, 8 — wanadylowe kompleksy porfiryneowe, 9 — policykliczne aromaty grupy perylenu

metamorphism degree of bitumens: 1 — crude oil, 2 — micro-oil, 3 — high-metamorphous bitumens, 4 — medium-metamorphous bitumens, 5 — low-metamorphous bitumens; quantitative and qualitative description of porphyrin compounds: 6 — lack of porphyrin compounds and polycyclic aromatic compounds of perilene group (the lowermost detectable content of the porphyrin compounds has been determined, according to the accepted classification, to be equal to "1"/"1" = ~ 180  $\mu$ l/g of chemical substance), 7 — nickel porphyrin complexes, 8 — vanadyl porphyrin complexes, 9 — polycyclic aromatic compounds of perilene group

odpowiada odmienne specyfika zachowania związków porfiryńowych oraz policyklicznych aromatów perylenowych. Tak więc nieperspektywiczność utworów triasu, a także częściowo jury dolnej (hettang, synemur), o niskiej zawartości słabo zmetamorfizowanych bituminów, znajduje odpowiednik w porfiryńowej charakterystyce substancji bitumicznej. Notowana w omawianej serii osadów nieobecność związków porfiryńowych potwierdza słabą kumulację materiału organicznego w okresie sedymentacyjnym, jak również wskazuje na niedogodne warunki środowiskowe dla przemian substancji organicznej w kierunku ropy naftowej. Warunki te dla utworów triasu należy odnieść do okresu tworzenia osadów oraz ich wczesnych zmian diagenetycznych. Po skonsolidowaniu osadów utrzymywał się przypuszczalnie notowany współcześnie redukcyjny charakter środowiska skalnego. Odosobnione przypadki występowania niklowych kompleksów porfiryńowych w osadach ilastych łączą się każdorazowo z niewielkim podwyższeniem zawartości węgla organicznego w skale. Zachowanie związków porfiryńowych nie idzie jednak w parze z zaawansowaniem przemian substancji bitumicznej w kierunku ropy naftowej. Fakt ten pozwala również i w tych przypadkach uznać obecne w skale bituminy syngenetyczne za pozbawione wpływu na wytwarzanie ropy naftowej, podobnie jak bituminy innych warstw triasu, charakteryzujące się nieobecnością związków porfiryńowych.

W omawianej nieperspektywicznej serii osadów wyróżniają się utwory hettangu, dla których w większości przypadków notuje się utleniający charakter środowiska skalnego. Jakkolwiek współcześnie obserwowane warunki środowiska w osadach hettangu i triasu są odmienne, można przypuszczać, że niekorzystne warunki dla powstawania ropy naftowej występowały w osadach hettangu we wczesnych okresach tworzenia osadów i były kontynuacją tych, jakie panowały w triasie. Z drugiej strony — nie można jednak wykluczyć przypuszczenia, że bituminy hettangu, pierwotnie wysoko zmetamorfizowane, uległy wtórnym procesom utlenienia w wyniku niekorzystnych zmian środowiskowych. Przesłanką dla tego przypuszczenia jest zachowanie śladowych ilości związków porfiryńowych w tych przypadkach, gdzie aktualnie utrzymuje się redukcyjny charakter środowiska skalnego.

Obok scharakteryzowanych warstw nieperspektywicznych w profilu otworu Wolin IG-1 można wydzielić odrębną część osadów, która wyróżnia się podwyższoną zawartością całkowitej substancji organicznej i bituminów o znacznym zaawansowaniu przemian w kierunku ropy naftowej. Osady te stanowią dalszy przykład występowania pewnych prawidłowości w różnicowaniu się omawianych heterogenicznych składników ropy i bituminów, stanowiąc zarazem odrębny przypadek interpretacyjny. Analiza występowania związków porfiryńowych oraz policyklicznych aromatów perylenowych dała w tym przypadku sugestie dotyczące wczesnych warunków geochemicznych panujących w osadach oraz zmian, jakie w warunkach środowiska skalnego wystąpić mogły w okresach późniejszych.

W wydzielonym interwale, obejmującym młodsze utwory jury dolnej (karyks, domer, toars) oraz utwory jury środkowej, obserwuje się w składzie bituminów obecność policyklicznych aromatów grupy perylenu,

natomiast związki porfiryne zostały stwierdzone jedynie w odosobnionych przypadkach, i to w ilościach śladowych.

Podwyższona w skale zawartość całkowitej substancji organicznej, która odpowiada występowaniu w składzie bituminów policyklicznych aromatów perylenowych, wskazuje na syngenetyczny charakter bituminów omawianej serii osadów. Stwierdzona natomiast nieobecność związków porfirykowych, które wobec wzmożonej kumulacji materiału organicznego miały podstawę do osiągnięcia znacznej koncentracji, wskazywać może na wpływy czynników utleniających, którym podlegały osady.

Procesy utlenienia, powodując zniszczenie związków porfirykowych czułych na wszelkie niekorzystne warunki środowiskowe, wpłynęły zarazem na obniżenie przeobrażeń substancji bitumicznej w kierunku ropy naftowej. W odniesieniu do bituminów jury środkowej można przypuszczać, że bituminy te osiągnęły pierwotnie wysoki poziom zmetamorfizowania, a następnie uległy wtórnemu procesowi utlenienia, co w szeregu przypadków znajdować może potwierdzenie w notowanym współcześnie utleniającym charakterze środowiska skalnego.

Na tle syngenetycznych bituminów omawianej serii osadów wyróżniają się bituminy odnotowane w piaskowcowej warstwie bajosu, których stopień zmetamorfizowania osiąga poziom ropy naftowej. Jak już wspomniano, bituminy te uznane zostały za substancję epigenetyczną, której przypisać należy lateralny kierunek migracji. Inny przypadek występowania epigenetycznych bituminów o charakterze objawów mikro-ropy notuje się w stropie domeru. Przesłanką ich epigenetyczności jest śladowa zawartość wanadylowych kompleksów porfirykowych, które najprawdopodobniej wiążą się z tą częścią substancji bitumicznej, która jest syngenetyczna z osadami. Potwierdzeniem tego może być śladowa ilość związków porfirykowych notowana w bituminach niżej leżących osadów ilastych oraz w nadległych ilastych warstwach toarsu, gdzie koncentracja bituminów jest niska i obniża się również poziom ich zmetamorfizowania.

Odmienne typ porfiryne identyfikowany dla warstwy z objawami mikro-ropy oraz warstw sąsiednich wiąże się ze zróżnicowaniem litologicznym osadów i świadczy o zmianach, jakie następowały w geochemicznych warunkach środowiska podczas formowania poszczególnych warstw. Obserwowane w obrębie omawianych warstw zróżnicowanie w charakterze związków porfirykowych potwierdza lateralny kierunek migracji mikro-ropy.

Omówione wyżej wnioski, jakie można było wyprowadzić w oparciu o porfirynową charakterystykę bituminów oraz notowane zróżnicowanie w występowaniu policyklicznych aromatów grupy perylenu, uzupełniają zespół informacji wynikających z kompleksu podstawowych badań geochemicznych prowadzonych w aspekcie poszukiwania ropy naftowej.

## PIŚMIENNICTWO

- DEPOWSKI S., WAGNER R. (1969) — Perspektywy odkrycia złóż ropy naftowej i gazu ziemnego w utworach paleozoiku i triasu dolnego obszaru kołobrzeskiego. *Geofizyka i geologia naftowa*, nr 8—9.
- GONDEK B. (1969) — Charakterystyka geochemiczna bituminów i węglowodorów w utworach paleozoicznych i mezozoicznych Pomorza Zachodniego. (wiercenie Wolin IG-1) *Arch. Inst. Geol.* (maszynopis). Warszawa.
- GONDEK B. (1971) — Stopień zmetamorfizowania bituminów śladowych jako wskaźnik w poszukiwaniach naftowych. *Kwart. geol.*, 15, p. 392—407, nr 2. Warszawa.
- HODGSON G. W., HITCHON B. i in. (1968) — Geochemistry of porphyrins, chlorins and polycyclic aromatics in soils, sediments and sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, p. 737—772.
- NOWAK J. M. (1969a) — Profil metalo-porfirynowych związków nikielu i wanadu w utworach paleozoicznych i mezozoicznych w wierceniu Wolin IG-1. *Arch. Inst. Geol.* (maszynopis). Warszawa.
- NOWAK J. M. (1969b) — Próba korelacji bituminów w utworach paleozoicznych i mezozoicznych obniżenia podlaskiego na podstawie zawartości metalo-porfirynowych związków nikielu i wanadu w bituminach. *Arch. Inst. Geol.* (maszynopis). Warszawa.

Ядвига Мартина НОВАК

**ПОРФИРИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ И ВАНАДИЯ  
В ПАЛЕЗОЙСКИХ И МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ  
ОДНОЙ ИЗ СКВАЖИН ЗАПАДНОГО ПРИМОРЬЯ**

Резюме

В работе представлены результаты исследований порфириновой характеристики битумов, залегающих в палеозойских и мезозойских отложениях скважины Волин ИГ-1. Анализ дифференциации, отмеченной в залегании порфириновых и полициклических периленовых ароматических углеводородов, произведенный в сопоставлении с группой других геохимических исследований, позволил оценить битумы и нефть разновозрастных отложений в рассматриваемой скважине с точки зрения их генетической связи с породами.

Наблюдавшаяся взаимозависимость приводит к мысли о первичных условиях седиментационной среды и о изменениях, которые могли произойти в характере этой среды в более поздние периоды.

Jadwiga Martyna NOWAK

**PORPHYRIN COMPOUNDS OF NICKEL AND VANADIUM IN THE  
PALAEOZOIC AND MESOZOIC FORMATIONS PENETRATED BY  
A BORE HOLE MADE IN THE WESTERN POMERANIA AREA**

Summary

The paper deals with the results of the research on the porphyrin nature of the bitumens found to occur in the Palaeozoic and Mesozoic formations penetrated by bore hole Wolin IG-1. An analysis of the observed differentiation in the occurrence of porphyrin compounds and polycyclic perilene aromatic substances, made in a confrontation with a series of other geochemical examinations, allowed both bitumens and crude oil from deposits (found in the bore hole considered) of different age to be evaluated from the point of view of their genetical relation to deposits.

Observation of the relation also suggested the primary conditions of sedimentary environment and the changes which may have occurred in this environment at a later period.