

Barbara GONDEK

Stopień zmetamorfizowania bituminów śladowych jako wskaźnik w poszukiwaniach ropy naftowej

Dociekania nad problemami genezy ropy naftowej, a jednocześnie praktyczne prace poświęcone określeniu prognoz roponośności poszczególnych jednostek geologicznych opierają się w dużym stopniu na badaniach śladowej substancji bitumicznej rozproszonej w skałach. Obserwuje się przy tym dążenie do ustalenia jak daleko zaawansowane są przemiany badanej substancji w ropę naftową, tj. do ustalenia stopnia zmetamorfizowania bituminów. Samo pojęcie stopnia zmetamorfizowania, mimo bezspornej wagi tego zagadnienia, nie zostało jeszcze ściśle sprecyzowane, nie ma też dotychczas jednoznacznych kryteriów jego oceny. Niemniej jednak od wielu lat proponowane są metody pozwalające pod tym kątem charakteryzować bituminy. Przeanalizowanie najczęściej obecnie stosowanych metod wykazuje, że istnieją tu dwa podstawowe kierunki.

W jednym obserwuje się dążenie do wyodrębnienia z bituminów możliwie wąskich grup związków, które z różnych względów uważane są za indykatory stopnia i kierunku przemian. Trend taki, opierający się na coraz precyzyjniejszej i dającej nowe możliwości aparaturze fizykochemicznej, widoczny jest przede wszystkim w dużych, dysponujących szerokim zapleczem aparaturowym ośrodkach. Zaznaczyć jednak należy, że w przeważającej większości przypadków szczegółowe badania prowadzone są dla pojedynczych próbek, co wobec gwałtownego narastania materiałów z wierceń poszukiwawczych nie może zaspokoić potrzeb przy ustalaniu prognoz roponośności.

Drugi kierunek opiera się na badaniach ogólniejszych, takich na przykład jak oznaczenia luminescencji, składu grupowego, ilości węglodorów, stopnia uwęglenia. Badania te są znacznie prostsze i tym samym łatwiejsze w szerokim zastosowaniu, dają jednak stosunkowo mniejsze możliwości interpretacyjne.

Narastająca w gwałtownym tempie ilość materiałów wiertniczych kierowanych do badań geochemicznych, których nie udawało się przeanalizować nawet wspomnianymi wyżej ogólnymi metodami, skłoniła do poszukiwań jeszcze prostszego, ale zarazem przynoszącego więcej informacji sposobu określania stopnia zmetamorfizowania śladowych bituminów oraz ich podobieństwa do ropy naftowej.

Rozdział analityczny bituminów, składających się z ogromnej ilości związków, z których wiele ulega łatwo przemianom chemicznym, nie daje nigdy gwarancji pełnej prawidłowości uzyskiwanych wyników. Nawet tak zachowawcza metoda jak rozdział chromatograficzny powoduje pewne, a czasem nawet poważne zmiany, szczególnie w najmniej stabilnych związkach żywiczno-asfaltenowych. Stąd też coraz częściej obserwuje się tendencję do badania bituminów w całości, z pominięciem wszelkich operacji rozdzielania, czy też wydzielenia składników. Zrozumiałe jest, że po tego rodzaju badaniach nie można oczekiwać szczegółowych informacji, niemniej jednak ogromny postęp metod fizykochemicznych stwarza i w tej dziedzinie coraz większe możliwości.

Szczególną przydatność do badań substancji bitumicznej wykazuje analiza spektrometryczna w podczerwieni, gdyż pozwala ona na wykrywanie obecności charakterystycznych grup funkcjonalnych względnie układów strukturalnych niezależnie od tego czy badania przeprowadza się dla pojedynczych związków, czy też w mieszaninach, nawet tak wieloskładnikowych, jak to ma miejsce w bituminach.

Przeanalizowanie pasm absorpcji charakterystycznych dla podstawowych składników substancji bitumicznej pozwoliło na wytypowanie przedziałów częstotliwości najbardziej typowych dla tych związków, które mają największe znaczenie w przemianach bituminów i rop naftowych, a których ilość w badanych substancjach może dać pogląd na stopień zmetamorfizowania substancji bitumicznej.

Za najbardziej reprezentatywne dla przeobrażeń bituminów uznano z jednej strony struktury węglowodorów nasyconych ($-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, $\equiv\text{CH}$) których zawartość w bituminach, w myśl przyjętych powszechnie teorii, rośnie w miarę postępu zmetamorfizowania substancji organicznej. Z drugiej strony brano pod uwagę heterogeniczną część bituminów, a więc ich związki tlenowe, siarkowe i azotowe, których zwiększenie zawartości wskazywać może na małe zmetamorfizowanie lub na procesy wtórne, obniżające stopień podobieństwa bituminów do ropy naftowej. Dodatkowym wskaźnikiem niskiego zmetamorfizowania może też być podwyższenie zawartości policyklicznych aromatów w badanej substancji. Założenia powyższe stanowią, oczywiście, duże uproszczenie poglądów na zależność składu bituminów od ich stopnia zmetamorfizowania i zostaną w dalszej części opracowania szerzej przedyskutowane, a w miarę możliwości uściśnione dodatkowymi danymi analitycznymi. Niemniej jednak dają one realne możliwości rozpatrywania krzywych absorpcji bituminów pod kątem stopnia ich zmetamorfizowania.

Przy rozważaniu najważniejszych dla omawianego celu obszarów absorpcji w podczerwieni (w zakresie stosowanym w naszym laboratorium przy badaniach standardowych, tj. od 700 do 3600 cm^{-1}) brano pod uwagę te przedziały, które wykazują znaczną stabilność poszczególnych maksimów absorpcji i w których równocześnie absorpcja jest w miarę możliwości proporcjonalna do procentowego udziału składników w badanych bituminach.

I tak za najważniejsze dla określania zawartości nasyconych struktur węglowodorowych przyjęto pasmo $2800-3000\text{ cm}^{-1}$. Jak wspomniane już było uprzednio, absorpcja grup $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$ i $\equiv\text{CH}$ w tym obszarze jest proporcjonalna do zawartości wymienionych rodników w badanej sub-

stancji (N. M. R. Rao, 1963). Ważny jest przy tym fakt, że w paśmie tym nie notuje się absorpcji innych związków, które mogłyby wchodzić w skład bituminów i tym samym nie zachodzi ewentualność zniekształcenia uzyskiwanych wyników.

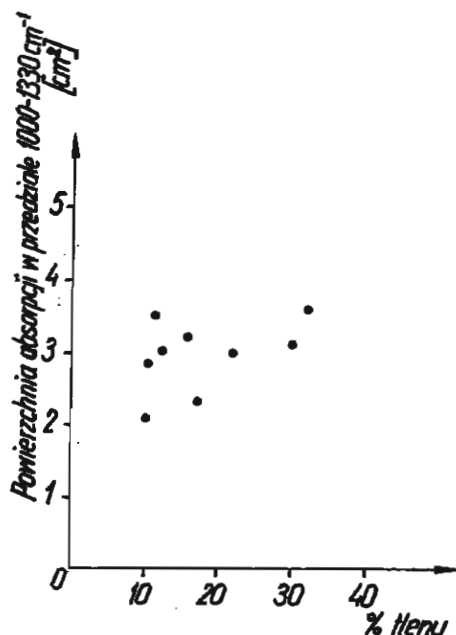


Fig. 1. Zależność między zawartością tlenu w badanym związku a powierzchnią absorpcji w obszarze 1000—1330 cm^{-1}

Relation between the oxygen content in the compound examined and absorption area of 1000—1330 cm^{-1}

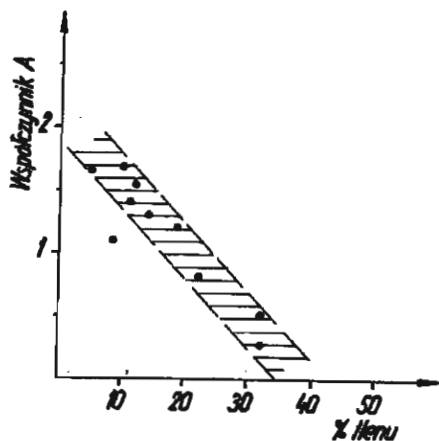


Fig. 2. Zależność między zawartością tlenu w badanym związku a współczynnikiem A

Relation between the oxygen content in the compound examined and coefficient A

Bardziej złożonym zadaniem było wytypowanie przedziału absorpcji odzwierciedlającego w możliwie pełny sposób obecność, a orientacyjnie także ilość związków heterogenicznych w bituminach. Najbardziej charakterystyczny wydaje się dla tych celów przedział częstotliwości 1000—1330 cm^{-1} , w którym zaznaczają się silnie maksima absorpcji wszystkich pochodnych tlenowych oraz większości siarkowych i azotowych. W litera-

turze (U. Colombo, G. Sironi, 1961) cytowany jest jako najlepiej oddający stopień przemian bituminów obszar $850-1300\text{ cm}^{-1}$. Wydaje się jednak, że można pominąć tu wycinek $850-1000\text{ cm}^{-1}$ jako mniej typowy, gdyż obejmuje on głównie pasma absorpcji węglowodorów aromatycznych, a pojawiające się w nim maksima związków azotu i siarki są bardzo słabe.

Przedział $1000-1330\text{ cm}^{-1}$ oddaje więc w najpełniejszy sposób obraz jakości obecnych w bituminach związków niewęglowodorowych. Pozostało jednak do rozważenia istotne zagadnienie proporcjonalności absorpcji wymienionych związków w tym przedziale do ich procentowej zawartości w bituminach. Ponieważ ilość i skład substancji heterogenicznych w bituminach są różnorodne i niemożliwe praktycznie do wyjaśnienia znanymi obecnie metodami analizy chemicznej, konieczne stało się oparcie w tym przypadku na danych empirycznych.

Do badań wytypowano szereg związków tlenowych o różnorodnej budowie i odmiennych typach funkcjonalnych grup tlenowych. Wszystkie prace prowadzone były w roztworze czterochlorku węgla, z zastosowaniem 1% -owych stężeń badanych substancji. Pomiary przeprowadzono na spektrofotometrze f-my Zeiss, typ UR-10, stosując parametry pomiaru analogiczne do używanych w standardowych badaniach bituminów w naszym laboratorium.

W pierwszej części doświadczeń rozpatrzono przebieg absorpcji roztworów dziesięciu czystych związków (kamfora, cyklopentanon, alkohole: izooktylowy, furfurylowy, etylowy, metylocykloheksanol, tymol, furfurol, keton etylo-metylowy, kwas abietynowy). Wyniki planimetrycznego pomiaru pola absorpcji w paśmie $1000-1330\text{ cm}^{-1}$ wykazały pewną zależność od zawartości tlenu w cząsteczce (fig. 1). Znacznie wyraźniejsza zależność uwidoczniła się jednak przy porównaniu zawartości procentowej tlenu w badanych związkach a współczynnikiem A (fig. 2). Współczynnik ten oblicza się z ilorazu powierzchni absorpcji w obszarach $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ oraz $1000-1330\text{ cm}^{-1}$. Zjawisko to trudno w chwili obecnej wyjaśnić, niemniej jednak okazało się ono bardzo przydatne z chwilą rozpoczęcia bezpośrednich badań na substancji bitumicznej.

Wyjściową substancją bitumiczną dla wszystkich przeprowadzonych badań były oleje wydzielone z ropy naftowej, charakteryzujące się bardzo niskim poziomem absorpcji w przedziale $1000-1330\text{ cm}^{-1}$ (analiza elementarna tych olejów wykazała zawartość $85,2\%$ C, $13,9\%$ H i $0,9\%$ O+S+N, wg opracowania J. M. Nowak, 1966). Do jednocentowego

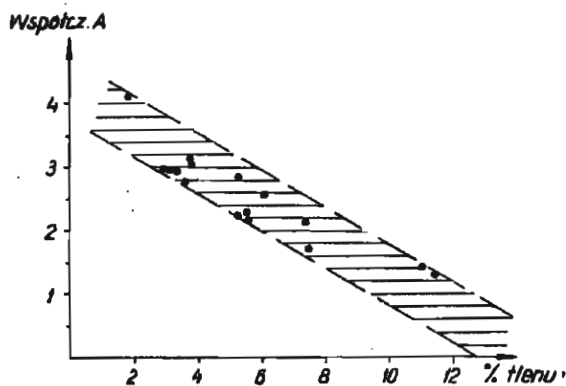


Fig. 3. Zależność między zawartością tlenu w olejach z domieszkami związków tlenowych a współczynnikiem A
Relation between the oxygen content in oils with admixtures of oxygen compounds and coefficient A

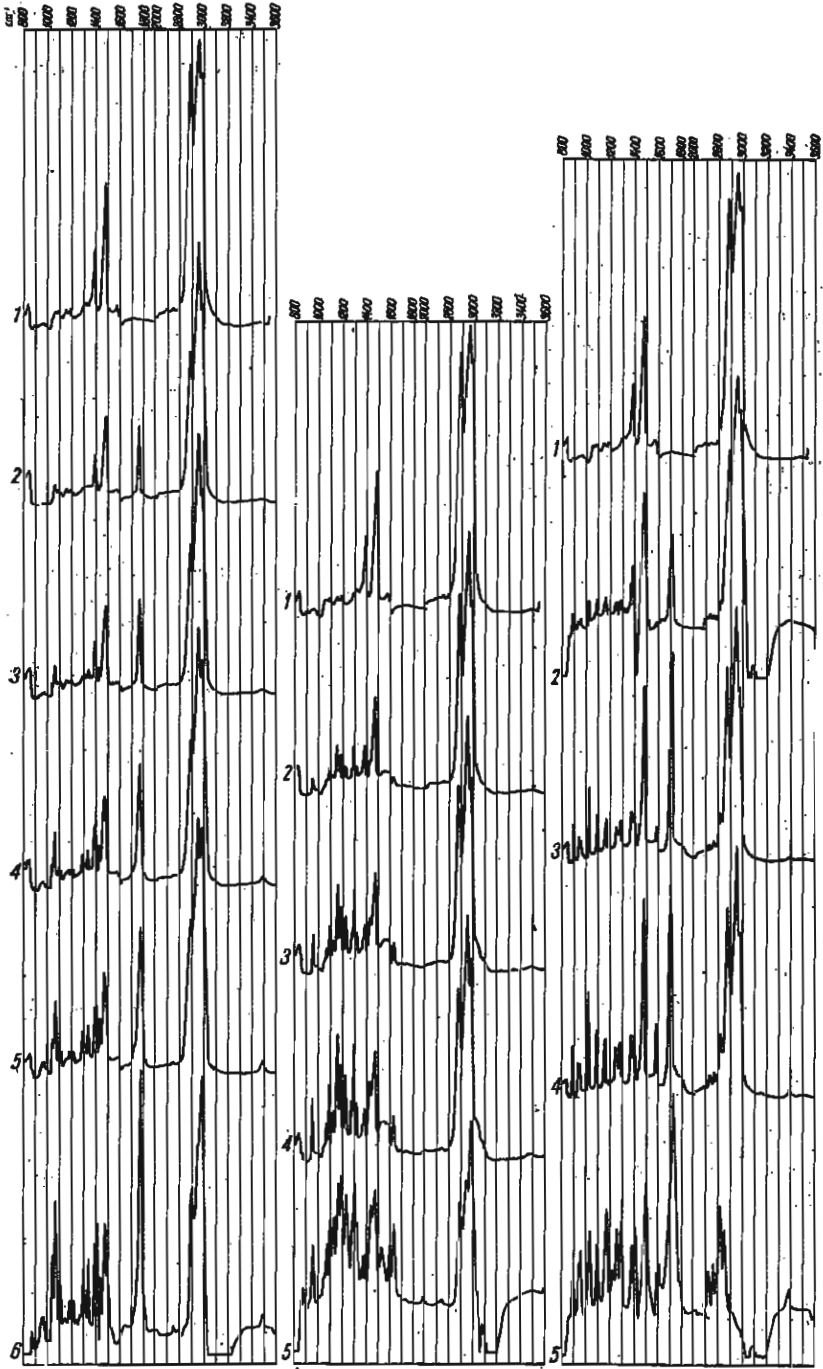


Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6



roztworu olejów w czterochlorku węgla dodawano wytypowane związki tlenowe, zwiększając stopniowo ich udział procentowy w badanym roztworze. Dla każdego układu wykonywano pomiary absorpcji w podczerwieni i planimetrowano wytypowane przedziały częstotliwości, wyliczając współczynnik A (fig. 3). Zestawienia spektrogramów przedstawione są na figurach 4—9.

Podsumowując omówione wyniki eksperymentalne można wyprowadzić wnioski, że stosunek pól absorpcji w przedziałach $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ i $1000\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ obrazuje w dużym stopniu ilościowe występowanie w bituminach związków niewęglowodorowych. Jest bowiem proporcjonalny do zawartości tlenu wchodzącego w skład podstawowych związków heterogenicznych spotykanych w bituminach.

Analiza wyników planimetrowania około 400 wykresów absorpcji w podczerwieni śladowych bituminów ekstrahowanych ze skał, makroobjawów rop oraz rop naftowych wykazała, że współczynnik A przybiera wartości w granicach od 0,4 do 6,0, przy czym dla rop naftowych wielkość jego jest zawsze wyższa niż 3,5, dla makroobjawów wynosi od 2,8 do 4,0, a dla ekstraktów bitumicznych od 0,4 do 5,8. Zarysowała się więc możliwość sklasyfikowania bituminów na podstawie wyników uzyskiwanych z badań spektrometrycznych. Wytypowanie dwóch pierwszych klas nie nastęrczało specjalnych trudności, gdyż zarówno ropy naftowe, jak ich makroobjawy (notowane w postaci wycieków w szczelinach, przemazów lub wysyconych ropą rdzeni) mieściły się w charakterystycznych przedziałach o wysokich wartościach cyfrowych.

Wydzielenie dalszych klas określających stopień podobieństwa bituminów śladowych do rop było znacznie trudniejsze. Jako kryterium pomocnicze zastosowano więc tutaj dodatkowo dane analityczne, dotyczące

Fig. 4. Absorpcja w podczerwieni roztworów kamfory o różnym stężeniu we frakcji olejowej

Infra-red spectra of camphor solutions of various concentration in oil fraction

1 — frakcja olejowa, 2 — oleje + kamfory (9% kamfory), 3 — oleje + kamfory (17% kamfory), 4 — oleje + kamfory (20% kamfory), 5 — oleje + kamfory (50% kamfory), 6 — kamfory

1 — oil fraction, 2 — oils + camphor (9% camphor), 3 — oils + camphor (17% camphor), 4 — oils + camphor (20% camphor), 5 — oils + camphor (50% camphor), 6 — camphor

Fig. 5. Absorpcja w podczerwieni roztworów tymolu o różnym stężeniu we frakcji olejowej

Infra-red spectra on thymol solutions of various concentration in oil fraction

1 — frakcja olejowa, 2 — oleje + tymol (17%), 3 — oleje + tymol (33%), 4 — oleje + tymol (50%), 5 — tymol

1 — oil fraction, 2 — oils + thymol (17%), 3 — oils + thymol (33%), 4 — oils + thymol (50%), 5 — thymol

Fig. 6. Absorpcja w podczerwieni roztworów furfuruolu o różnym stężeniu we frakcji olejowej

Infra-red spectra of furfurool solutions of various concentration in oil fraction

1 — frakcja olejowa, 2 — oleje + furfuruol (9%), 3 — oleje + furfuruol (23%), 4 — oleje + furfuruol (33%), 5 — furfuruol

1 — oil fraction, 2 — oils + furfurool (9%), 3 — oils + furfurool (23%), 4 — oils + furfurool (33%), 5 — furfurool

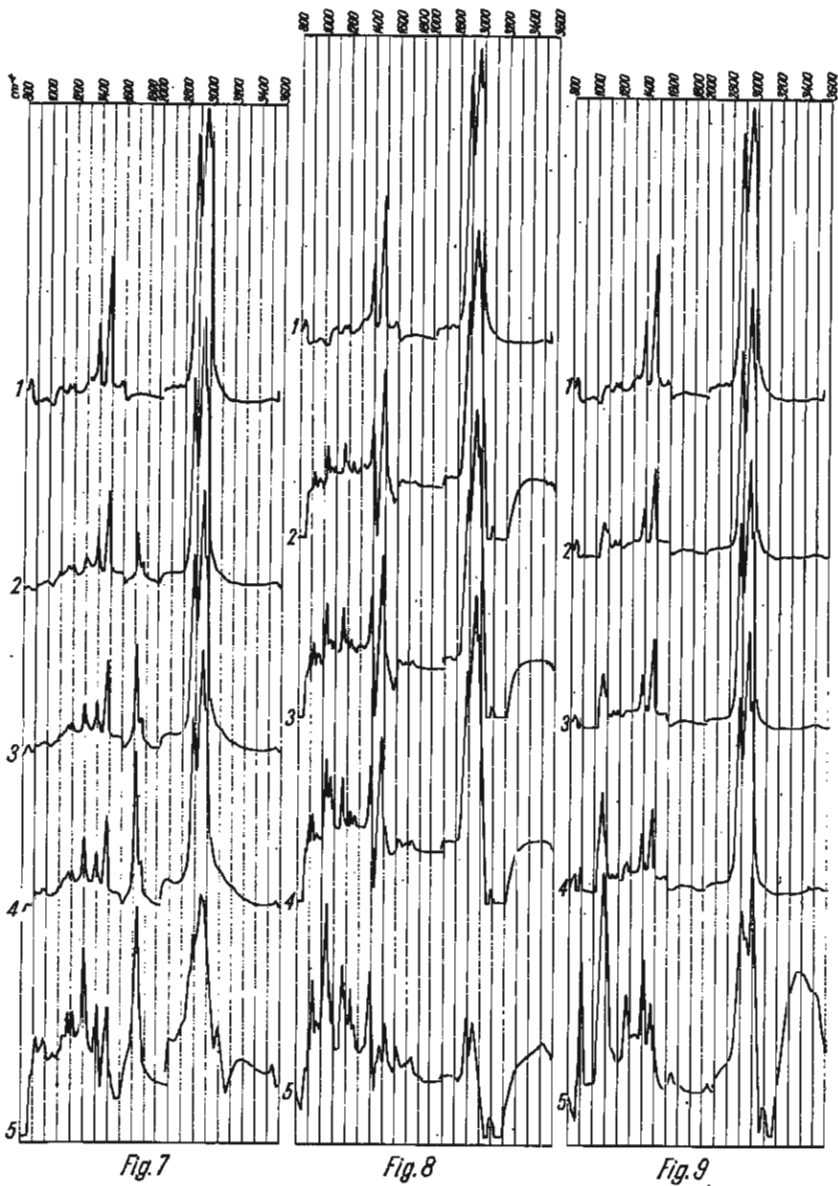


Fig. 7. Absorpcja w podczerwieni roztworów kwasu abietynowego o różnym stężeniu we frakcji olejowej
 Infra-red spectra of abietic acid solutions of various concentration in oil fraction

1 — frakcja olejowa, 2 — oleje + kwas abietynowy (17%), 3 — oleje + kwas abietynowy (33%), 4 — oleje + kwas abietynowy (50%), 5 — kwas abietynowy (1% roztwór CCl_4)

1 — oil fraction, 2 — oils + abietic acid (17%), 3 — oils + abietic acid (33%), 4 — oils + abietic acid (50%), 5 — abietic acid (1% CCl_4 solution)

przede wszystkim zawartości procentowej węglowodorów w bituminach. Wydaje się bowiem właściwe określenie stopnia podobieństwa do rop na podstawie ich podstawowego składnika, jakim są węglowodory. Nie jest to wprawdzie jednoznaczne z określeniem stopnia zmetamorfizowania, lecz w większości przypadków z nim zbieżne.

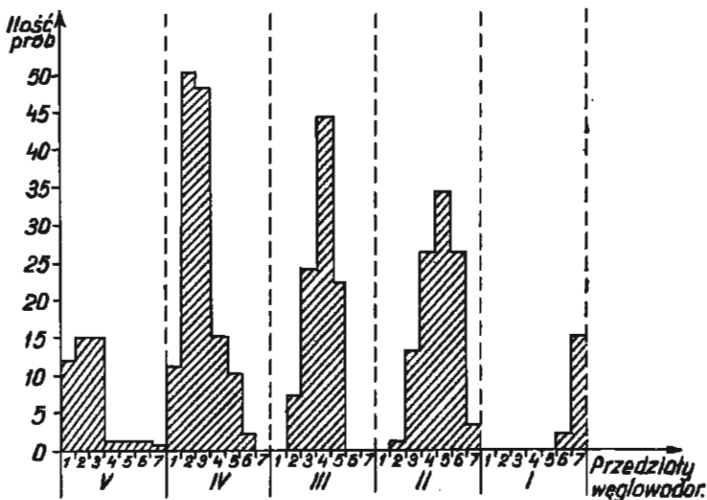


Fig. 10. Częstość występowania bituminów w poszczególnych klasach zmetamorfizowania z uwzględnieniem zawartości węglowodorów

Frequency of bitumen occurrence in the individual classes of metamorphism, the hydrocarbon content inclusive

1 — od 0 do 10% węglowodorów, 2 — od 11 do 20% węglowodorów, 3 — od 21 do 30% węglowodorów, 4 — od 31 do 40% węglowodorów, 5 — od 41 do 50% węglowodorów, 6 — od 51 do 60% węglowodorów, 7 — powyżej 60% węglowodorów
 1 — from 0 to 10% hydrocarbons, 2 — from 11 to 20% hydrocarbons, 3 — from 21 to 30% hydrocarbons, 4 — from 31 to 40% hydrocarbons, 5 — from 41 to 50% hydrocarbons, 6 — from 51 to 60% hydrocarbons, 7 — more than 60% hydrocarbons

Fig. 8. Absorpcja w podczerwieni roztworów alkoholu furfurylowego o różnych stężeniach we frakcji olejowej

Infra-red spectra of furfuryl alcohol solutions of various concentration in oil fraction

1 — frakcja olejowa, 2 — oleje + alkohol furfurylowy (9%), 3 — oleje + alkohol furfurylowy (17%), 4 — oleje + alkohol furfurylowy (23%), 5 — alkohol furfurylowy
 1 — oil fraction, 2 — oils + furfuryl alcohol (9%), 3 — oils + furfuryl alcohol (17%), 4 — oils + furfuryl alcohol (23%), 5 — furfuryl alcohol

Fig. 9. Absorpcja w podczerwieni roztworów etanolu o różnym stężeniu we frakcji olejowej

Infra-red spectra of ethanol solutions of various concentration in oil fraction

1 — frakcja olejowa, 2 — oleje + alkohol etylowy (9%), 3 — oleje + alkohol etylowy (17%), 4 — oleje + alkohol etylowy (33%), 5 — alkohol etylowy (1% w CCl₄)
 1 — oil fraction, 2 — oils + ethyl alcohol (9%), 3 — oils + ethyl alcohol (17%), 4 — oils + ethyl alcohol (33%), 5 — ethyl alcohol (1% in CCl₄)

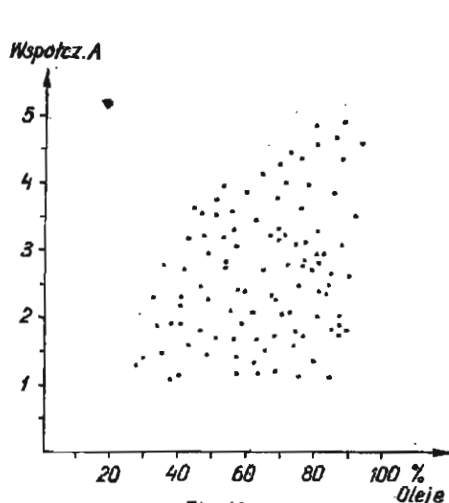


Fig. 11

Fig. 11. Zależność współczynnika A od zawartości olejów w bituminach
Dependence of coefficient A upon oil content in bitumens

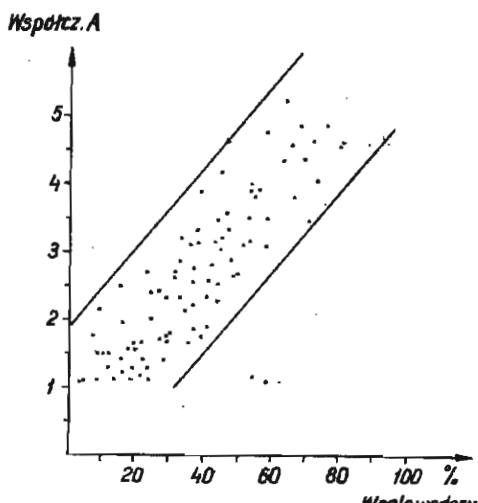


Fig. 12

Fig. 12. Zależność współczynnika A od zawartości węglowodorów w bituminach
Dependence of coefficient A upon hydrocarbon content in bitumens

Ilości węglowodorów w bituminach śladowych są w przebadanych próbkach bardzo zróżnicowane. Próbki te zostały tak dobrane, by pochodziły z różnych regionów Polski, z różnych wiekowo skał i były różnorodne pod względem geochemicznym. Obejmują one tak szeroki wachlarz warunków geologicznych, że wydaje się możliwe ustalenie na ich podstawie pewnych wartości ogólnych. W tym celu rozpatrzone zostały wąskie przedziały wartości współczynnika A w zestawieniu z ilością węglowodorów w próbkach danego przedziału najczęściej spotykaną i na tej podstawie wytypowano dalsze trzy klasy, w skład których wchodzi bituminy śladowe. Klasy te obejmują wartości współczynnika A poniżej 1,2, od 1,2 do 1,4 oraz od 1,5 do 2,8. Na figurze 10 zobrazowana jest częstotliwość występowania w każdej z ustalonych klas bituminów o określonej zawartości węglowodorów.

Zestawiono również wyniki pomiarów absorpcji z innymi danymi dotyczącymi składu bituminów, jak zawartość procentowa olejów (fig. 11) oraz zawartość procentowa węglowodorów w bituminach (fig. 12). Jak widać z wykresów, w przypadku olejów nie ma miejsca żadna wyraźniejsza zależność ze współczynnikiem A , natomiast w przypadku węglowodorów zależność ta istnieje. Przyjęto więc, że w dalszych rozważaniach nad klasyfikacją stopnia zmetamorfizowania bituminów obok współczynnika A brana będzie pod uwagę przede wszystkim procentowa zawartość węglowodorów w danej próbce.

Uzyskany drogą mierzenia pól absorpcji w podczerwieni podział bituminów tworzy skalę stopnia zmetamorfizowania, na jednym końcu której znajdują się bituminy zawierające głównie związki typu niewęglowo-

Tabela 1

Klasyfikacja stopnia zmetamorfizowania bituminów

Klasa	Stopień zmetamorfizowania	Współczynnik A
I	ropy naftowe	powyżej 3,5
II	mikroropy	od 2,8 do 3,5
III	bituminy wysoko zmetamorfizowane	od 1,5 do 2,7
IV	bituminy nisko zmetamorfizowane	od 1,2 do 1,4
V	bituminy bardzo nisko zmetamorfizowane	poniżej 1,2

dorowego, o ilości tlenu przekraczającej 20%, będące na bardzo niskim poziomie przeobrażeń i nie wykazujące podobieństwa do ropy naftowych. Na drugim z kolei krańcu tej skali znajdują się ropy naftowe zakumulowane w większych ilościach. Pomiedzy tymi dwoma punktami leżą bituminy o stopniowo wzrastającym poziomie zmetamorfizowania, upodabniające się coraz bardziej do ropy naftowej.

Dla ułatwienia interpretacji geochemicznej, która ma się w znacznym stopniu oprzeć na tych badaniach, wydzielone klasy bituminów uszeregowano i przyporządkowano określonym w ogólny sposób stopniom zmetamorfizowania. Proponowana klasyfikacja przedstawiona jest w tabeli 1.

MOŻLIWOŚCI INTERPRETACJI GEOCHEMICZNEJ NA PODSTAWIE WSPÓŁCZYNNIKA ZMETAMORFIZOWANIA BITUMINÓW ORAZ ILOŚCI I SKŁADU ZAWARTYCH W NICH WĘGLOWODORÓW

Przeanalizowanie kilkuset próbek bituminów pochodzących z różnych obszarów Polski wykazało możliwości, jakie kryją się w zestawieniu stopnia zmetamorfizowania bituminów z jakością i ilością zawartych w nich węglowodorów oraz z innymi danymi o środowisku geochemicznym. Wyprowadzone na tej podstawie wnioski rzucają światło na tak trudną do uchwycenia dynamikę przemian bituminów, a powiązanie ich z aspektami geologicznymi pozwala na sformułowanie wniosków o perspektywach roponośności badanych utworów skalnych.

Poniżej przytoczone zostaną przykłady, w których interpretacja współczynnika zmetamorfizowania i składu węglowodorów dostarcza rozszerzonego obrazu aktualnej pozycji badanych bituminów w procesach powstawania złóż ropy naftowej.

BITUMINY ZAWARTE W SKALACH, Z KTÓRYCH UZYSKANO PRZYPIŁYW ROPY NAFTOWEJ

Na wstępie, dla sprawdzenia w praktyce zastosowanej klasyfikacji bituminów, rozpatrzono współczynnik zmetamorfizowania A oraz ilość i rodzaj węglowodorów w substancji bitumicznej zawartej w tych seriach skalnych, w których notowany był przypiływ ropy naftowej. Na badanym obszarze Nizy Polskiego niewielkie przypiływy ropy naftowej miały miejsce w otworze Kętrzyn w seriach dolnego syluru oraz w górnym dewonie otworu Niedrzwica.

Warstwy dolnego syluru w otworze Kętrzyn utworzone są z porowatych wapieni gruzowych, przesyconych ropą naftową, której przypiływ uzyskano w przedziale głębokości 1520—1530 m. Stropowe warstwy łupków leżące bezpośrednio nad tą serią zawierają nisko zmetamorfizowane bituminy (klasa IV), ubogie w węglowodory (21—32%), o znacznej domieszce aromatów w węglowodorach (do 34%). Przejście do serii ropońskiej zaznacza się zdecydowaną zmianą stopnia zmetamorfizowania bituminów na klasę I. Wzrasta silnie udział węglowodorów w bituminach (60—75%) i dominują w nich węglowodory nasycone (ponad 90%), charakterystyczne dla ropy naftowej uzyskanej z tego otworu. Podścielające utwory mułowców ordowiku zawierają nisko zmetamorfizowane bituminy (klasa IV), o małej na ogół zawartości węglowodorów (20—38%). Jak widać z przytoczonych danych, przebieg absorpcji w podczerwieni i związany z nim współczynnik zmetamorfizowania A , bardzo wyraźnie rozgraniczają warstwy zawierające ropę naftową i warstwy otaczające. Rozróżnienia tego nie można natomiast przeprowadzić na podstawie np. tak często stosowanego wskaźnika, jakim jest skład grupowy bituminów. Ilości olejów w ekstrahowanych ze skał bituminach są we wszystkich trzech seriach wysokie i na ich podstawie można by całość zawartych w nich bituminów uznać za ropę naftową. Jednak zarówno ilości węglowodorów, jak dane z analizy elementarnej (około 18% O+S+N w bituminach łupków syluru i około 15% O+S+N w bituminach mułowców ordowiku) nie potwierdzają tego określenia i świadczą raczej o małym podobieństwie tych bituminów do rop naftowych.

W otworze Niedrzwica kolektorem ropy naftowej były szczelinowate i spękane wapienie dewonu. W związku z tym makroobjawy ropy naftowej miały tu odmienny charakter niż w porowatym odcinku skalnym wiercenia Kętrzyn, gdzie rdzenie były przesycone ropą. W Niedrzwicy makroobjawy występowały wówczas, gdy w rdzeniach pojawiały się szczeliny i kawerny. W związku z tym przy oznaczaniu bituminów w seriach dewonu wystąpiło duże zróżnicowanie w poziomie zmetamorfizowania bituminów i zaobserwowano punktowe pojawianie się bituminów o bardzo wysokim poziomie przeobrażeń. I tak w przebadanym odcinku profilu na głębokościach 2523,8 m i 2697,4 m napotkano na bituminy o charakterze mikroropy (klasa II), poza tym w całym profilu dewonu występowały nisko zmetamorfizowane bituminy, zaliczające się do klas IV i V. Zastanawiający może się wydać fakt, że w próbkach skał, w których ze szczelin wyciekała ropa naftowa, notuje się występowanie bituminów klasy II, a nie klasy I. Przyczyną tego jest prawdopodobnie zastosowana tu standardowa metoda ekstrakcji rozdrobnionej skały chloroformem, co powoduje wymywanie oprócz ropy naftowej znajdującej się w szczelinach także bituminów rozproszonych w skałach, a będących na niższym poziomie przeobrażeń. Domieszka tych bituminów rzutuje, oczywiście, na ostateczny kształt krzywych absorpcji ekstraktu, jednak wobec znacznej przewagi ilościowej ropy w badanej próbce, nie może w poważniejszy sposób zniekształcić wyników. Przy seryjnych badaniach należy zawsze liczyć się z możliwością występowania tego zjawiska, szczególnie w przypadkach, gdy ogólna ilość substancji organicznej w skale jest podwyższona, co związane jest zwykle ze wzrostem ilości syngeneicznych bituminów. Przy znacznie zwiększającej się ilości węgla orga-

nicznego w skałach słuszne jest wprowadzenie dodatkowego oznaczenia substancji bitumicznej nie drogą ekstrakcji, ale np. przez szybkie splukanie ze skały makroobjawów ropy rozpuszczalnikiem organicznym o małej aktywności.

BITUMINY ŚLADOWE SERII „PROWADZĄCYCH” (PRAWDOPODOBNIĘ
ROPEŃ NAFTOWĄ

Badania bituminów przeprowadzone na dużą skalę na Niżu Polskim wykazały, że w wielu wypadkach bituminy kwalifikujące się jako ropy naftowe występują tu nie tylko w postaci wycieków czy innego typu makroobjawów, lecz także jako rozproszona substancja bitumiczna, obecna w skałach często w bardzo niewielkich ilościach.

Przykładem tego może być występowanie w piaskowcach górnego łiasu w kilku wierceniach środkowej Polski śladowych bituminów klasy I. Cechą charakterystyczną tych bituminów był przy tym podobny skład węglowodorów, który pozwalał przypuszczać, że mają one wspólne źródło. Ponieważ zarówno warstwy głębiej zalegających utworów łiasu, jak nadległe serie aalenu zawierały bituminy o niższym stopniu zmetamorfizowania i innym charakterze chemicznym, a omawiane stropowe warstwy łiasu są ubogie w substancję organiczną, co nie dawało możliwości przypuszczenia, że są to bituminy syngenetyczne z osadami piaskowców, zjawisko ropopodobnych bituminów zostało powiązane z procesami migracji, a warstwy piaskowców górnego łiasu w tym rejonie zostały uznane za serie prowadzące ropę naftową (J. Calikowski, 1968).

Rozproszone bituminy klasy rop naftowych występują również w łupkach fliszowych wierceni Zakopane. Łupki te tworzą jednorodną serię o miąższości około 1000 m, w której niezależnie od głębokości występują bituminy o najwyższym poziomie przeobrażenia (klasy I i II). Uderza tu zarówno podobny charakter chemiczny bituminów i węglowodorów, jak też niska jak na ropy zawartość węglowodorów, wynosząca przeciętnie około 40% całości bituminów. Wysoki poziom zmetamorfizowania bituminów, mała ilość węglowodorów oraz charakterystyczne cechy geologiczne fliszu podhalańskiego pozwoliły J. Calikowskiemu na przedstawienie hipotezy o autigenicznym pochodzeniu ropy naftowej we fliszu podhalańskim (J. Calikowski, B. Gondek, K. Szpanier, 1968a).

Na obszarze fliszu podhalańskiego przeprowadzone zostały również badania substancji organicznej pochodzącej z naturalnych odsłoneń serii fliszowych. Uzyskane wyniki wykazały, że bituminy pochodzące z tych odkrywek znajdują się na wysokim poziomie zmetamorfizowania (klasa II i III), a nierzadko mają one cechy kwalifikujące je jako ropy naftowe (klasa I). Charakterystyczna była tu mała ilość węglowodorów w bituminach i wysoka zawartość żywic i asfaltenów. Szczegółowe badania węglowodorów wykazały, że są to w przeważającej mierze węglowodory nasycone, głównie wielocząsteczkowe, o długich łańcuchach parafinowych. Połączenie wysokiego stopnia zmetamorfizowania bituminów z małą ilością zawartych w nich węglowodorów nasuwa przypuszczenie, że jest to pozostałość po intensywnie przebiegającej migracji ropy naftowej, a uderzające podobieństwo tych cech we wszystkich niemal przebadanych punktach Podhala wskazuje na to, że procesy te obejmowały cały obszar (J. Calikowski, B. Gondek, K. Szpanier, 1968b).

BITUMINY POCHODZĄCE ZE SKAŁ PRZYPUSZCZALNIE MACIERZYSTYCH DLA ROPY NAFTOWEJ

W przeprowadzanych badaniach kilkakrotnie napotymano na specyficzny układ cech bituminów, w którym przy bardzo wysokim współczynniku zmetamorfizowania występowały małe ilości silnie aromatycznych węglowodorów. Bituminy te znajdowano przy tym z reguły w skałach bogatych w substancję organiczną.

Za przykład może tu służyć próbka łupków pochodzących z kimerydu jednego z wierceń w środkowej Polsce, zawierająca 5,62% C_{org} i 0,406% bituminów. Stopień zmetamorfizowania tych bituminów określony został jako bardzo wysoki (klasa II), mimo że zawierały one tylko 30% węglowodorów, wśród których dominowały aromaty (76%). Wysoki stopień zmetamorfizowania przy znikomej praktycznie ilości węglowodorów nasyconych (7%) nasuwa wniosek, że pozostałe składniki bituminów zawierają muszą bardzo duże ilości struktur parafinowych i naftenowych, przy małym stosunkowo stopniu utlenienia całej substancji (podobna sytuacja spotykana jest w żywicach i asfaltenach rop naftowych, gdzie również ilość pierwiastków heterogenicznych jest stosunkowo mała, a dominują struktury wysokocząsteczkowych węglowodorów nasyconych). Idąc dalej za tym tokiem rozumowania można przyjąć, że nienormalny stosunek ilościowy węglowodorów nasyconych i aromatycznych został wywołany oddaniem przez skałę głównej masy węglowodorów nasyconych w postaci ropy naftowej. W takim przypadku skład pozostałych w skałe bituminów wykazuje całkowitą zgodność z tezą D. G. Hobsona (1966) i K. F. Rodionowej (1967), według której skała macierzysta po oddaniu ropy naftowej musi być znacznie bogatsza w węglowodory aromatyczne niż ropa, która z niej wymigrowała. Tak więc łupki kimerydu w omawianym wierceniu można z dużym prawdopodobieństwem uznać za skałę macierzystą dla ropy naftowej, z której ropa już wymigrowała.

BITUMINY SERII MAŁO PERSPEKTYWICZNYCH

Jednym z trudniejszych problemów przy interpretacji wyników badań geochemicznych jest właściwa ocena utworów bogatych zarówno w substancję organiczną, jak też w bituminy. Z cytowanych na wstępie metod oceny prognostyczności skał jest widoczne, że powszechne jest opieranie się przede wszystkim na danych dotyczących ilości bituminów zawartych w skałe. Innym, równie często spotykanym pozytywnym wskaźnikiem jest podwyższenie się w skałe zawartości całej substancji organicznej (A. Ronow, 1958; W. Zorella, 1963). Posługując się tymi kryteriami, każdą skałę o podwyższonej ilości węgla organicznego lub bituminów należy ocenić pozytywnie z punktu widzenia możliwości tworzenia się w niej ropy naftowej.

Badanie stopnia zmetamorfizowania rzuca nieco odmienne światło na to zagadnienie i stwarza możliwości rozgraniczenia skał o prognozach pozytywnych i skał nieperspektywicznych.

W poprzednim punkcie omówiony był przypadek, gdy zwiększona zawartość węgla organicznego i bituminów w skałe wiązała się z wysokim stopniem zaawansowania przemian tych ostatnich i gdy wszystkie para-

metry zgodnie wskazywały pozytywną rolę, jaką mogły odegrać badane utwory w generacji ropy naftowej.

Zgodność taka nie jest jednak regułą i w badaniach geochemicznych napotyka się również na zjawisko odwrotne. Jako typowy można przytoczyć tu przykład środkowej jury na obszarze Polski centralnej. W łożach górnego i dolnego aalenu kilku przebadanych wierceń występują znaczne ilości substancji organicznej (od 1,9% do 6,4% C_{org}), a także podwyższona zawartość bituminów (od 0,055% do 0,403%), co stwarza przesłanki dla pozytywnej oceny tych skał, jako ewentualnych skał macierzystych dla ropy naftowej. Oznaczenie stopnia zmetamorfizowania substancji bitumicznej oraz ilość i rodzaj zawartych w niej węglowodorów przeczy jednak tym pozytywnym prognozom. Bituminy są na ogół nisko i bardzo nisko zmetamorfizowane (klasa IV i V), zawierają nieznaczne ilości węglowodorów (12—29%), wśród których zdecydowanie przeważają aromaty. Bliższe zapoznanie się z charakterem węglowodorów aromatycznych (B. Gondek, 1966) wykazało, że głównym ich składnikiem są wysokocząsteczkowe poliaromaty. Przewaga tego typu związków oraz niski poziom zmetamorfizowania bituminów sugerują, że w omawianych utworach mimo nagromadzenia się znacznych ilości materiału organicznego, nie zaistniały takie warunki geochemiczne, które spowodowałyby przeobrażenie jej w ropę naftową.

PODSUMOWANIE WYNIKÓW

Przy podejmowaniu próby określenia w możliwie wymierny sposób stopnia zmetamorfizowania rozproszonych w skałach bituminów, brane były pod uwagę trudności wynikające z braku jednoznacznych sformułowań teoretycznych w mechanizmie przemian substancji organicznej w ropę naftową, jak też ze skomplikowanej budowy bituminów, których przemiany miały być oznaczane. Niemniej jednak praktyczna konieczność badania tysięcy próbek bituminów i przeprowadzanie geochemicznej interpretacji uzyskiwanych wyników, zmuszała do szukania możliwie prostego kryterium, które dałoby pewien pogląd na stopień przeobrażeń badanych bituminów i pozwoliło je wiązać z ropą naftową.

Po przeanalizowaniu dostępnych metod, zdecydowano położyć główny nacisk na oznaczanie absorpcji w podczerwieni ekstraktu bitumicznego w całości oraz na ilościowe i jakościowe badania węglowodorów zawartych w bituminach. Sięgnięcie do badań spektrometrycznych podyktowane było z jednej strony dużymi walorami poznawczymi tej metody, z drugiej zaś — jej prostotą i możliwością zastosowania w seryjnych badaniach małych ilości ekstrahowanych bituminów.

Na podstawie prawdopodobnego składu chemicznego bituminów będących na różnych poziomach przeobrażeń oraz własności absorpcyjnych charakterystycznych dla tych przeobrażeń grup związków opracowany został sposób klasyfikacji bituminów, określający stopień ich zmetamorfizowania. Metoda opiera się na pomiarze powierzchni pól absorpcji ekstraktu bitumicznego w obszarach częstotliwości 2800—3000 cm^{-1} i 1000—1330 cm^{-1} i ustalaniu ich ilorazu, oznaczonego jako współczynnik zmetamorfizowania A .

W toku dalszych prac ustalone zostały przedziały wartości współczynnika zmetamorfizowania, odpowiadające określonym w przybliżeniu stopniom przeobrażeń bituminów. W myśl przyjętych w pracy kryteriów, I klasa przeobrażeń odpowiada swym poziomem ropom naftowym, a współczynnik A przybiera w niej wartości wyższe niż 3,5. II klasa przeobrażeń, określona jako mikroropy, obejmuje wartości współczynnika A od 2,8 do 3,5. Za III klasę przeobrażeń uważa się wysoko zmetamorfizowane bituminy o współczynniku A od 1,5 do 2,7. IV klasa obejmuje nisko zmetamorfizowane bituminy, w których współczynnik A wynosi od 1,2 do 1,4. Bardzo nisko zmetamorfizowane bituminy klasy V mają współczynnik A poniżej 1,2.

Na podstawie przeprowadzonych oznaczeń zawartości węglowodorów w bituminach stwierdzono, że wydzielonym stopniom przeobrażeń przypisać można na ogół określoną zawartość węglowodorów w bituminach, co jest zgodne z przyjętymi założeniami o mechanizmie przemian substancji organicznej w ropę naftową.

Niezgodności występujące pomiędzy ustalonym dla danej próbki stopniem zmetamorfizowania a ilością zawartych w niej węglowodorów stanowią — jak się okazało — istotną wskazówkę interpretacyjną, służącą między innymi do określania kierunku i dynamiki przemian bituminów w badanym obszarze.

Zakład Geologii Ropy i Gazu
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 30 czerwca 1970 r.

PIŚMIENNICTWO

- CALIKOWSKI J. (1968) — Zestawienie wyników badań geochemicznych utworów mezozoiku antyklinalium kujawskiego. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.
- CALIKOWSKI J., GONDEK B., SZPANIER K. (1968a) — Zagadnienie genezy i migracji bituminów fliszu podhalańskiego w świetle badań geochemicznych materiału z wiercenia Zakopane. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.
- CALIKOWSKI J., GONDEK B., SZPANIER K. (1968b) — Geochemiczna charakterystyka bituminów fliszu podhalańskiego. Kwart. geol., 12, p. 916—934, nr 4. Warszawa.
- COLOMBO U., SIRONI G. (1961) — Geochemical analysis of Italian oils and asphalts. Geochim. Cosmochim. Acta, 25, p. 24—51, nr 1.
- GONDEK B. (1966) — Występowanie i budowa węglowodorów w bituminach labilnych jury i kredy w środkowej Polsce. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.
- HOBSON G. D. (1966) — The organic geochemistry of petroleum. Referat wygłoszony w czasie British Association Meeting, w Nottingham.
- NOWAK J. M. (1966) — Rozmieszczenie pierwiastków śladowych V i Ni w poszczególnych frakcjach rop naftowych z Niżu Polskiego. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.

- RAO C. N. R. (1963) — Geochemical Applications of Infrared Spectroscopy. Acad. Press.
- ZORELLA W. M. (1963) — Organic geochemistry of shales. Symposium on production and exploration chem. Los Angeles Meeting.
- РОДИОНОВА К. Ф. (1967) — Геохимия рассеянного органического вещества и нефтематеринских пород девонских отложений Волго-Уральской области. Изд. Недра. Москва.
- РОНОВ А. В. (1958) — Органический углерод в осадочных породах (в связи с нефтеносностью). Геохимия, № 5, стр. 15—19.

Барбара ГОНДЕК

СТЕПЕНЬ МЕТАМОРФИЗАЦИИ РАССЕЯННЫХ БИТУМОВ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ПРИ ПОИСКАХ НЕФТИ

Резюме

Исследования спектров абсорбции в диапазоне ИК, характерных для основных компонентов битумной субстанции, позволило выделить интервалы частот тех соединений, которые имеют самое большое значение в преобразованиях битумов и нефтей, известное количество которых в исследуемых субстанциях может определить взгляд на степень метаморфизации битумной субстанции. Наиболее характерными для преобразования битумов признаны, с одной стороны, структуры метаново-нафтеновых углеводородов (CH_3 , CH_2 , CH), в которых, согласно принятым основам, содержание в битумах возрастает по мере увеличения степени метаморфизации органической субстанции. С другой стороны, принята во внимание гетерогенная часть битумов, а именно их кислородные, серные и азотные соединения, увеличение содержания которых может указывать на малую степень метаморфизации, или на вторичные процессы, снижающие степень подобия битумов и нефтей.

Количественное соотношение этих двух величин, выраженное коэффициентом А, полученное путем измерения полей абсорбции в диапазоне спектров $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ и $1000\text{--}1330\text{ см}^{-1}$, составляет шкалу степени метаморфизации битумов от низко метаморфизованных вплоть до нефтей. Принятая шкала позволяет выделить пять классов битумов.

В статье приведены примеры использования классификации битумов при геохимических интерпретациях различных геологических элементов Польши.

Barbara GONDEK

METAMORPHISATION DEGREE OF TRACE BITUMENS AS A COEFFICIENT IN SEARCH FOR CRUDE OIL

Summary

Investigations of absorption bands within the IR range, characteristic of the main components of bituminous substance, allowed the frequency intervals of the compounds, which are extremely important in the changes of bitumines and

crude oils, to be distinguished. The known quantities of these compounds in the substances investigated may throw light on the metamorphisation degree of bituminous substance. To the highly representative for alteration of bitumens are referred the structures of saturated hydrocarbons (CH_3 , CH_2 , CH), the amount of which in bitumens increases, according to the accepted arguments, with the increase of metamorphisation of the organic substance. On the other hand, the heterogenous part of bitumens, i.e. their oxygen, sulphur and nitrogen compounds, has also been taken into account. An increased content of these compounds may point to a small metamorphisation, or to the secondary processes that decrease the degree of similarity of bitumens to crude oil.

The numerical relation of two magnitudes obtained by measuring the absorption fields within the bands $2800-3000^{-1}$ and $1000-1330^{-1}$, expressed as coefficient A, makes the scale of metamorphisation of bitumens, from low-metamorphosed to crude oils. The scale here accepted allows us to distinguish five classes of bitumens — from the crude oil to low-metamorphosed bitumens.

The article shows some examples of using the subdivisions of bitumens in the interpretation of geochemistry of various geological units of Poland.