

Krystyna SZPANIER

Analiza porównawcza związków niewęglowodorowych bituminów i rop naftowych metodą spektroskopii w podczerwieni

WSTĘP

Ustalanie dróg migracji, stopnia przemian bituminów oraz ich związku z ropą naftową występującą w złożach, to zadanie geochemii naftowej o znaczeniu nie tylko teoretycznym, ale również praktycznym, wykorzystywanym w poszukiwaniach ropy naftowej. Bardzo różnorodne są drogi prowadzące do rozwiązywania tych zagadnień. Należą do nich między innymi szczegółowe badania węglowodorów zarówno w ropach, jak i bituminach, ustalanie powinowactwa rop i bituminów, badanie związków metaloporfirynowych i in. Rozwijają się też coraz szerzej badania związków żywiczno-asfaltenowych rop naftowych i bituminów. Jedną z przesłanek wskazujących na potrzebę takich badań jest hipoteza przewidująca wspólną budowę strukturalną dla drobin asfaltenów stanowiących frakcję ropy oraz asfaltenów, będących frakcją bituminów ze skały macierzystej tejsze ropy.

W przedstawionym opracowaniu rozszerzono zakres badań także na związki niewęglowodorowe zawarte w olejach, które dotąd z reguły pomijano. Związki niewęglowodorowe olejów, jako substancje o stosunkowo małych drobinach, mają większe możliwości przemieszczania się łącznie z węglowodorami w czasie migracji i mogą być traktowane jako jeden z istotnych wskaźników korelacyjnych, dający pogląd na długość drogi bituminów migrujących i odległości bituminów epigenetycznych od ich źródła.

Opierając się na identyfikowaniu strukturalnych grup chemicznych w drobinach niewęglowodorowych bituminów i rop, przy zastosowaniu analizy spektralnej w podczerwieni, przedstawiono dla różnych obszarów Polski przykłady pozwalające na przegląd możliwości, jakie daje analiza tych związków w interpretacji geochemicznej. Kolejno omówiono przykłady badań części niewęglowodorowej bituminów i rop naftowych z obszaru lubelskiego, z utworów starszego paleozoiku obniżenia podlaskiego oraz z fliszu podhalańskiego. Ten ostatni przykład, różniący się tematycz-

nie od dwóch poprzednich przedstawiony został dla wykazania szerokiego wachlarza możliwości tego rodzaju badań w zastosowaniu dla różnych jednostek geologicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA I ZAŁOŻENIA INTERPRETACJI

Ropy naftowe i ich ślady napotymane w postaci przemazów i nacieków oraz bituminy wyekstrahowane ze skały rozdzielano na drodze chromatografii na trzy zasadnicze frakcje — oleje, żywice i asfalteny. Z olejów, również metodą chromatografii, wydzielano ponadto frakcję tzw. związków niewęglowodorowych olejów. Każdą z tych trzech frakcji obejmujących w sumie całość związków niewęglowodorowych bituminów i rop, a mianowicie związki niewęglowodorowe olejów, żywice i asfalteny osadzano na spektralnie czystym KBr i przygotowano do badania w formie bardzo cienkich płytek-pastynek. Pastyneki badano następnie na spektrofotometrze UR-10, wykonując dla każdej widmo absorpcji w zakresie od $600\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$.

Badania oparte zostały na następujących założeniach:

1. Widmo absorpcji jest cechą charakterystyczną substancji i określa jednoznacznie jej grupy strukturalne.

2. Drobinę asfaltenów — w myśl hipotezy opracowanej na podstawie wielu badań — stanowi struktura utworzona z płaskich płytek skondensowanych pierścieni aromatycznych oraz kulistych drobin skondensowanych pierścieni naftenowych powiązanych ze sobą krótkimi łańcuchami parafinowymi, w której strukturalnie podobne jednostki powtarzają się mniej lub więcej regularnie.

W literaturze często spotyka się sugestie, że różnica między asfaltenami i żywicami leży głównie w liczbie strukturalnych jednostek na drobinę. Struktura związków niewęglowodorowych olejów, w konsekwencji takiego rozumowania, będzie zależała od dalszego stopnia rozwoju budowy substancji organicznej skały macierzystej.

3. Analiza spektralna wykazuje jakie jednostki strukturalne wchodziły w budowę badanej drobin, a zmiany absorpcji w charakterystycznych pasmach wyznaczają zmiany w ilości i jakości jednostek strukturalnych tworzących drobinę, określając ich względny stosunek ilościowy.

Analizując stosunek ilościowy grup strukturalnych w drobinie należy brać pod uwagę, że:

a) absorpcja w pasmach charakterystycznych dla grup CH_3 — (1385 , $2862\text{--}2972\text{ cm}^{-1}$), CH_2 = (1470 i $2843\text{--}2936\text{ cm}^{-1}$) i $\text{CH} \equiv$ ($1370\text{--}1450$, $2860\text{--}2940\text{ cm}^{-1}$) jest wprost proporcjonalna od ich zawartości w drobinie;

b) analiza absorpcyjna dla związków aromatycznych ($760\text{--}875$, $1600\text{--}1700$ i $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$) jest mniej czuła;

c) już małe ilości związków tlenowych powodują znaczną absorpcję w swych charakterystycznych pasmach ($1120\text{--}1235$, $1700\text{--}1800$ i $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$);

d) absorpcja pewnych grup wpływa na podniesienie się absorpcji innych, itp.

Oporając się na powyższych założeniach analizowano przebieg absorpcji trzech wyodrębnionych frakcji związków niewęglowodorowych. Analogiczny przebieg wykresów wskazywał podobieństwo budowy struktural-

nej badanych frakcji, zaś różnice w wykresach na jej odmiennosc. Wnioskując dalej, identycznosc wykresow musi wskazywac na tozsamosc substancji organicznej z jakiej pochodza badane frakcje (wydzielone przy zachowaniu tych samych warunkow metody), różnice zaś bądź na odmiennosc wyjściowej substancji organicznej, bądź warunkow w jakich się ona znajdowała i ulegała przemianom. Analiza spektralna ujawniła w wielu przypadkach wzajemną zależność badanych frakcji — związków niewęglowodorowych olejow, żywic i asfaltenow — co prowadzi do wniosku o jednym źródle pochodzenia i wspólnej historii przemian, a być może i syngenetyczności bituminow z osadem. Podobienstwo analogicznych frakcji w pewnych seriach osadow czy też z określonego obszaru sugeruje wzajemną ich więz i wspólne pochodzenie. Zmiany absorpcji obserwowane na wykresach, związane ze zwiększeniem się ilości struktur bardziej uwodornionych przy przejściu od asfaltenow do związków niewęglowodorowych olejow, mogą być pierwszą wskazówką przemian badanej substancji w ropę naftową.

OBSZAR LUBELSKI

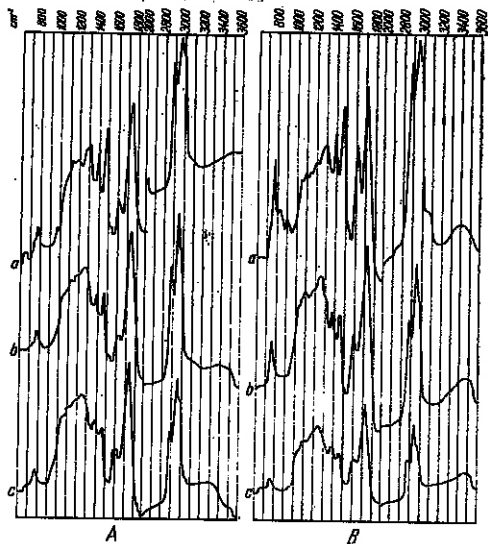
BADANIA BITUMENOW Z SERII WĘGLANOWEJ DEWONU
WIERCENIA LUBLIN

Z serii dewonu wiercenia Lublin przebadano niewęglowodorowe frakcje bituminow ekstrahowanych z próbek z głębokości od 2379 do 2712 m. Wykresy absorpcji z duzego odcinka profilu, a mianowicie od 2379 do 2614

Fig. 1. Absorpcja w podczerwieni związków niewęglowodorowych bituminow z utworow dewonu wiercenia Lublin IG 1 z głęb. 2464 m (A) oraz 2650 m (B)

Absorption of non-hydrocarbon compounds of bitumens in infra-red radiation, sampled from the Devonian formations pierced by the bore hole Lublin IG 1 at a depth of 2464 m (A) and at a depth of 2650 m (B)

a — związki niewęglowodorowe olejow,
b — żywice, c — asfalteny
a — non-hydrocarbon compounds of oils, b — resins, c — asphaltenes



m okazały się identyczne dla poszczególnych frakcji z wszystkich próbek; jedynie w stosunku do kilku próbek asfaltenow z głębokości 2515 do 2603 m (ale nie dla wszystkich z tego przedziału) nieco od siebie odbiegają. Interesujący dla próbek bituminow omawianej serii jest kierunek zmian strukturalnych w budowie tych trzech frakcji. Jak widać na fig. 1 zmiany zaznaczają się dla pasm widna, charakterystycznych dla absorpcji grup

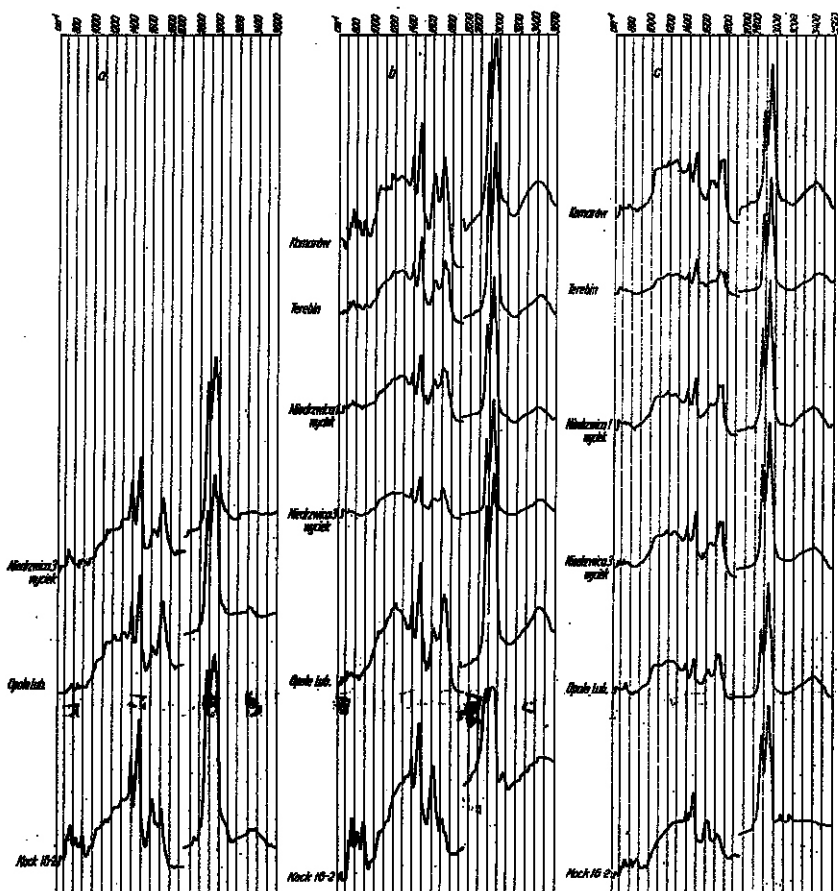


Fig. 2. Absorpcja w podczerwieni związków niewęglowodorowych rop i makroobjawów rop Lubelszczyzny

Absorption of non-hydrocarbon compounds of crude oils and of macro-manifestations of crude oils in infra-red radiation; region of Lublin

Objaśnienia jak na fig. 1

Explanations as in Fig. 1

związków węglowodorowych; obniża się ona zdecydowanie w kierunku od związków niewęglowodorowych olejów do asfaltenów. W części widm charakterystycznych dla aromatów zmiany dają się dopiero zauważyć na wykresach próbek z głębokości 2650 m.

Na podstawie podobieństwa związków niewęglowodorowych bituminów serii węglanowej dewonu, uwidocznionego przez analizę spektralną mimo różnic zaznaczających się w kilku próbkach, można wykazać związek całej tej substancji w warstwie osadów o dużej miąższości. Badane substancje wydzielone zostały wprowadzicie z bituminów o różnym stopniu zmetamorfizowania (B. Gondok, 1971), jednak ich wzajemne podobieństwo sugeruje, że pochodzą one z tej samej substancji organicznej, podlegającej

początkowo tym samym przemianom, a na obraz całości bituminów z tej serii osadów musiały mieć wpływ jeszcze inne czynniki, takie np. jak migracja i związane z nią zjawisko segregacji.

Fig. 3. Analiza absorpcyjna związków niewęglowodorowych bituminów z utworów jury wiercenia Okuniew z głęb. 1431,3 m

Absorption analysis of non-hydrocarbon compounds of bitumens in the Jurassic formations, bore hole Okuniew, depth 1431,3 m

Objaśnienia jak na fig. 1
Explanations as in Fig. 1

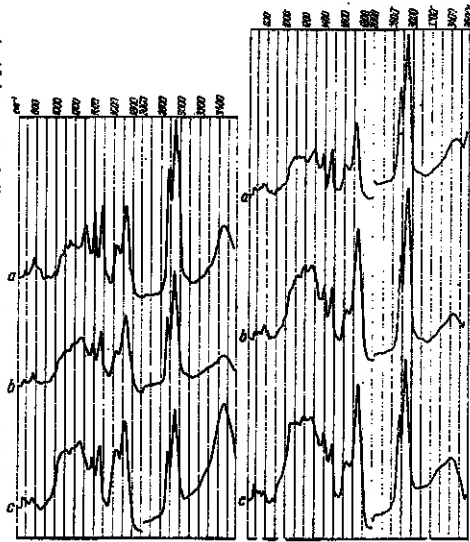


Fig. 4. Absorpcja w podczerwieni związków niewęglowodorowych bituminów z utworów ordowiku wiercenia Okuniew

Absorption of non-hydrocarbon compounds of bitumens in infra-red radiation, sampled from the Ordovician formations; bore hole Okuniew

Objaśnienia jak na fig. 1
Explanations as in Fig. 1

Tabela 1

Otwór wiertniczy	Głębokość m	Charakter makroobjawów	Zawartość w %%	
			żywic	asfaltenów
Komarów	2129—2132	rdzeń przesycony ropą	2	2
Terebin IG 1	1299,2	ropy w szczelinach	3	7
Terebin IG 1	1905,0	rdzeń przesycony ropą	5	4
Niedrzewica IG 1	2830—2852	ropa naftowa	1	1
Niedrzewica 3	2500—2605	ropa naftowa	1	1
Opole Lubelskie	1605,0	ropa w szczelinach	1	1
Kock IG 2	1625,5	rdzeń przesycony bituminami	11	9

Ponadto wykresy absorpcji (fig. 1 i 2) ujawniają przekształcanie się w tych samych próbkach substancji organicznej — od asfaltenów poprzez żywice do olejów — w coraz bardziej zmetamorfizowaną. Na wykresach widoczne jest włączanie się w ich strukturę coraz większej ilości grup węglowodorowych, podstawowych dla związków tworzących ropę naftową. Ponieważ są podstawy do przypuszczeń, iż utwory dewonu z wiercenia Lublin nie są macierzyste dla ropy naftowej (mała ilość C org., niska aromatyczność bituminów), a obecne w nich węglowodory są w swej głównej masie epigenetyczne, to na podstawie danych analizy spektralnej związków niewęglowodorowych można wnioskować, że droga migracji bituminów była daleka i podczas tej drogi mogły one ulec znacznemu rozsegrowaniu.

BADANIA PRZEJAWÓW ROPY NAFTOWEJ

W badaniach rop naftowych pochodzących z obszaru lubelskiego wykorzystano metody analityczne stosowane dla bituminów śladowych, co pozwala na bezpośrednie porównywanie uzyskanych wyników. Na wstępie przedstawiona zostanie ogólna charakterystyka form występowania badanych próbek rop, a także ilość zawartych w nich żywic i asfaltenów.

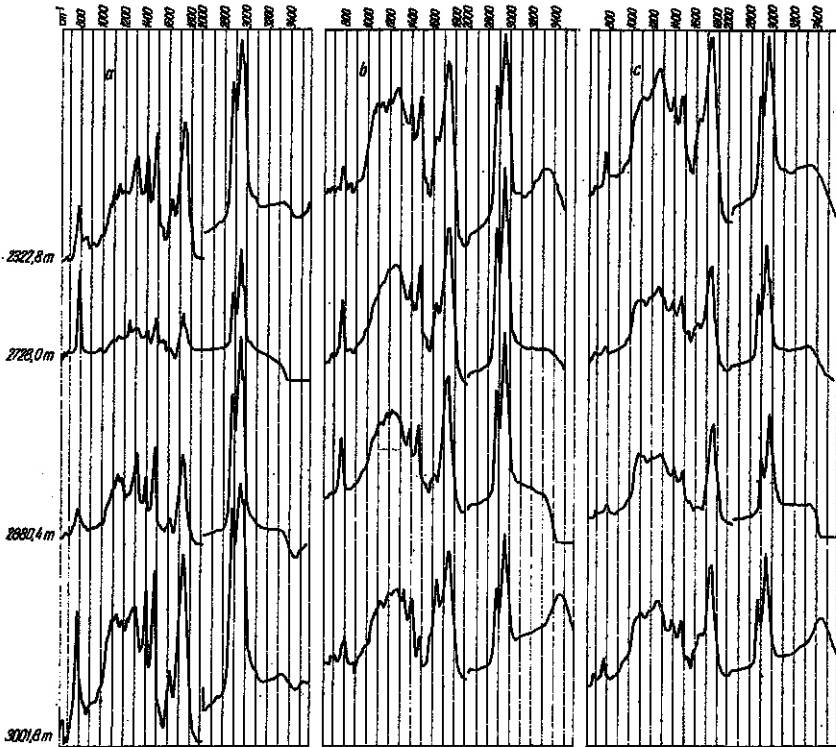


Fig. 5. Analiza absorpcyjna związków niewęglowodorowych bituminów syluru z wiercenia Okuniew

Absorption analysis of non-hydrocarbon compounds of bitumens, sampled from the Silurian formations; bore hole Okuniew

Objaśnienia jak na fig. 1
 Explanations as in Fig. 1

Zestawienie badanych próbek rop i makroobjawów z obszaru Lubelszczyzny oraz zawartości w nich żywic i asfaltenów przedstawiono w tab. 1.

Przebieg absorpcji w podczerwieni (fig. 2) wydzielonych żywic i asfaltenów z badanych rop naftowych jest dla wszystkich próbek (z wyjątkiem ropy naftowej z otworu Kock IG 2) bardzo zbliżony. Ropy z wierceń Terebin IG 1, Niedrzwica IG 1 oraz Niedrzwica 3 mają identyczny kształt krzywych absorpcji dla żywic. W dwóch pozostałych ropach zaznaczają się jedynie niewielkie różnice: w żywicach rop z otworu Komarów występuje wzrost zawartości struktur aromatycznych (pasmo 1600 cm^{-1}),

a w ropie z Opoła Lubelskiego w obu frakcjach zwiększa się nieco ilość związków tlenowych i zmienia się w pewnym stopniu ich charakter (pasmo 1235 cm^{-1}). Żywice i asfalteny pochodzące z ropy naftowej wiercenia Kock IG 2 mają budowę chemiczną zdecydowanie odmienną od omówionych wyżej rop występujących w utworach dewonu. Zaznacza się w nich znaczna ilość struktur aromatycznych oraz bardzo mała zawartość połączeń tlenowych.

Trzecia grupa związków niewęglowodorowych, tj. niewęglowodorowa część olejów zbadana została w ropach pochodzących z wierceń Niedrzwica 3, Opole Lubelskie oraz Kock IG 2. We frakcji tej, podobnie jak w żywicach i asfaltenach, uwidacznia się ogólne podobieństwo między próbkami z Niedrzwicy i Opoła Lubelskiego, chociaż daje się zauważyć (fig. 2) wyższe zmetamorfizowanie związków niewęglowodorowych olejów z Niedrzwicy (większa absorpcja w paśmie 1470 cm^{-1}), podobnie jak w przypadku żywicy z tej próbki. Związki niewęglowodorowe olejów z wiercenia Kock IG 2 wykazują natomiast całkiem odmienny (podobnie jak żywice i asfalteny) przebieg absorpcji w podczerwieni: są silnie aromatyczne i zawierają nieznaczne ilości pochodnych tlenowych.

Porównanie kształtu krzywych absorpcji wszystkich trzech grup związków niewęglowodorowych w poszczególnych próbkach (fig. 2) wskazuje na wyraźne podobieństwo w budowie chemicznej oraz charakterystyczne zwiększanie się ilości grup metylenowych w badanych związkach, postępujące od asfaltenów poprzez żywice do olejów.

Na podstawie przedstawionych badań można stwierdzić, że duże podobieństwo budowy chemicznej niewęglowodorowych składników rop naftowych pochodzących z utworów dewonu na Lubelszczyźnie wskazuje na łączącą je więź genetyczną. Całkowicie odmienna charakterystyka spektroskopowa związków niewęglowodorowych ropy z wiercenia Kock IG 2 świadczy natomiast o innym źródle jej pochodzenia, a znaczna aromatyczność badanych związków może być wynikiem krótkiej stosunkowo migracji badanej ropy.

OBNIŻENIE PODLASKIE

BADANIA BITUMINÓW Z WIERCENIA OKUNIEW IG 1

Z wiercenia Okuniew IG 1 zbadano metodą analizy spektralnej w podczerwieni wszystkie trzy grupy związków niewęglowodorowych bituminów, pochodzących z wybranych punktów jury, syluru, ordowiku i kambru.

W utworach jury zaznacza się duże podobieństwo budowy chemicznej wszystkich frakcji związków niewęglowodorowych (fig. 3). Krzywe absorpcji w podczerwieni wykazują ponadto znaczny — jak na tego typu substancje — udział w ich budowie struktur węglowodorów nasyconych, świadczący o silnym zmetamorfizowaniu bituminów. Wiąż chemiczna występująca pomiędzy asfaltenami, żywicami i olejami nasuwa wniosek o prawdopodobnej syngenityczności badanych substancji, co pokrywa się z podobnym stwierdzeniem wysuniętym na podstawie badania w podczerwieni całej substancji bitumicznej oraz węglowodorów badanych serii (B. Gondek, 1968).

Związki niewęglowodorowe bituminów występujących w różnych piętrach stratygraficznych syluru wykazują odmienny przebieg absorpcji (fig. 5), co świadczy o różnicach w chemizmie ich związków. W asfaltenach, żywicach i związkach niewęglowodorowych olejów pochodzących z tej samej próbki zaznacza się wzrost metanizacji postępujący od asfaltenów poprzez żywice do olejów. Wymienione wyżej cechy wskazują na to, że — z jednej strony — badane związki są syngenetyczne z osadami syluru, z drugiej zaś — że w obrębie poszczególnych pięter stratygraficznych syluru istniały odmiennie warunki przemian substancji organicznej.

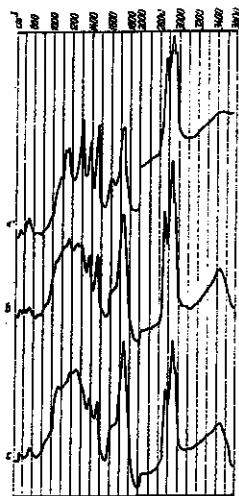


Fig. 6. Absorpcja w podczerwieni związków niewęglowodorowych bituminów z utworów kambru wiercenia Okuniew

Absorption of non-hydrocarbon compounds of bitumens in infra-red radiation, sampled from the Cambrian formations; bore hole Okuniew

Objaśnienia jak na fig. 1
Explanations as in Fig. 1

Również w próbce bituminów z utworów ordowiku występują związki niewęglowodorowe najprawdopodobniej syngenetyczne z osadami, a równocześnie stosunkowo silnie zmetamorfizowane. Świadczy o tym podobieństwo ogólnego przebiegu absorpcji asfaltenów, żywic i związków niewęglowodorowych olejów pochodzących z tych serii (fig. 4) oraz znaczny stopień zmetanizowania (duża absorpcja w pasmach charakterystycznych dla struktur węglowodorów nasyconych, tj. 1390 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2960 cm^{-1}).

Substancje niewęglowodorowe bituminów w obu przebadanych próbkach kambryjskich są bardzo do siebie podobne, na co wskazuje identyczny kształt krzywych absorpcji dla poszczególnych grup związkowych (fig. 6). Zaznacza się tu jednak charakterystyczne, nie spotykane w innych próbkach tego wiercenia zjawisko. Występuje tu mianowicie wyraźne podobieństwo frakcji żywic i asfaltenów, natomiast zdecydowanie odmienny kształt krzywych absorpcji posiadają związki niewęglowodorowe olejów. Tak więc wobec braku więzi genetycznej między substancją żywiczno-asfaltenową i olejami badanych bituminów kambru, a jednocześnie przy allochtoniczności węglowodorów tych próbek (B. Gondok, 1968) można przypuścić, że w bituminach z kambru (w przebadanych punktach) cała frakcja olejowa ma charakter epigenetyczny.

FLISZ PODHALAŃSKI

Badania związków niewęglowodorowych w bituminach z otworu fliszu podhalańskiego przeprowadzone zostały na próbkach z otworu Zakopane IG 1 oraz próbkach z naturalnych odsłoneń warstw szaflarskich i zakopiańskich z różnych miejscowości w paśmie przytatrzańskim i przypienińskim (Szaflary, Białka, Toporowa Cyhrla i in.).

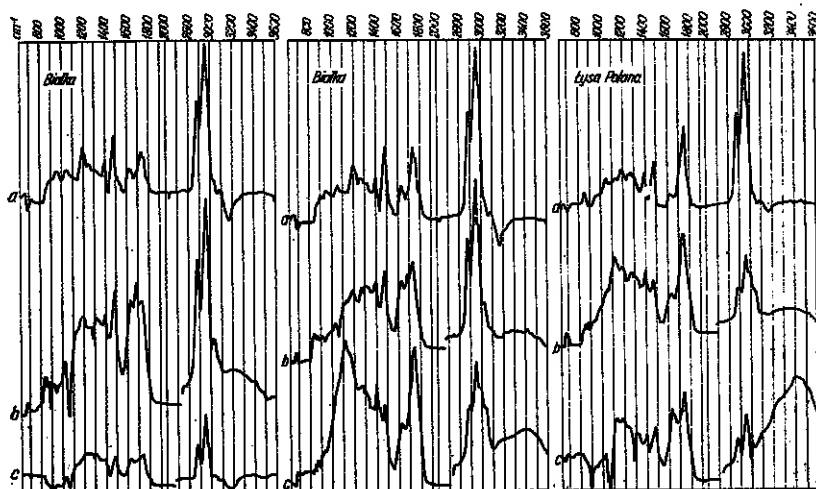


Fig. 7. Analiza absorpcyjna związków niewęglowodorowych bituminów z warstw szaflarskich strefy przypienińskiej i przytatrzańskiej
Absorption analysis of non-hydrocarbon compounds of bitumens, sampled from the Szaflary Beds of the near-Pieniny and near-Tatra zones

Objaśnienia jak na fig. 1
Explanations as in Fig. 1

Analiza spektralna związków niewęglowodorowych olejów z wiercenia Zakopane wykazała ich wzajemne podobieństwo w całym profilu otworu. Tylko w nielicznych przypadkach obserwuje się odchylenia od ogólnego charakteru krzywych. Natomiast wykresy absorpcji frakcji żywic sąsiadujących próbek rzadko są do siebie podobne. To samo zjawisko obserwuje się na wykresach absorpcji asfaltenów (fig. 8). Tylko niewiele próbek — i to przeważnie sąsiednich — ma podobny przebieg absorpcji. Ponadto na wykresach trzech kolejnych frakcji związków niewęglowodorowych tylko w sporadycznych przypadkach można wyprowadzić wzajemną zależność dla strukturalnej budowy drobin tworzących te substancje. Wszystkie te dane świadczą: 1 — o niejednorodnym charakterze substancji żywiczno-asfaltenowej bituminów w utworach tego wiercenia; 2 — wspólnym pochodzeniu niskocząsteczkowych związków niewęglowodorowych olejów oraz ich napływowym charakterze; 3 — braku jakiegokolwiek więzi między frakcją olejową i pozostałą substancją niewęglowodorową bituminów.

W paśmie przypienińskim badane były związki niewęglowodorowe bituminów z trzech ogniw szaflarskich oraz bituminów z warstw zakopiańskich. Analiza spektralna związków niewęglowodorowych bituminów og-

niwa piaskowcowego pozwoliła na stwierdzenie, że zarówno żywice, jak i asfalteny tego ogniwa wykazują odchylenia w budowie, czasami dość znaczne dla poszczególnych próbek nawet z tej samej miejscowości. W większości przypadków występuje jednak podobieństwo w budowie żywic i asfaltenów, przy czym asfalteny posiadają znacznie więcej struktur skondensowanych i tlenowych. Porównanie krzywych absorpcji związków niewęglowodorowych olejów z omawianymi wyżej wykresami tych samych próbek dowodzi jak odmienna jest ich budowa (fig. 7).

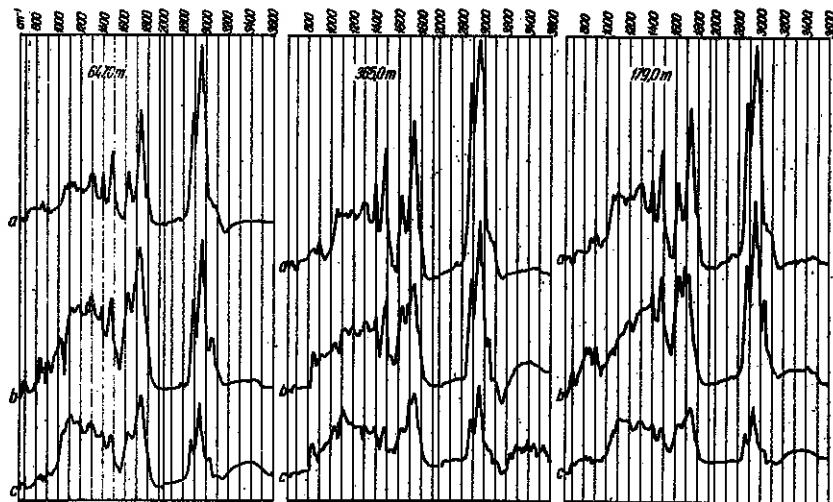


Fig. 8. Analiza absorpcyjna związków niewęglowodorowych bituminów z wiercenia Zakopane

Absorption analysis of non-hydrocarbon compounds of bitumens from the bore hole Zakopane

Objaśnienia jak na fig. 1

Explanations as in Fig. 1

Żywice i asfalteny środkowych warstw szaflarskich — ogniwa piaskowcowego z łupkami typu menilitowego — wykazują wyższy stopień uwodornienia niż także frakcje z ogniwa piaskowcowego występującego niżej. Poza tym w budowie żywic i asfaltenów w próbkach tych warstw nie występują większe różnice. Wyróżniają się jedynie próbki z wkładek węglistych, w których widoczna jest podwyższona aromatyczność i mniejsza niż w pozostałych próbkach ilość związków utlenionych.

Przebieg absorpcji związków niewęglowodorowych bituminów z górnych warstw szaflarskich — ogniwa piaskowcowo-zlepieńcowego — wykazuje, że różnią się one od siebie znacznie, zależnie od miejsca pobrania próbki. Jedne z nich zawierają dużo związków utlenionych i mało struktur aromatycznych, inne natomiast są mało utlenione, a posiadają liczne pierścienie aromatyczne. Z porównania spektrogramów żywic i asfaltenów górnych warstw szaflarskich ze starszymi ogniwami wynika, że w żadnym z przebadanych ogniw tych warstw badane substancje nie posiadają jakiegś wspólnej budowy chemicznej. Inaczej rzecz się ma, jeśli chodzi o związki niewęglowodorowe olejów. Spektrogramy dla tych substancji

przewidują bardzo zbliżoną budowę strukturalną w odniesieniu do całego badanego obszaru.

Analiza spektrofotometryczna żywic i asfaltenów z warstw zakopiańskich wykazuje pewne ich podobieństwo do żywic i asfaltenów z warstw szaflarskich. Są one albo silnie utlenione z małą ilością struktur policyklicznych, albo zawierają mniejszą ilość związków tlenowych i bardzo dużą ilość skondensowanych struktur aromatycznych. Substancje te wydzielone z jednej próbki wykazują wzajemną zależność, chociaż obserwuje się odstępstwa od tej reguły, np. obok silnie zmetanizowanych żywic występują asfaltyny o zdecydowanie odmiennej, aromatycznej budowie.

Spektralna analiza żywic i asfaltenów próbek ze strefy przytatrzańskiej wskazuje na znacznie wyższy stopień utlenienia bituminów tego obszaru w porównaniu z pasmem przypienińskim. Wykresy niektórych próbek z tej strefy są podobne do wykresów żywic i asfaltenów z pasma przypienińskiego, inne, np. z Łysej Polany, są zdecydowanie odmienne. Wykresy absorpcji związków niewęglowodorowych olejów, podobnie jak poprzednio omawianych utworów, nie różnią się od siebie zasadniczo, nie różnią się także od wykresów dla frakcji bituminów ze wszystkich badanych utworów fliszu podhalańskiego.

Analiza spektralna związków niewęglowodorowych bituminów z fliszu dowodzi braku więzi genetycznej między olejami a substancją żywiczno-asfaltenową. Oleje mają bowiem zbliżoną budowę chemiczną w całym niemal badanym obszarze, podczas gdy żywice i asfaltyny przejawiają duże różnice w budowie strukturalnej. Wykresy absorpcji ujawniają ponadto małe zmetamorfizowanie żywic i asfaltenów. Jak się wydaje, są one syngenetyczne z osadami fliszu. Substancja organiczna, z której pochodzą żywice i asfaltyny podlegała jednak bardzo różnym czynnikom, mającym bezpośredni wpływ na kształtowanie się ich struktury.

WNIOSKI

Z omawianych wyżej przykładów badań związków niewęglowodorowych bituminów i rop metodą spektralną w podczerwieni wynikają następujące wnioski:

1. Na podstawie podobieństwa wykresów wszystkich trzech frakcji wykazać można ich wzajemne powiązanie. Wiąż pomiędzy nimi wskazuje na ich wspólną historię przemian, a w przypadku kiedy występuje ona niezależnie od ogólnego stopnia zmetamorfizowania substancji bitumicznej i zawartości w niej węglowodorów, także na ich jednoznaczną syngenetyczność z osadem.

2. Kiedy podobieństwo tylko dwóch frakcji, np. żywic i asfaltenów, jest oczywiste, a odrębność budowy związków niewęglowodorowych jest bezsporna, badania pozwalają przypuszczać, że substancja żywiczno-asfaltenowa jest syngenetyczna, a związki węglowodorowe olejów należą do bituminów epigenetycznych.

3. W układzie takim, kiedy trzy frakcje związków niewęglowodorowych są bardzo różne, tzn. żywice niepodobne do asfaltenów, a oleje do żadnej z pozostałych dwu frakcji badanej próbki, ale podobne do tej samej frakcji innych próbek badanego rejonu, to można wnioskować o wspólnym

породzeniu olejów i ich epigenetycznym charakterze. Różnice zaś w wykresach poszczególnych frakcji świadczyć mogą o wpływie na wewnętrzną strukturę drobin substancji żywicznie-asfaltenowej, warunków geologicznych i różnorodnych czynników fizykochemicznych, jakim podlegały badane utwory.

4. Na podstawie charakterystycznych zmian absorpcji w pasmach typowych dla struktur węglowodorów nasyconych oraz regularności tych zmian przy przejściu od asfaltenów do związków niewęglowodorowych olejów, związanych ze wzrostem ich zawartości, można wnioskować o przebiegu przemian tej substancji organicznej w kierunku ropy naftowej.

5. Z podobieństwa związków niewęglowodorowych w pewnym przedziale głębokości czy rejonu można wnioskować o więzi genetycznej całej badanej substancji, natomiast w przypadku niepodobieństwa o braku tej więzi.

6. Z ilości struktur węglowodorowych w układzie ich drobin w powiązaniu z danymi o ilości węgla organicznego, ilości bituminów, zawartości procentowej badanych frakcji i in. można wyciągnąć wskazówki dotyczące stopnia zmetamorfizowania całej substancji organicznej.

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

PIŚMIENNICTWO

- GONDEK B. (1968) — Profil geochemiczny wiercenia Okuniew IG 1. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.
- GONDEK B. (1971) — Stopień zmetamorfizowania bituminów śladowych jako wskaźnik w poszukiwaniach ropy naftowej. Kwart. geol., 15, p. 392—407, nr 2, Warszawa.

Крыстына ШПАНИЕР

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НЕУГЛЕВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БИТУМОВ И НЕФТЕЙ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ В ИНФРАКРАСНОМ ИЗЛУЧЕНИИ

Резюме

Характерные изменения абсорбции, наблюдаемые в процессе исследований в рядах, типичных для углеводородных и гетерогенных структур, указывает на возможность применения спектрального анализа для геохимической интерпретации при поисках нефти.

В статье представлены результаты исследований, произведенных методом спектроскопии в инфракрасном излучении фракций углеводородных соединений масел, смол и ас-

бальтенов из нефтей, а также из их микропроявлений в скважинах Люблинского региона, битуминов из скважины Окунев ИГ-1 и Закопане ИГ-1 и из естественных обнажений под-зальнянского флиша.

На основании сравнения графиков абсорбции трех фракций битумов и нефтей была сделана попытка определения направления преобразований органической субстанции, её эпи или сингенетичности, а по возможности и генетической связи битумов на исследуемой территории.

Krystyna SZPANIER

**COMPARATIVE ANALYSIS OF NON-HYDROCARBON COMPOUNDS
OF BITUMENS AND CRUDE OILS USING SPECTROSCOPIC METHOD
IN INFRA-RED RADIATION**

S u m m a r y

Based on characteristic changes of absorption in bands typical of hydrocarbon and heterogenous structures, observed during the experiments, the author came to a conclusion that a possibility existed to apply spectral analysis in geochemical interpretation during prospections for crude oil.

The article presents the results of investigations made using infra-red spectroscopy method of fractions of non-hydrocarbon compounds of oils, resins and asphaltenes from oils, as well as of their manifestations observed in bore holes made in the Lublin region, bitumens from bore hole Okuniew IG-1 and bore-hole Zakopane IG-1, and from the natural exposures of the Podhale flysch. On the basis of the comparison of the absorption diagrams of the three above fractions of bitumens and oils, an attempt has been made to determine the directions of changes in organic substance, its epigenetic or syngenetic nature, maybe also genetical relation of the bitumens in the area considered.