

Krystyna TOKARSKA

Geochemiczna charakterystyka substancji bitumicznej cechsztyńskich łupków miedzionośnych

WSTĘP

Cechsztyńska formacja łupków miedzionośnych jest interesująca nie tylko z punktu widzenia kruszcowego, ale również dlatego, że można ją z różnych względów uznać za typową skałę macierzystą dla ropy naftowej. Wskazuje na to wykształcenie litologiczne, duża zawartość substancji organicznej oraz podwyższona zazwyczaj koncentracja bituminów. Rola łupków miedzionośnych (Werra), jak i łupków cuchnących (Stassfurt) formacji cechsztyńskiej w procesie powstawania ropy naftowej i wpływu jej na roponośność cechsztyńskiej formacji musi być naturalnie ograniczona do obszarów, w których te utwory występują i trudno już dziś w świetle ostatnich badań przyjmować, że wszystkie ropy znane z występowania w utworach cechsztynu są pochodzenia permskiego.

Wyniki badań łupków miedzionośnych, a w szczególności bituminów można rozpatrywać również z punktu widzenia genezy warstw rudonośnych. Poznanie charakteru przemian substancji organicznej, chemizmu końcowego produktu jej przemian daje również możliwość odtworzenia tych wszystkich przemian środowiska skalnego, które miały miejsce od momentu złożenia osadów w zbiorniku wodnym aż do chwili obecnej.

Łupki miedzionośne były przedmiotem badań wielu dziedzin i specjalności geologicznych, głównie jednak zainteresowanie nimi ograniczało się do badań związanych z oceną ich przydatności przemysłowej.

Większość publikacji dotyczących cechsztyńskiej formacji miedzionośnej ma raczej charakter mineralogiczno-petrograficzny (Cz. Harańczyk, 1967; E. Konstantynowicz, 1967; A. Rydzewski, 1964; H. Ważny, 1967) z uwzględnieniem zarówno procesów związanych z tym okruszczowaniem oraz warunków geochemicznych środowiska skalnego. Autorzy stwierdzają przy tym istniejącą współzależność występowania podwyższonych koncentracji pierwiastków śladowych z substancją organiczną a w szczególności z bitumiczną.

Wydawało się zatem konieczne przeprowadzenie dalszych badań i podanie charakterystyki substancji bitumicznej uwzględniając jej skład chemiczny w zakresie dostępnych metod badawczych.

Spśród całości substancji bitumicznej, występującej w stanie rozproszonym w łupkach miedzionośnych, szczegółowymi badaniami objęte zostały bituminy otrzymane w wyniku ekstrakcji skały chloroformem. Bituminy te, w nomenklaturze geochemii naftowej nazywane bituminami A, są uznawane za najbardziej labilną część bituminów zawartych w skałach, a zarazem za tę część bituminów, w której najłatwiej stosunkowo udaje się ustalić powinowactwo z ropą naftową.

Materiał do badań pochodzi z kopalni Lubin. Próbkę pobrano metodą punktową i po wstępnej ocenie makroskopowej do badań szczegółowych wytypowano 12 próbek łupku ilasto-bitumicznego. Badany łupek zaliczany jest do cyklotemu Werra (Z1), którego profil stanowią anhydryty jasnoszare, wapienie i dolomity, tzw. łupek miedzionośny lub jego odpowiednik.

W pionowym profilu złoża łupki te zlokalizowane są na granicy cechsztynu i czerwonego spągowca. Profil geologiczny złoża jest następujący:

Miąższość**Opis litologiczny**

w cm

Cechsztyń

- | | |
|----|---|
| 77 | Dolomit drobnoziarnisty, średnioławicowy, szary, zbity, słabo spękany, z soczewkami gipsu z anhydrytem. Okruszcowanie słabo widoczne. |
| 44 | Dolomit drobnoziarnisty, szary, zbity, spękany. W spągu warstwy występuje mineralizacja w postaci żyłek chalkozynu 2 mm grubości. |
| 21 | Łupek średnioławicowy, dolomityczno-ilasto-bitumiczny, twardy, zbity, barwy ciemnoszarej. Podzielność płytowa bardzo słabo zaznaczona. |
| 27 | Łupek dolomityczno-ilasty, cienkowarstwowany, szary, zbity, spękany. Okruszcowanie złożone z drobno rozproszonych ziarn siarczków miedzi (pionowe żyłki głównie chalkozynu). |
| 10 | Łupek ilasto-bitumiczny, smolisty, kruchy, silnie sprasowany. Posiada budowę blaszkową. Okruszcowany jest silnie przez drobno rozproszone siarczki miedzi. Rozpada się na gruz płytowy. |

Czerwony spągowiec

- | | |
|----|---|
| 14 | Piaskowiec drobnoziarnisty, biały, twardy, zbity o spoiwie węglanowym. W stropie silnie okruszczony. |
| 83 | Piaskowiec drobnoziarnisty, jasnoszary, o spoiwie węglanowym i ilastym. Okruszcowanie składa się z plamistych skupień siarczków miedzi o średnicy 5 mm. W partii spągowej piaskowiec jest płonny. |

Dolnocechsztyńskie łupki miedzionośne wykazują zróżnicowanie zarówno w profilu poziomym, jak i pionowym. W ich obrębie można wydzielić następujące warstwy:

- łupek zbity dolomityczno-ilasty,
- łupek smolisty II ilasto-dolomityczny,
- łupek cienkopłytowy ilasto-dolomityczny,
- łupek smolisty I ilasto-bitumiczny,
- warstwa węglanowa,
- łupek ilasto-bitumiczny, twardy.

Do badań wytypowano łupek ilasto-bitumiczny. Makroskopowo łupek ten wykazuje teksturę blaszkową. Jest silnie sprasowany, zafałdowany, miękki, kruchy. Ma barwę czarną, posiada tłusty połysk. Na jego powierzchni wyraźnie zaznaczają się lśniące płaszczyzny ślizgowe, silnie

okruszczowane siarczkami miedzi. Zbudowany jest z naprzemianległych lamin ilastych i bitumicznych, miejscami nieznacznie zafałdowanych. Charakterystyczną jego cechą jest duża zawartość węgla organicznego i substancji bitumicznej.

METODY BADAŃ

W celu dokonania geochemicznej charakterystyki substancji bitumicznej badanych łupków ilasto-bitumicznych przeprowadzono następujące badania fizykochemiczne: ilościowe i jakościowe oznaczenie bituminów, badania spektrofotometryczne w podczerwieni, ultrafiolecie i widzialnej części widma, oraz oznaczenie węgla organicznego.

Łupek ilasto-bitumiczny poddano ekstrakcji w aparatach Soxhleta używając chloroformu jako rozpuszczalnika. Substancję bitumiczną uzyskaną drogą ekstrakcji chloroformem scharakteryzowano wstępnie badając przebieg absorpcji w podczerwieni. Następnie przeprowadzono badania szczegółowe, które obejmowały rozdział chromatograficzny bituminów na trzy podstawowe składniki: oleje, żywice, asfalteny. We frakcji olejowej dodatkowo oznaczono zawartość węglowodorów nasyconych i aromatycznych, ponieważ zarówno ilość, jak i rodzaj węglowodorów są ważnym wskaźnikiem stopnia zmetamorfizowania bituminów i ich podobieństwa do ropy naftowej. Wszystkie wydzielone frakcje badano drogą analizy spektrofotometrycznej w zakresie widma od podczerwieni do światła widzialnego.

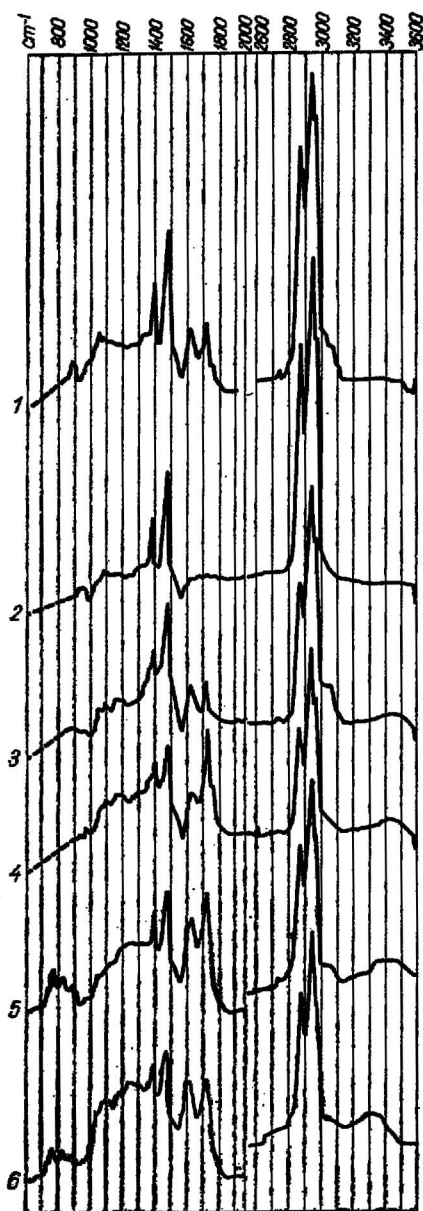
Dla dokonania pełniejszej charakterystyki wykonano oznaczenia substancji organicznej, określając procentową zawartość węgla organicznego w badanym materiale. Ponieważ substancja organiczna oprócz C org. zawiera tlen, wodór, siarkę i azot, zastosowano przelicznik pozwalający otrzymać rzeczywistą zawartość substancji organicznej w badanych łupkach. Zawartość substancji organicznej wyliczono stosując mnożnik 1,3 (wg K. F. Rodionowej).

WYNIKI BADAŃ

Zawartość substancji bitumicznej w łupkach waha się od 0,16 do 0,60%. Bituminy te uznawane za bituminy labilne (ekstrakt chloroformowy) występują w postaci rozproszonej wraz z pozostałą substancją organiczną. Substancja bitumiczna z trzech podstawowych składników grupowych zawiera: olejów — około 60%, żywic — około 25%, asfaltenów — około 16%. W wyniku rozdziału olejów otrzymano następujące frakcje: węglowodory parafinowo-naftenowe (nasycone) w ilości około 36%, węglowodory aromatyczne — 37%, związki niewęglowodorowe — około 22,5%.

Na podstawie zidentyfikowanych maksimów absorpcji w podczerwieni stwierdzono, że w bituminach obecne są (fig. 1) struktury węglowodorów nasyconych i aromatycznych, a pochodne tlenowe reprezentują głównie grupy karbonylowe i hydroksylowe.

Przy charakterystyce jakościowej olejów stwierdzono, że dominującym ich składnikiem są węglowodory. Aromaty i węglowodory nasycone występują tu niemal w takich samych ilościach, przy czym charakte-



rystyczne jest występowanie w nieznacznych ilościach pochodnych typu benzenu. Węglowodory nasycone nie zawierają najprawdopodobniej długich łańcuchów parafinowych, a jedynie niżej cząsteczkowe parafiny i nafteny. Ilość związków niewęglowodorowych w olejach jest stosunkowo niska. Zawierają one znaczne ilości struktur węglowodorów nasyconych (CH_3 , CH_2). Pochodne tlenowe występują tu w postaci grup karbonylowych związanych także strukturami aromatycznymi, jak i nasyconymi. Obserwuje się też występowanie grup hydroksylowych.

Żywice i asfalteny wykazują bardzo podobne widma absorpcji w podczerwieni. Różnią się tylko stosunkiem grup metylenowych do metylowych, który jest wyższy w żywicach niż w asfaltenach. Żywice zawierają również więcej grup karbonylowych. Ogólnie biorąc zarówno żywice, jak i asfalteny wykazują znaczny stopień zmetamorfizowania, wyrażający się małą stosunkowo domieszką związków utlenionych, a znaczną ilością struktur węglowodorowych.

Fig. 1. Widmo absorpcji w podczerwieni bituminów i ich składników grupowych
Absorption spectrum in infra-red radiation of bitumens and of their group components

1 — ekstrakt chloroformowy; 2 — węglowodory nasycone; 3 — węglowodory aromatyczne; 4 — związki niewęglowodorowe; 5 — żywice; 6 — asfalteny
1 — chloroform extract; 2 — saturated hydrocarbons; 3 — aromatic hydrocarbons; 4 — non-hydrocarbon compounds; 5 — resins; 6 — asphaltenes

Na podstawie omawianych badań można przeprowadzić charakterystykę bituminów występujących w badanym materiale. Bituminy we wszystkich próbkach wykazują bardzo zbliżony do siebie charakter, co dało się wyraźnie zaobserwować w przebiegu absorpcji w podczerwieni. Zawierają one stosunkowo nieduże ilości węglowodorów, w których zaznacza się dość wyraźna przewaga aromatów nad węglowodorami nasyconymi.

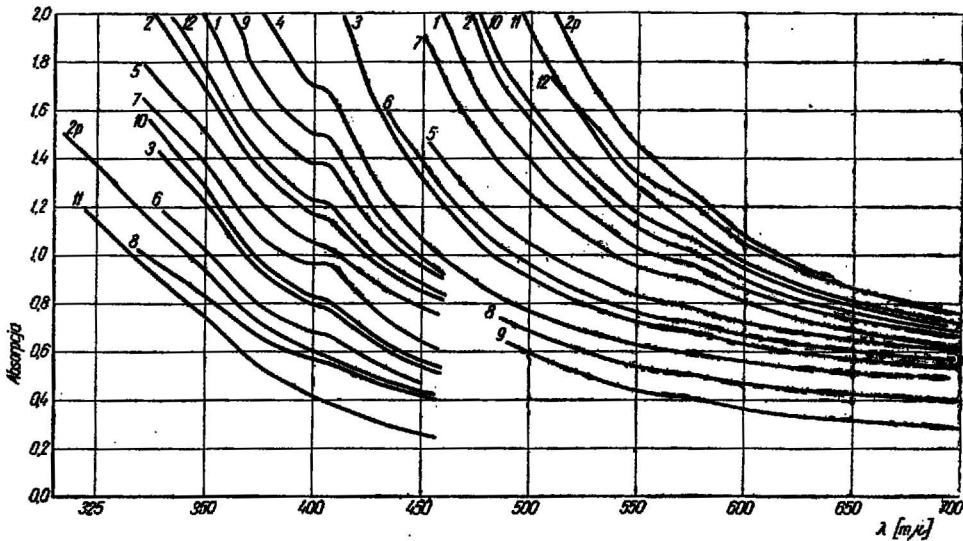


Fig. 2. Widma absorpcyjne substancji bitumicznej (ekstrakty chloroformowe) w części widzialnej i ultrafiolecie w roztworze chloroformu

Absorption spectra of bituminous substance (chloroform extracts) in visible part and in ultra-violet radiation in chloroform solution

1 — 12, 2p — numery próbek

1 — 12, 2p — numbers of samples

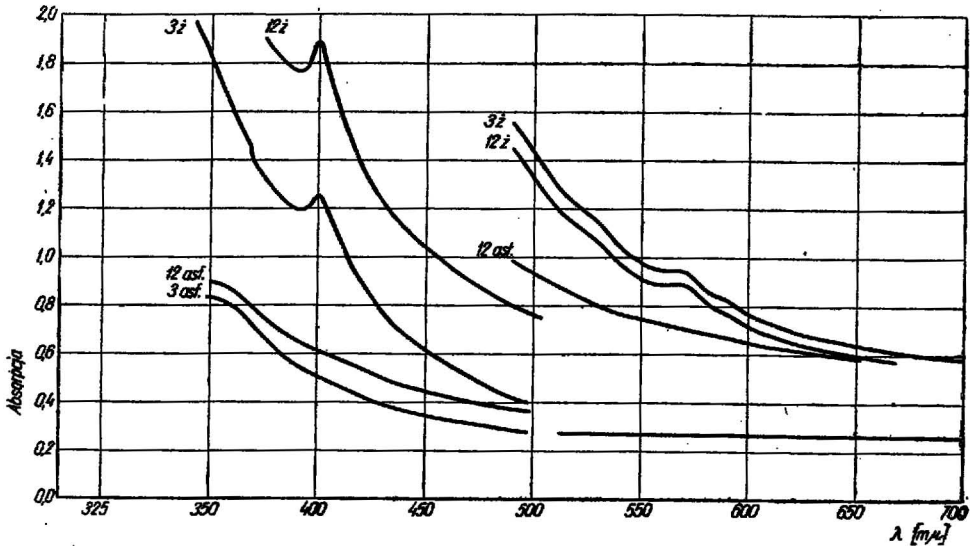
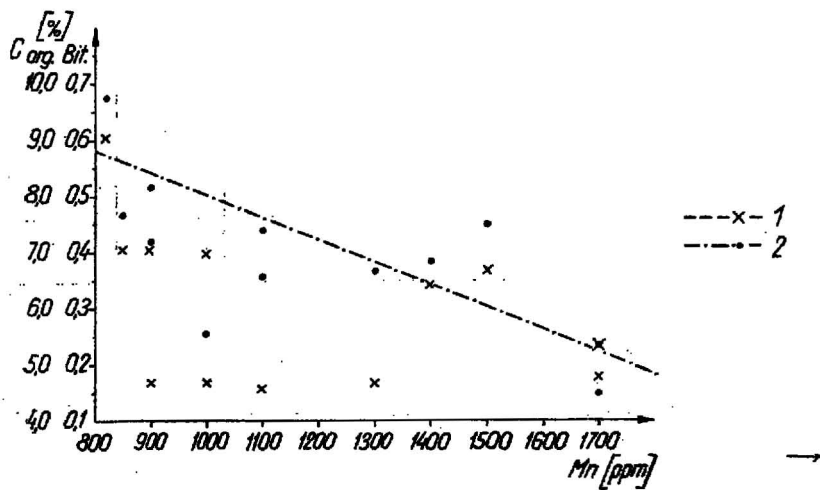
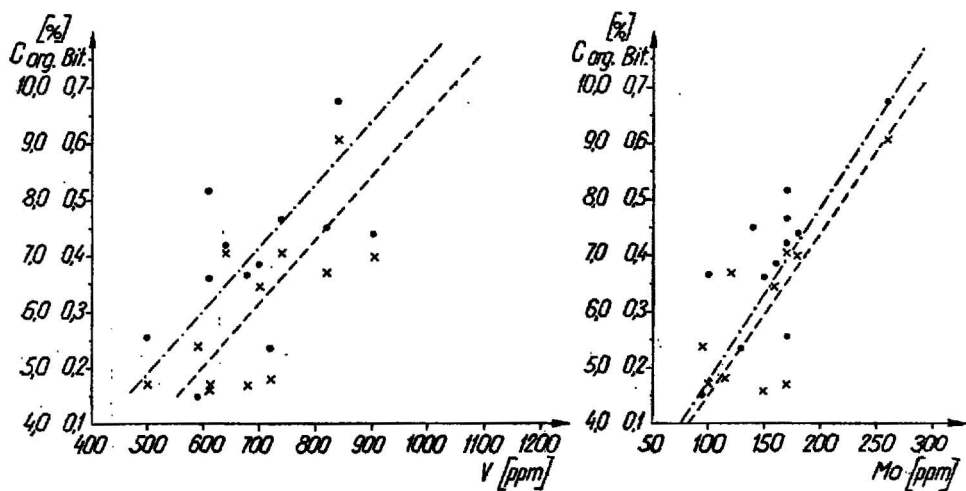
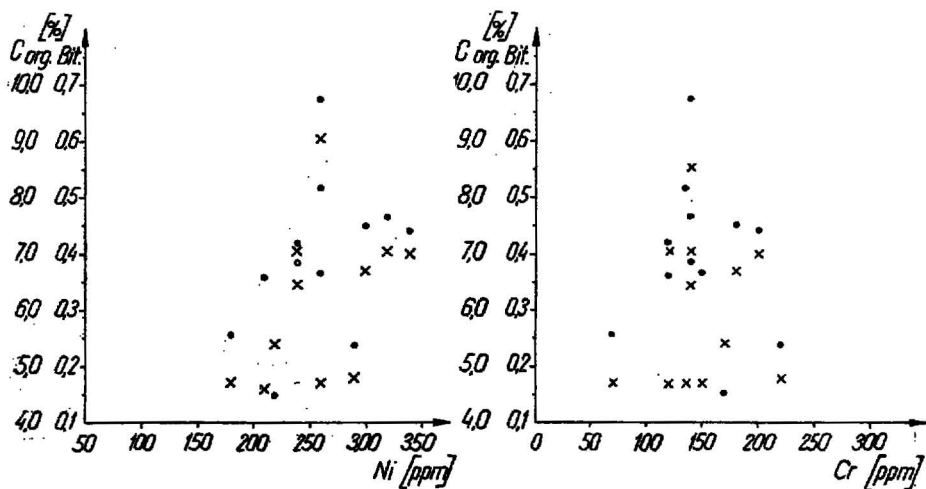


Fig. 3. Widma absorpcyjne frakcji (żywic i asfaltenów) w części widzialnej i ultrafiolecie w roztworze acetonu

Absorption spectra of fractions (resins and asphaltenes) in visible part and in ultra-violet radiation in acetone solution



Badania w ultrafiolecie i części widzialnej widma przeprowadzono w celu określenia związków metalo-porfirynowych. Określono obecność i rodzaj porfiryn w ekstraktach bituminów badanych łupków na podstawie krzywych absorpcji (fig. 2—3).

Z przebiegu krzywych absorpcji widać, że badany łupek ilasto-bitumiczny zawiera porfirynowe kompleksy wanadylowe w ilościach śladowych zarówno w ekstraktach chloroformowych (fig. 2), jak i w żywicach (fig. 3). Maksima absorpcji dla kompleksów wanadylowych występują w zakresie 570 m μ oraz od 400 m μ do 410 m μ , w zależności od użytego rozpuszczalnika.

Ponieważ ogólny stopień zmetamorfizowania bituminów, jak i poszczególne ich frakcje jest stosunkowo wysoki, bituminy mają charakter syngenetyczny (wg wydzielen N. B. Wassojewicza, 1959), a w węglodorach, jak wspomniano wyżej, aromaty odgrywają znaczną rolę, można przyjąć (zgodnie z teoriami K. F. Rodionowej, 1967), że badane łupki ilasto-bitumiczne są macierzyste względnie potencjalnie macierzyste dla ropy naftowej; w szerokim pojęciu skał macierzystych ropy naftowej mieszczą się zarówno te skały, które oddały ropę naftową, jak i te, które są potencjalnym jej źródłem (J. Calikowski, K. Szpanier, 1967).

Bliższe ustalenie roli badanych cechsztyńskich łupków bitumicznych w procesie powstawania ropy naftowej należy rozpatrywać na tle warunków geologicznych i tektonicznych monokliny przedsudeckiej.

Zawartość węgla organicznego w łupkach miedzionośnych wynosi średnio 6,9%, a waha się w granicach 5,85–11,76%. Stwierdzono również współzależność występowania pierwiastków śladowych z substancją organiczną i bitumiczną. Zaobserwowano korelację C org. i bituminów z wanadem, molibdenem, manganem (fig. 4), co jest potwierdzeniem, że substancja bitumiczna i organiczna były sorbentem pierwiastków śladowych podczas nagromadzenia się osadów w cechsztyńskim zbiorniku euksylicznym, w którym panowało środowisko silnie redukcyjne.

Interesujące są również wyniki badań substancji bitumicznej z warstw nadległych nad łupkiem bitumicznym, a mianowicie z łupku dolomitycznego. W łupku tym ilość substancji organicznej jest mniejsza (średnio 5,5%, C org. średnio 5,3%), jak również mniejsza jest ilość bituminów. Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego charakteryzująca środowisko skalne wykazuje też wyższe wartości w porównaniu z wartościami E_h łupku bitumicznego, świadczące o mniej redukcyjnym charakterze środowiska. Podobieństwo natomiast zaznacza się w charakterze bituminów. Wykresy widm absorpcyjnych w podczerwieni (fig. 5) są nieomal identyczne dla bituminów z łupku ilasto-bitumicznego i ilasto-dolomitycznego. Wskazywałoby to, że w obrębie łupku dolomitycznego bituminy są w stosunku do warstwy łupku bitumicznego epigenetyczne, a warstwą macierzystą był łupek ilasto-bitumiczny. W łupkach miedzionośnych bitumicznych substancja bitumiczna byłaby zatem substancją „para-syngenetyczną”.

Fig. 4. Współzależność występowania pierwiastków śladowych

Interdependence of trace element occurrence

1 — Bit. (Ni, Cr, V, Mn, Mo); 2 — C org. (Ni, Cr, V, Mn, Mo)

Wspólną również cechą omawianych dwóch różnych litologicznie utworów jest występowanie związków metalo-porfirynowych tylko w śladowych ilościach w żywicach (w postaci kompleksów wanadylowych), a brak w asfaltenach. W łupku dolomitycznym, podobnie jak i w łupku ilasto-bitumicznym nie stwierdzono występowania porfiryń niklowych.

Dalsze badania nad wyjaśnieniem genezy bituminów w łupkach miedzionośnych, jak również w pełnym profilu warstw cechsztyńskich powinny w znacznym stopniu wyjaśnić rolę substancji organicznej, a w szczególności bitumicznej i ich udział w procesie okruszcowania.

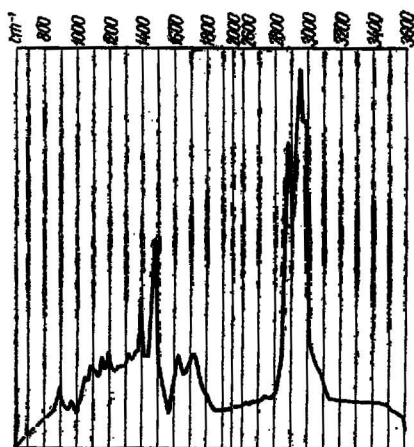


Fig. 5. Widmo absorpcji w podczerwieni bituminów (ekstrakt chloroformowy) — łupek ilasto-bitumiczny
Absorption spectrum in infra-red radiation of bitumens (chloroform extract) — clay-bituminous shale

Aktualnie prowadzone badania obejmują całość substancji bitumicznej eluowanej dostępnymi rozpuszczalnikami i ich mieszaninami, jak również pozostałe substancje organiczne. Ustalenie w tych substancjach zawartości ilościowej i jakościowej pierwiastków śladowych powinno dać w wyniku jeszcze jeden wskaźnik zbliżający do wyjaśnienia zagadnienia zarówno genezy bituminów, jak i związanych z tym procesów mineralizacji kruszczowej.

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

PIŚMIENNICTWO

- CALIKOWSKI J., SZPANIER K. (1967) — Określenie macierzystości skał dla bituminów w południowo-wschodniej części Niżu Polskiego na podstawie niektórych wskaźników geochemicznych. *Biul. Inst. Geol.*, 213, p. 153—157. Warszawa.

- HARANCZYK OZ. (1967) — Charakterystyka geochemiczna dolnocechsztyńskich osadów euksynicznych monokliny przedsudeckiej. *Prz. geol.*, 15, p. 309—311, nr 7. Warszawa.
- KONSTANTYNOWICZ E. (1967) — Okruszcowanie permu monokliny przedsudeckiej. *Prz. geol.*, 15, p. 273—277, nr 6. Warszawa.
- RYDZEWSKI A. (1964) — Petrografia i mineralizacja osadów górnego permu na monoklinie przedsudeckiej i peryklinie Żar. *Prz. geol.*, 12, p. 476—480, nr 12. Warszawa.
- WAZNY H. (1967) — Pierwiastki śladowe w cechszynie Polski zachodniej. *Biul. Inst. Geol.*, 213, p. 5—83. Warszawa.
- ВАССОЕВИЧ Н. Б. (1959) — Микронейф. *Тр. ВНИГРИ*, вып. 132, стр. 131. Ленинград.
- РОДИОНОВА К. Ф. (1967) — Геохимия рассеяного органического вещества и нефтематеринские породы девонских отложений Волго-Уральской области. Изд. „НЕДРА”. Москва.

Krystyna TOKARSKA

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БИТУМИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ ЦЕХШТЕЙНОВЫХ МЕДЕНОСНЫХ СЛАНЦЕВ

Резюме

В статье описаны результаты исследований физико-химических анализов, на основании которых составлена геохимическая характеристика органической субстанции, в том числе и битуминозной. Проведены следующие исследования: количественное и качественное обозначение битуминов, спектрографические исследования в полном диапазоне спектра, определение органического угля. Исследована взаимозависимость залегания микроэлементов с органической субстанцией.

На основании проведенных исследований отмечено, что битумины, залегающие в глинисто-битуминозном сланце цехштейновой меденосной формации Любинского медного бассейна в значительной степени метаморфизованы и являются сингенетическими. Эти сланцы являются нефтематеринскими породами.

Кроме того, результаты исследований показывают, что органическая субстанция вероятнее всего сорбировала металлические элементы.

Krystyna TOKARSKA

GEOCHEMICAL DESCRIPTION OF BITUMEN SUBSTANCE IN THE ZECHSTEIN COPPER SHALES

Summary

The article discusses the results of physico-chemical analyses, on the basis of which a geochemical description of organic substance, herein also bitumen substance, has been made. The following are examinations made during the study: quantitative

and qualitative determinations of bitumens, spectrophotometric analyses within the whole range of spectrum, and carbon determinations. Moreover, there are examined interrelations between the trace elements and organic substance, too.

It has been ascertained on the results obtained that the bitumens, found to occur in clay-bituminous shales of the Zechstein copper-bearing formation in the Lubin copper basin, disclose a considerable metamorphic degree, and are syngenetical. To crude oil, these shales are mother or potentially mother rocks here. The results of the research demonstrate that the organic substance has, most probably, been a sorbent to metallic chemical elements.