

Uwagi o składzie jakościowym bituminów w utworach paleozoicznych i mezozoicznych w północno-wschodniej Polsce

Wstępna ocena możliwości występowania złóż ropy i gazu na Niżu Polskim wykazała między innymi dużą perspektywiczność utworów starszego paleozoiku, występujących na obszarze północno-wschodniej Polski. Ostatnie odkrycia złóż ropy naftowej na terenach Litewskiej S.R.R. stanowią dodatkowe potwierdzenie słuszności wyciągniętych wniosków.

W Instytucie Geologicznym prowadzone są od kilku lat szczegółowe badania geochemiczne próbek pochodzących z głębokich wierceń. Między innymi opracowano materiał z utworów paleozoicznych i mezozoicznych pochodzących z otworów wiertniczych wykonanych na obszarze wyniesienia Łeby i syneklizy perybałtyckiej (Lębork, Pasłęk, Bartoszyce i Gołdap).

W oparciu o nowoczesne metody badawcze, jakimi dysponuje geochemia naftowa, można na podstawie wybranych wskaźników pokusić się o odtworzenie zarówno warunków powstawania ropy naftowej, jak też procesów i kierunków jej migracji. Wycinek prac prowadzonych w Instytucie Geologicznym, jaki poniżej podajemy, miał na celu prześledzenie zmian charakteru chemicznego bituminów w utworach paleozoicznych i mezozoicznych oraz dokonanie na tej podstawie oceny możliwości występowania w nich złóż ropy naftowej.

Za materiał badawczy posłużyły próbki skał pochodzące z otworu wiertniczego Pasłęk, w którym nawiercono utwory należące do kambriu, ordowiku, syluru i permu oraz serię utworów młodszych — triasu, jury i kredy.

Z próbek pochodzących z utworów wymienionych okresów, poza kambrem, gdzie mała ilość rdzenia nie pozwoliła na pobranie odpowiedniej ilości skały, otrzymano drogą ekstrakcji chloroformowej związki bitumiczne. Bituminy te uważane są ogólnie (A. Dobrjanskij, 1948; N. B. Wassojewicz, 1958; K. Krejčí-Graf, 1959) za tę część substancji organicznej zawartej w skałach, która swym charakterem chemicznym i własnościami fizycznymi jest najbardziej zbliżona do ropy naftowej, a nawet z nią zidentyfikowana.

Chloroformowy ekstrakt bitumiczny poddano następnie analizie w celu uzyskania bardziej szczegółowych informacji. W pierwszym rzędzie metodą chromatograficzną wydzielono w nim (B. Gondek, 1963) trzy składniki grupowe: oleje, żywice i asfalteny. Zarówno zawartość procentowa, jak i budowa chemiczna każdego z uzyskanych składników może być interpretowana z punktu widzenia perspektyw roponośności. W badaniach prowadzonych w Laboratorium Skał Bitumicznych Instytutu Geologicznego główną uwagę poświęcono olejom wydzielonym z ekstraktów bitumicznych, gdyż ich ilość i skład są podstawowymi wskaźnikami, świadczącymi — z jednej strony — o stopniu powino-wactwa badanych bituminów z ropą naftową, z drugiej natomiast — o procesach przemian, jakim te bituminy podlegały.

Identyfikacja olejów może być przeprowadzona różnymi metodami. Jednym z prostszych sposobów jest wydzielenie z nich twardych parafinów, oraz tzw. olejów jasných i olejów ciemnych (U. Colombo, G. Sironi, 1961). Parafiny wydzielano metodą tworzenia adduktów z mocznikiem, oleje jasne i ciemne — metodą chromatograficzną. Oleje jasne zawierają głównie węglowodory metanowo-naftenowe, oleje ciemne, obok węglowodorów nasyconych, aromaty oraz pewną ilość związków niewęglowodorowych.

Z ilościowego stosunku tych trzech składników frakcji olejowej można wnioskować o stopniu metanizacji substancji bitumicznej oraz o czynnikach, które ten proces wywoływały. I tak zwiększona zawartość parafinów twardych i olejów jasných świadczy o dużym stopniu metanizacji, a podwyższona ilość parafinów twardych uważana jest przez N. B. Wassojewicza (1958) za wynik przemian zachodzących w strefach katamorficznych.

Zawartość żywic i asfaltenów, oprócz wskaźnika różnicującego bituminy, świadczyć może również o stopniu zaawansowania przemian substancji bitumicznej.

Jak widać z tabeli 1 bituminy występujące w próbkach z utworów ordowiku różnią się zasadniczo od bituminów utworów młodszych. Zawierają one dużą ilość parafinów twardych oraz najwyższą zawartość frakcji olejowej, co wskazuje na wysoki stopień przemian w kierunku ropy naftowej. W utworach syluru, w porównaniu z próbką z utworów ordowiku, znajdują się niższe ilości twardych parafinów, natomiast zawartość procentowa żywic i asfaltenów, podobnie jak w ordowiku, jest mniejsza niż w utworach nadległych.

Wspólną cechą bituminów występujących w utworach permu, triasu, jury i kredy, w porównaniu z bituminami utworów starszych, jest wysoka na ogół zawartość żywic. Charakterystyczna jest również duża zmienność w składzie jakościowym bituminów, którą można wiązać z wykształceniem litologicznym skał.

Spostrzeżenia wysnute na podstawie składu grupowego bituminów oraz bliższej charakterystyki frakcji olejowej znajdują potwierdzenie w wynikach uzyskanych przy bardziej wnikliwej analizie poszczególnych frakcji. Analiza ta obejmowała: oznaczenie zawartości procentowej węgla, wodoru i siarki, oznaczenie ciężaru cząsteczkowego, analizę spektrofotometryczną w podczerwieni, a dla olejów — dodatkowo — ozna-

Tabela 1

Oznaczenie składu grupowego ekstraktu chloroformowego skał z otworu wiertniczego Paślęk

Stratygrafia	Litologia	Głębokość w m	Nr. próbki	Skład grupowy w %%				
				twarde węglowodory	oleje jasne	oleje ciemne	żywice	asfalteny
Kreda	Margiel mułowcowy Piaszkowiec	430	1	1	55	17	16	11
		580	2	0,5	53	22	22	3
Jura	Piaszkowiec	597	3	2	65	16	12	5
	Margiel mułowcowy	666	4	0,3	43	26	20	11
	Mułowiec marglisty	823	5	13	27	21	14	25
	Piaszkowiec	857	6	5	40	16	28	11
	Iłowiec	879	7	2	34	20	29	15
	Piaszkowiec	941	8	3	42	24	24	7
	Mułowiec	979	9	5	37	6	35	17
Trias	Iłowiec	1053	10	4	23	6	56	11
	Piaszkowiec	1216	11	2	50	20	17	11
Perm	Iłowiec	1636	12	2	59	19	15	5
	Wapień dolomi- tyczny	1725	13	2	30	23	22	23
	Anhydryt	1897	14	2	20	6	53	19
Sylur	Hołupek	2017	15	3	30	28	11	29
	Hołupek	2340	16	2	64	9	14	11
	Hołupek	2441	17	2	61	18	14	5
	Hołupek	2610	18	2	60	22	10	5
Ordowik	Wapień marglisty	2647	19	10	50	25	10	5

czenie współczynnika załamania światła, gęstości oraz analizę strukturalną.

Szczegółowe omówienie metodyki prac oraz wyników podane zostanie w innym opracowaniu, obecnie pragniemy przytoczyć jedynie część wyników najbardziej charakterystycznych dla omawianego zagadnienia.

Przedstawione na fig. 1 wykresy podają zmiany zachodzące w budowie strukturalnej olejów jasnych i ciemnych, wyrażone przez zawartość procentową węgla związanego w węglowodorach aromatycznych (krzywe 1 i 2), węglowodorach naftenowych (krzywe 3 i 4) i w węglowodorach parafinowych (krzywe 5 i 6), ilość pierścieni aromatycznych w cząsteczce (krzywe 7 i 8) i pierścieni naftenowych (krzywe 9 i 10). Krzywa 11 obrazuje ilości domieszek niewęglowodorowych w twardej parafinie, a krzywa 12 zmiany ciężaru cząsteczkowego we frakcji asfaltenowej.

Jak widać z przebiegu krzywych 1 i 2, największa ilość „węgla aromatycznego“ C_A występuje w olejach jasnych i ciemnych bituminów skał syluru. Tego rodzaju podwyższenie ilości aromatów może być uważane (I. S. Starobinec, F. E. Sagidowa, 1963) za charakterystyczne dla skał macierzystych ropy naftowej.

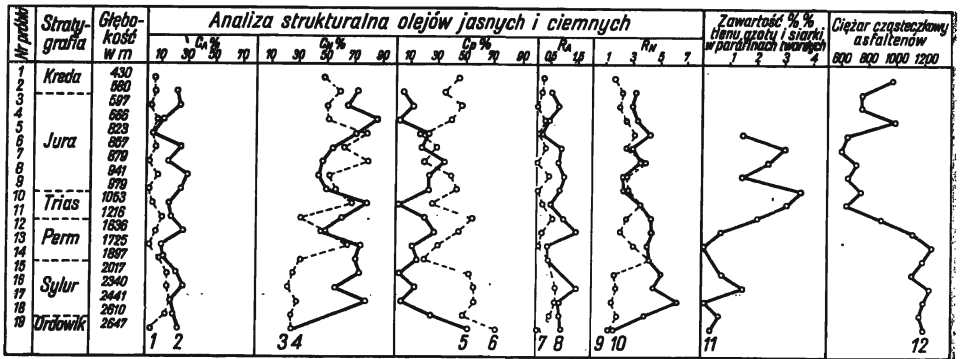


Fig. 1. Zmienność budowy chemicznej frakcji bituminów z próbek otworu wiertniczego Paśtek

Changes in chemical structure of bitumen fractions in samples from the bore hole Paśtek

1 — ilość węgla w układach aromatycznych w olejach jasnych; 2 — ilość węgla w układach aromatycznych w olejach ciemnych; 3 — ilość węgla w układach naftenowych w olejach jasnych; 4 — ilość węgla w układach naftenowych w olejach ciemnych; 5 — ilość węgla w układach parafinowych w olejach jasnych; 6 — ilość węgla w układach parafinowych w olejach ciemnych; 7 — ilość pierścieni aromatycznych w cząsteczce w olejach jasnych; 8 — ilość pierścieni aromatycznych w cząsteczce w olejach ciemnych; 9 — ilość pierścieni naftenowych w cząsteczce w olejach jasnych; 10 — ilość pierścieni naftenowych w cząsteczce w olejach ciemnych; 11 — ilość domieszek niewęglowodorowych w twardej parafinie; 12 — zmiany ciężaru cząsteczkowego frakcji asfaltenu

1 — carbon contents in aromatic systems of oils light in colour; 2 — carbon contents in aromatic systems of oils dark in colour; 3 — carbon contents in naphthenic systems of oils light in colour; 4 — carbon contents in naphthenic systems of oils dark in colour; 5 — carbon contents in paraffinic systems of oils light in colour; 6 — carbon contents in paraffinic systems of oils dark in colour; 7 — amount of aromatic rings in a particle of oils light in colour; 8 — amount of aromatic rings in a particle of oils dark in colour; 9 — amount of naphthenic rings in a particle of oils light in colour; 10 — amount of naphthenic rings in a particle of oils dark in colour; 11 — amount of non-hydrocarbon admixtures in hard paraffins; 12 — changes in molecular weight in asphaltene fraction

Krzywe 3 i 5 mają przebieg przeciwny, z którego wynika, że w olejach jasnych zawartość „węgla naftenowego“ C_N zmniejsza się wraz z postępującym wiekiem skał, podczas gdy ilość „węgla parafinowego“ C_P wzrasta. Potwierdza to uprzednio wysunięty wniosek o zwiększaniu się wraz z wiekiem utworów stopnia metanizacji substancji bitumicznej. Na uwagę zasługuje widoczny najniższy stopień zmetanizowania bituminów ordowiku.

Krzywa 11 jest w pewnym sensie wskaźnikiem ropności badanych utworów. Przyjmuje się bowiem (J. N. Pietrowa, I. N. Karpowa, I. P. Kasatkina, 1958), że zmniejszenie, a specjalnie brak domieszek niewęglowodorowych w twardej parafinie, cechuje obszary występowania złóż ropy naftowej. Zgodnie z tym najbardziej perspektywiczne są utwory ordowiku i syluru.

Omówione wyżej wyniki opierają się na bardzo pracochłonnych, a często trudnych, z uwagi na małą ilość materiału, pracach analitycznych, co uniemożliwia stosowanie ich do badań większej ilości próbek. Zmusiło to nas do poszukiwania prostszych metod obrazowania stopnia przemian substancji bitumicznej. Nawiązując do prac wykonywanych

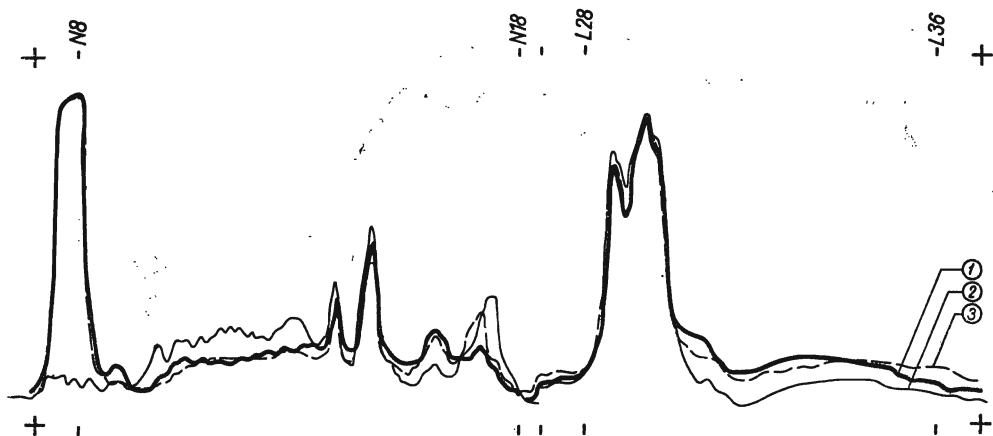


Fig. 2. Krzywe absorpcji w podczerwieni olejów ciemnych pochodzących z ropy naftowej i bituminów syluru z otworu wiertniczego Paśtek

Absorption curves in infrared rays of dark oils from crude oil and the Silurian bitumens from the bore hole Paśtek

1 — oleje ciemne ropy naftowej; 2—3 — oleje ciemne bituminów
1 — dark oils from crude oil; 2—3 — dark oils from bitumens

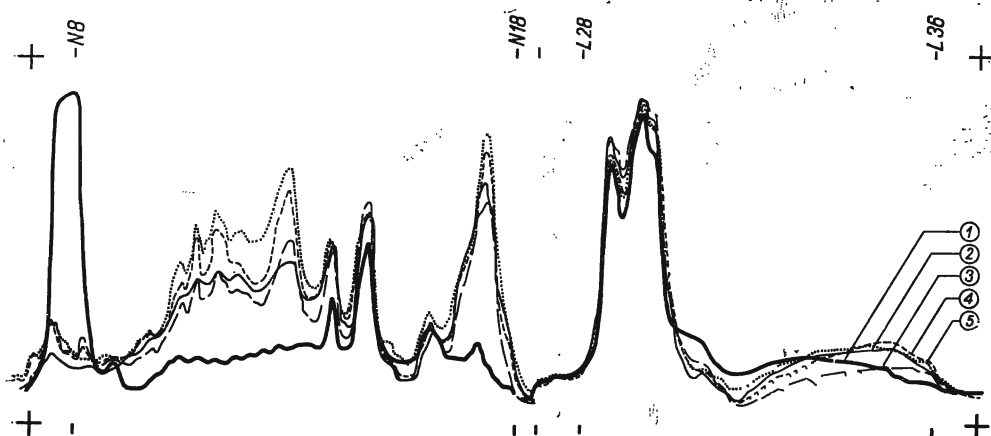


Fig. 3. Krzywe absorpcji w podczerwieni olejów ciemnych pochodzących z ropy naftowej i bituminów mezozoiku z otworu wiertniczego Paśtek

Absorption curves in infrared rays of dark oils from crude oil and the Mesozoic bitumens from the bore hole Paśtek

1 — oleje ciemne ropy naftowej; 2 — oleje ciemne bituminów z jury; 3 — oleje ciemne bituminów z kredy; 4 — oleje ciemne bituminów z triasu; 5 — oleje ciemne bituminów z permu

1 — dark oils from crude oil; 2 — dark oils from the Jurassic bitumens; 3 — dark oils from the Cretaceous bitumens; 4 — dark oils from the Triassic bitumens; 5 — dark oils from the Permian bitumens

w Związku Radzieckim, Stanach Zjednoczonych, Włoszech i innych przebadano widma absorpcyjne w podczerwieni frakcji chromatograficznych (analizy spektrofotometryczne wykonał dr H. Marciszewski w Instytucie Farmaceutycznym w Warszawie).

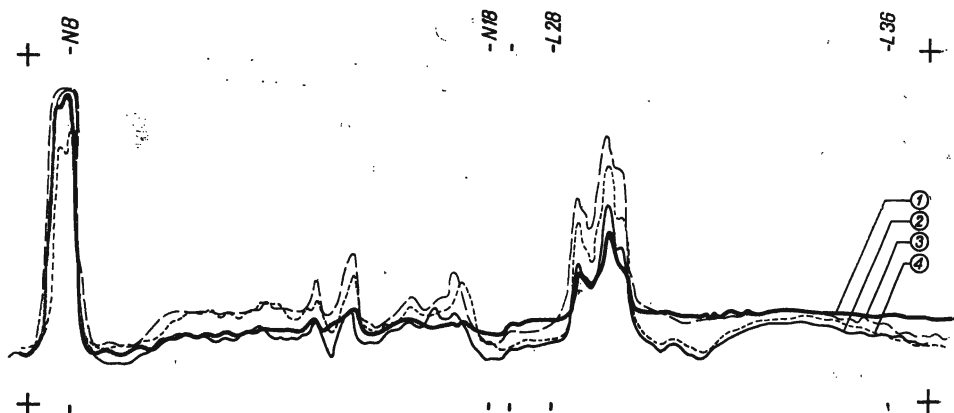


Fig. 4. Krzywe absorpcji w podczerwieni żywic pochodzących z ropy naftowej i bituminów syluru z otworu wiertniczego Paśćk

Absorption curves in infrared rays of resins from crude oil and the Silurian bitumens from the bore hole Paśćk

1 — żywice ropy naftowej; 2—4 — żywice bituminów
1 — resins from crude oil; 2—4 — resins from bitumens

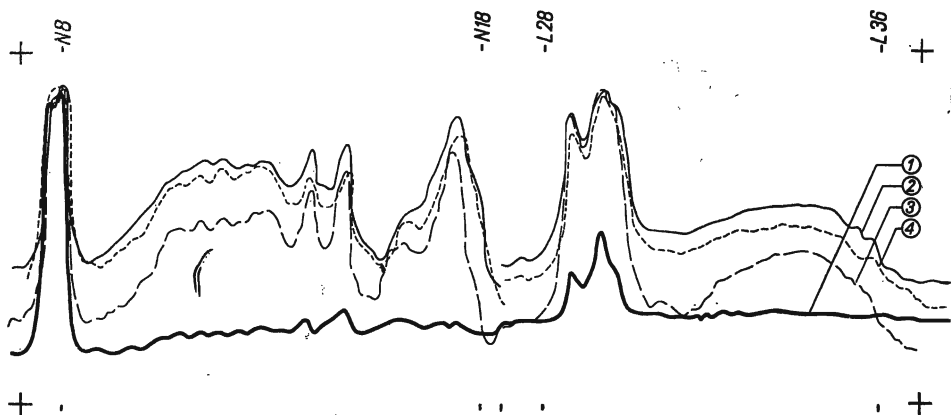


Fig. 5. Krzywe absorpcji w podczerwieni żywic pochodzących z ropy naftowej i bituminów mezozoiku z otworu wiertniczego Paśćk

Absorption curves in infrared rays of resins from crude oil and the Mesozoic bitumens from the bore hole Paśćk

1 — żywice ropy naftowej; 2 — żywice bituminów z kredy; 3 — żywice bituminów z jury; 4 — żywice bituminów z triasu
1 — resins from crude oil; 2 — resins from the Cretaceous bitumens; 3 — resins from the Jurassic bitumens; 4 — resins from the Triassic bitumens

Na podstawie poziomu absorpcji w obszarze 800 K — 1200 K można scharakteryzować wstępnie stopień zmetamorfizowania badanych substancji bitumicznych (U. Colombo, G. Sironi, 1961). Wysoki poziom absorpcji w omawianym obszarze wskazuje na obecność dużych ilości związków wysokocząsteczkowych, a tym samym na niski stopień przemian w kierunku ropy naftowej. Ponieważ krzywe widm uzyskanych

dla poszczególnych składników grupowych wykazują zbliżony przebieg w obrębie okresów geologicznych, na przytoczonych wykresach przedstawiono przykładowo typowe krzywe. Dla uchwycenia ewentualnego podobieństwa pomiędzy bituminami a ropą naftową przeprowadzono rozdział grupowy ciężkiej frakcji ropy naftowej (temp. wrzenia powyżej 300°C) metodą stosowaną dla bituminów i następnie porównano wyniki analiz spektrofotometrycznych poszczególnych frakcji.

Obraz krzywych uzyskanych dla olejów jasnych jest dla wszystkich przebadanych próbek jednaki niezależnie od ich wieku i wykazuje głównie obecność węglowodorów nasyconych. Krzywe uzyskane dla olejów ciemnych grupują się w dwóch typowych układach przedstawionych na fig. 1 i 2. Krzywe olejów ciemnych pochodzących z syluru mają bardzo niski poziom absorpcji w obszarze 800 K — 1200 K i przebieg ich jest podobny do analogicznej krzywej ropy naftowej. Krzywe olejów ciemnych z permu i utworów mezozoicznych mają w omawianym obszarze absorpcję znacznie wyższą, wyraźnie odbiegającą od krzywej olejów ciemnych ropy. Podobne cechy wykazują krzywe absorpcji żywic przedstawione na fig. 3 i 4. Analiza spektrofotometryczna potwierdza więc raz jeszcze wysoki stopień zmetamorfizowania substancji bitumicznej utworów starszego paleozoiku w badanym otworze wiertniczym.

WNIOSKI

Podsumowując wnioski wyprowadzone na podstawie przedstawionego cyklu badań geochemicznych należy podkreślić, że jakkolwiek próbki skał pobierane były punktowo, to jednak wyniki ich analiz mogą być na ogół rozszerzone na równoległe serie skał z otworu wiertniczego Paśłek. O miejscach pobrania próbek zadecydowały bowiem wykonane wcześniej seryjne jakościowe badania bituminów, które pozwoliły na wstępny ich podział na pakiety o zbliżonych cechach. Uwaga ta odnosi się szczególnie do tych serii, które ze względu na zwiększoną ilość bituminów były interesujące z punktu widzenia ewentualnych prognoz roponośności.

Przechodząc do omówienia charakterystycznych cech bituminów w utworach starszego paleozoiku, należy podkreślić zdecydowaną różnicę w składzie jakościowym i stopniu zaawansowania przemian bituminów ordowiku w stosunku do bituminów syluru. Utwory syluru, wykształcone przeważnie w facji ilastej lub marglisto-wapiennej, stanowią dla skał ordowiku i kambru serię izolacyjną. Należy zatem uznać, że ustalone cechy bituminów ordowiku wskazują, że znajdują się one *in situ* lub pochodzą z utworów kambru. Wysoki stopień zmetamorfizowania bituminów ordowiku i duża zawartość twardych parafinów o minimalnej domieszce substancji niewęglowodorowych mogą być wynikiem działania czynników związanych ze strefą katamorficzną.

Skały ilaste uważane są przez wielu autorów (W. W. Weber, 1947; N. B. Wassojewicz, 1958 i in.) za skały o potencjalnych własnościach skał macierzystych dla ropy naftowej, przy czym w przypadku ich dużego rozprzestrzenienia i miąższości oraz występowania w strefach obniżen tektonicznych traktowane są one również jako obszary magazynowania rop. Utwory syluru we wszystkich nawierconych dotąd otworach w oma-

wianym rejonie wykazują przewagę frakcji ilastych. Świadczy to o jej dużym rozprzestrzenieniu, jak również o tym, że może być ona brana pod uwagę jako ewentualna skała macierzysta. Potwierdzeniem tego wniosku jest wyróżniająca się wyraźnie zwiększenie zawartości aromatów w olejach jasnych. Duży stopień zmetamorfizowania bituminów syluru przy równoczesnym zwiększeniu ilości olejów może świadczyć o tym, że utwory te są nie tylko skałami macierzystymi dla ropy, lecz także, że obszar syluru może być traktowany jako miejsce występowania złóż ropy i gazu.

Małe zróżnicowanie bituminów syluru i wspólność niektórych cech w różnych poziomach tego ogniwa stratygraficznego mogą być uważane za wskaźnik świadczący o małej aktywności procesów migracyjnych w kierunku pionowym. Wykluczenie uprzywilejowania tego kierunku migracji a równocześnie zmienna ilość bituminów syluru w otworze wiertniczym Paśłek skłania do przyjęcia istnienia migracji poziomej.

Innym potwierdzeniem zjawiska migracji poziomej w utworach syluru, jak też ograniczonej migracji pionowej jest zdecydowana odmienność bituminów permu i serii skał mezozoicznych. Cechy charakterystyczne dla bituminów utworów młodszych od syluru można wiązać (przynajmniej na podstawie przedstawionych badań) raczej z wykształceniem litologicznym skał. Wspólną natomiast cechą dla tych bituminów jest ich charakter odbiegający od ropy, a także niski stopień zmetamorfizowania. Ta ostatnia oraz duża różnorodność bituminów mogą być uznane za wskaźnik ich syngenetyczności. Cecha ta wiążąca się z obniżeniem labilności bituminów wskazuje na zmniejszenie intensywności procesów migracyjnych, a tym samym na lokalnie gorsze warunki tworzenia się złóż ropy i gazu.

Przeprowadzone w dalszym toku prac badania trzech innych otworów wiertniczych na obszarze północnej i północno-wschodniej Polski, stanowiące przedmiot osobnego opracowania, całkowicie potwierdzają przedstawione wyżej wnioski.

Zakład Złóż Ropy i Gazu
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 21 października 1964 r.

PIŚMIENNICTWO

- COLOMBO U., SIRONI G. (1961) — Geochemical analysis of italian oils and asphalts. *Acta Geochim. et Cosmochim.*, 25, nr 1, p. 24—51.
- GONDEK B. (1963) — Identyfikacja grup chemicznych w frakcjach chromatograficznych bituminów z utworów syluru w syneklizie perybałtyckiej. *Arch. Inst. Geol. (maszynopis)*, Warszawa.
- KREJČI-GRAF K. (1959) — Diagnostik der Herkunft des Erdöls. *Erdöl u. Kohle*, nr 9, p. 706—712. Hamburg.
- ВАССОЕВИЧ Н. В. (1958) — Вопросы образования нефти. Гостоптехиздат. Ленинград.

- ВЕБЕР В. В. (1947) — Нефтеносные фации и их роль в образовании нефтяных месторождений. Ленгостоптехиздат. Ленинград.
- ДОВБРЯНСКИЙ А. (1948) — Геология нефти. Гостоптехиздат. Ленинград.
- ПЕТРОВА И. Н., КАРПОВА И. Н., КАСАТКИНА И. П. (1958) — Органическое вещество пород верхнего палеозоя Волго-Уральской области. О происхождении нефти в каменноугольных отложениях Волго-Уральской области. Стр. 114—150. Гостоптехиздат. Ленинград.
- СТАРОВИНЕЦ И. С., САГИДОВА Ф. Е. (1963) — Геохимия нефтей и газа Ферганской депрессии. Изд. АН Узбекской ССР. Ташкент.

Ян ЦАЛИКОВСКИ, Барбара ГОНДЕК

ЗАМЕЧАНИЯ ПО КАЧЕСТВЕННОМУ СОСТАВУ БИТУМОВ В ПАЛЕЗОЙСКИХ И МЕЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ПОЛЬШИ

Резюме

На основании химического анализа битумов, распространенных в древнепалеозойских образованиях и чехле пермо-мезозойских пород, пройденных буровой скважиной Паслэнк, производится оценка нефтепроизводимости пород. Было доказано, что в отложениях ордовика распространены битумы наиболее сильно метаморфизованные, резко отличающиеся от битумов встречающихся в более молодых породах. Полученные геохимические показатели для пород силура позволяют констатировать, что это нефтепроизводящие породы. Установлено также, что доминирующим направлением миграции является горизонтальное направление.

На основании спектрофотометрического анализа установлено сходство между битумами древнего палеозоя и нефтью. В битумах более молодых толщ это сходство не проявляется.

Представленные исследования послужили основой для выявления расхождений в степени интенсивности превращения органического вещества в толщах палеозойских отложений и пермо-мезозойском чехле, причем было установлено, что степень метаморфизма повышается вместе с возрастом пород.

Jan CALIKOWSKI, Barbara GONDEK

REMARKS ON THE QUANTITATIVE COMPONENT OF BITUMENS IN THE PALAEOZOIC AND MESOZOIC DEPOSITS OF NORTH-EASTERN POLAND

Summary

The paper deals with the estimation of properties of source rocks for crude oil, made on the basis of chemical analyses of bitumens occurring in the Older Palaeozoic deposits and in the Permian-Mesozoic sedimentary cover encountered in bore hole Pasłęk. It was demonstrated that in the Ordovician deposits are found

bitumens of the highest metamorphism degree, which considerably differ from those occurring in the younger rocks. The geochemical coefficients, obtained for the Silurian deposits, allow to state that these are source rocks for crude oil. It was also established that horizontal direction is the main trend of migration.

Moreover, a resemblance between the bitumens of older Mesozoic age and the crude oils has been found by means of spectrophotometric analysis. However, the bitumens of younger series do not show any resemblances of this kind as proved by the samples examined.

The researches presented in this paper were a basis for demonstration of the differences observed in transformation degree of organic substance in the Palaeozoic deposits and in the Permian-Mesozoic overburden strata. It was also stated that the metamorphism degree does increase with the age of the rocks examined.