

Jan CALIKOWSKI, Barbara GONDEK, Krystyna SZPANIER

Geochemiczna charakterystyka bituminów fliszu podhalańskiego

WSTĘP

Wycieki ropy naftowej z łupków fliszu podhalańskiego w otworze wiertniczym Zakopane IG-1 zaktualizowały wysuwane już uprzednio przez S. Sokołowskiego i L. Watychę (1965) zagadnienie oceny roponośności fliszu podhalańskiego. Badania geochemiczne bituminów z tego wiercenia (J. Calikowski, B. Gondek, K. Szpanier, w przygotowaniu do druku) wykazały, że natężenie procesów migracyjnych nawet w seriach łupkowych fliszu, mających słabe własności zbiornikowe, jest dość duże, co sugeruje, że przy istnieniu pułapek w obrębie tych utworów mogą występować większe skupienia bituminów w postaci ropy naftowej lub gazu. Przeprowadzone równocześnie badanie substancji organicznej zawartej w łupkach fliszowych omawianego otworu pod kątem oceny macierzystości dla ropy naftowej wykazały, że w badanej części zbiornika fliszowego nie było najprawdopodobniej korzystnych warunków dla przemian substancji organicznej prowadzących do wytworzenia ropy naftowej, a same bituminy są w głównej swej masie pochodzenia epigenetycznego. Opierając się na tych przesłankach można było, przy rozszerzeniu zakresu prac na obszar brzeżnych stref fliszu, zająć się zagadnieniami związanymi głównie z procesami migracji z pominięciem problemów genezy, które przy obecnym stanie rozpoznania budowy geologicznej muszą być odłożone na dalszy plan.

Do rozszerzonych badań fliszu podhalańskiego pobrano próbki z warstw zakopiańskich i szaflarskich strefy przypienińskiej i przytrażańskiej wykorzystując doskonale odsłonięcia naturalne na powierzchni. Miejsca pobrania próbek oraz opis litologiczny warstw, z których zostały one pobrane, przedstawione są w pracy L. Watychy znajdującej się w niniejszym zeszycie.

Założenia, jakimi kierowano się przy pobieraniu próbek i przeprowadzaniu badań, można pokrótce przedstawić następująco.

W warstwach fliszu odsłaniających się na powierzchni migracja węglowodorów może być najłatwiej prześladowana w utworach mułowcowych, gdzie ilość migrującej substancji jest największa wskutek zaadsorbowania przez minerały ilaste i związki organiczne, a zarazem w tych właśnie

utworach najtrudniej zachodzą procesy wietrzeniowe. Stąd też do badań pobrano jedynie próbki łupków ilasto-mułowcowych.

Różnice w natężeniu procesów migracji powinny być z punktu widzenia przesłanek geologicznych (L. Watycha, 1968) najbardziej widoczne w utworach fliszu w pasmach przyskałkowym i przytatrzańskim.

Wyniki badań bituminów pobranych z naturalnych odsłoneń korelowane były z badaniami bituminów z otworu wiertniczego Zakopane IG-1, co umożliwiło przeprowadzenie porównań pomiędzy substancją bitumiczną i jej składnikami w warstwach leżących głębiej oraz w warstwach poddanych działaniu czynników zewnętrznych.

Z bituminów uzyskanych ze skał na drodze ekstrakcji chloroformem wydzielono chromatograficznie trzy podstawowe składniki grupowe: oleje, żywice i asfalteny (B. Gonddek, 1967). Dla ekstraktów bitumicznych oraz wydzielonych z nich składników wykonane zostały wykresy absorpcji w podczerwieni w zakresie $700\div 3600\text{ cm}^{-1}$, a wybrane próbki poddano badaniom szczegółowym. W przypadku olejów badania te obejmowały ilościowe wydzielenie węglowodorów nasyconych i aromatycznych oraz określenie ich budowy chemicznej na podstawie analizy elementarnej, współczynnika załamania światła (n_D), temperatury krzepnięcia, ciężaru cząsteczkowego (M) i przebiegu absorpcji w podczerwieni. Dla żywic i asfaltenów wykonano analizę elementarną, oznaczenie wielkości ciężaru cząsteczkowego oraz analizę spektrofotometryczną w podczerwieni. Interpretację wyników spektrometrycznych oparto o następującą literaturę: L. J. Bellamy (1956), N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley (1964), R. Leutner (1961), W. B. Olenin (1966), C. Padovani, V. Berti, A. Prinetti (1959), H. E. Szweyer (1958), J. E. Stewart (1957), C. N. R. Rao (1963), W. W. Pajrazjan (1966), i S. P. Sergijenko, S. D. Pustolnikowa (1961).

Oznaczenie ilości węglowodorów występujących w skale pozwoliło obliczyć stosunek $\frac{\% \text{ węglowodorów}}{\% C_{\text{org}}}$ obrazujący według G. T. Philipiego (1964) możliwość migrowania węglowodorów w porowatym ośrodku skalnym, który dalej nazywać będziemy „współczynnikiem migracji”.

STREFA PRZYPIENIŃSKA

WARSTWY SZAFIARSKIE (PRIABON DOLNY)

Najniższym stratygraficznie elementem serii fliszowej, odsłoniętym tylko w strefie przypienińskiej, są warstwy szaflarskie. Zostały one podzielone na trzy ogniwa różniące się głównie ilością ławic piaskowcowych oraz występowaniem zlepieńców i łupków typu menilitowego (L. Watycha, 1968). Charakterystyka bituminów dla trzech wyróżnionych ogniw przedstawia się następująco:

DOLNE WARSTWY SZAFIARSKIE — OGNIWO PIASKOWCOWE

Jak widać z tabeli 1, zarówno ilość substancji organicznej, jak też bituminów jest w badanym ogniwie stosunkowo duża. Charakterystyczną cechą bituminów jest małe zróżnicowanie w składzie grupowym próbek

pochodzących z różnych odsłoneń oraz duży stopień ich zmetamorfizowania. Uwidocznia się to zarówno w przebiegu absorpcji w podczerwieni ekstraktów bitumicznych (fig. 1), jak też w dość znacznej zawartości olejów.

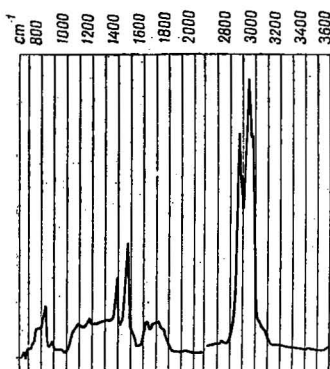


Fig. 1

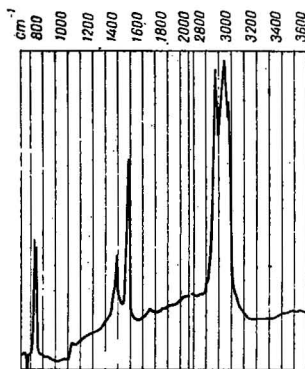


Fig. 2

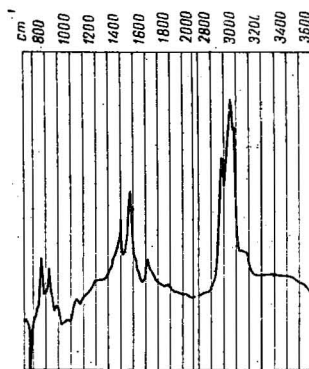


Fig. 3

Fig. 1. Krzywa absorpcji w podczerwieni bituminów; Niedzica, próbka 5 — warstwy szaflarskie dolne

Absorption curve in infra-red of bitumens; Niedzica, sample 5 — Lower Szaflarskie beds

Fig. 2. Krzywa absorpcji w podczerwieni węglowodorów nasyconych; Szaflary, próbka 58 — warstwy szaflarskie dolne

Absorption curve in infra-red of paraffin hydrocarbons; Szaflary, sample 58 — Lower Szaflarskie beds

Fig. 3. Krzywa absorpcji w podczerwieni węglowodorów aromatycznych; Szaflary, próbka 58 — warstwy szaflarskie dolne

Absorption curve in infra-red of aromatic hydrocarbons; Szaflary, sample 58 — Lower Szaflarskie beds

Tabela 1

Zestawienie wyników badań ilości i jakości substancji organicznej
dolnych warstw szaflarskich

Miejscowość	Liczba próbek	C _{org.} %	Bituminy %	Skład grupowy bituminów		
				oleje %	żywice %	asfaltyny %
Szaflary	9	0,65÷4,26	0,04÷0,18	50÷64	20÷30	9÷27
Leńnica	1	0,88	0,11	64	26	10
Białka	3	0,87÷1,26	0,10÷0,18	42÷67	17÷27	10÷31
Niedzica	8	0,87÷1,80	0,10÷0,22	56÷67	20÷35	7÷21

Wydzielone z bituminów oleje zawierają znaczne ilości bardzo charakterystycznych węglowodorów. Są to głównie węglowodory parafino-naftenowe, przy czym obok dużej ilości pierścieni naftenowych (wskazuje na to stosunek ilości węgla do wodoru w węglowodorach nasyconych, wynoszący około 6,1) występują parafiny o długich łańcuchach

(temperatura krzepnięcia węglowodorów nasyconych wynosi na ogół 43°C , absorpcja w podczerwieni wykazuje obecność charakterystycznego dubletu przy częstotliwościach 720 cm^{-1} i 730 cm^{-1}).

Tabela 2

Zestawienie wyników badań ilości i jakości węglowodorów oraz współczynnika migracji w dolnych warstwach szaflarskich

Miejscowość	Liczba próbek	Zawartość procentowa węglowodorów			Skład węglowodorów w %		Współczynnik migracji
		w olejach	w bituminach	w skałe	nasycone	aromaty	
Szaflary	7	45 ÷ 59	27 ÷ 38	0,01 ÷ 0,06	68 ÷ 79	21 ÷ 32	0,012 ÷ 0,038
Leśnica	1	52	33	0,05	87	13	0,052
Biała	3	50 ÷ 62	26 ÷ 41	0,03 ÷ 0,08	75 ÷ 82	18 ÷ 25	0,030 ÷ 0,067
Niedzica	8	51 ÷ 63	29 ÷ 42	0,03 ÷ 0,07	61 ÷ 88	12 ÷ 39	0,038 ÷ 0,073

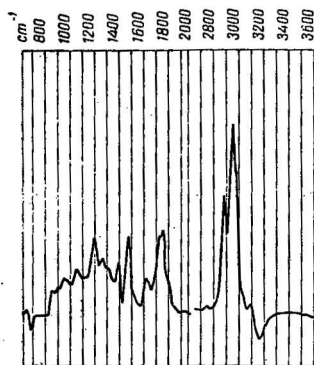


Fig. 4

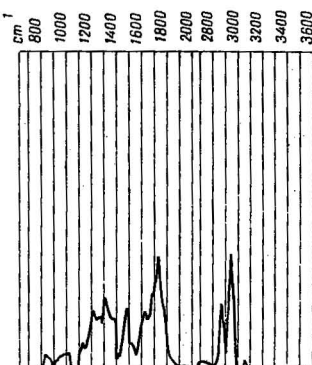


Fig. 5

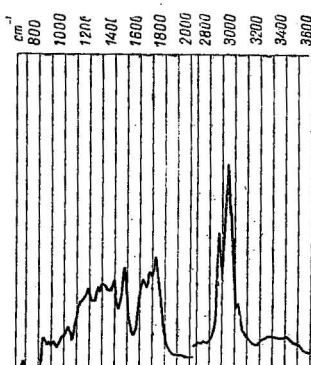


Fig. 6

Fig. 4. Krzywa absorpcji w podczerwieni związków niewęglowodorowych olejów; Szaflary, próbka 52 — warstwy szaflarskie dolne

Absorption curve in infra-red of non-hydrocarbon compounds oils; Szaflary, sample 52 — Lower Szaflarskie beds

Fig. 5. Krzywa absorpcji w podczerwieni żywic; Szaflary, próbka 52 — warstwy szaflarskie dolne

Absorption curve in infra-red of resins; Szaflary, sample 52 — Lower Szaflarskie beds

Fig. 6. Krzywa absorpcji w podczerwieni żywic; Biała, próbka 37 — warstwy szaflarskie dolne

Absorption curve in infra-red of resins; Biała, sample 37 — Lower Szaflarskie beds

W domieszce węglowodorów aromatycznych występują związki jednopięścieniowe, nie skondensowane, o znacznej ilości podstawników parawinowo-naftenowych.

Heterogeniczna część olejów zawiera około 10% pierwiastków niewęglowodorowych, głównie tlenu. Spektrogramy wykazują obecność (obok

struktur nasyconych) jednopierścieniowych aromatów oraz związków tlenowych typu aldehydów, ketonów i estrów arylowych.

Na uwagę zasługuje fakt całkowitej zbieżności w budowie chemicznej zarówno węglowodorów nasyconych, jak też aromatycznych wszystkich próbek pobranych z ogniwa piaskowcowego. Związki heterogeniczne olejów różnią się nieznacznie w poszczególnych punktach ilością i rodzajem związków tlenowych, lecz ich ogólna charakterystyka chemiczna jest również w zasadzie podobna.

Badania żywic i asfaltenów w ogniwie piaskowcowym warstw szaflarskich musiały się ograniczyć w większości przypadków do analizy spektrofotometrycznej z powodu małej ilości substancji. Szczegółowe analizy wykonane dla dwóch próbek typowych dla całej serii przedstawione są w tabeli 3.

Tabela 3

Zestawienie wyników badań składu elementarnego i ciężarów cząsteczkowych żywic i asfaltenów z dolnych warstw szaflarskich

Miejscowość	Liczba próbek	Żyvice					Asfalteny				
		C%	H%	S%	C/H	M	C%	H%	S%	C/H	M
Szaflary	1	72,3	6,9	1,0	10,4	1010	68,0	6,4	1,4	10,7	1280
Niedzica	1	76,8	6,5	0,8	11,5	1353	60,4	6,2	1,1	8,5	1900

Badania spektrofotometryczne żywic i asfaltenów ogniwa piaskowcowego pozwoliły na stwierdzenie, że budowa chemiczna zarówno jednego, jak i drugiego składnika wykazuje pewne a czasem dość znaczne odchylenia nawet w obrębie próbek pobranych w tej samej miejscowości. Odchylenia te dotyczą głównie ilości i rodzaju związków utlenionych oraz stosunku ilości struktur aromatycznych i nasyconych w szkielecie cząsteczek.

Przeprowadzone badania wykazują, że w substancjach żywicznych znaczną rolę odgrywają struktury węglowodorowe obu wymienionych rodzajów, przy czym są to najprawdopodobniej bi- i poliaromaty z krótkimi podstawnikami parafinowymi względnie pierścieniami naftenowymi. Związki utlenione występują tu głównie w postaci eterów arylowych lub estrów, a w wielu przebadanych próbkach żywic pojawiają się silne pasma absorpcji, typowe dla pochodnych azotu (amin i amidów).

Asfalteny zawierają znacznie mniej struktur węglowodorowych, opartych podobnie jak w żywicach głównie o poliaromaty. Zwiększa się natomiast ilość związków utlenionych, wśród których wyróżniają się pochodne kwaśne. W żadnej z badanych próbek asfaltenów nie napotkano pasm absorpcji charakterystycznych dla związków azotowych.

W większości przypadków budowa żywic i asfaltenów pochodzących z tej samej próbki bituminów, określona za pomocą metody spektralnej, wykazuje daleko idące podobieństwo, z tym że asfalteny posiadają na ogół znacznie wyższy ciężar cząsteczkowy, więcej struktur skondensowanych oraz związków utlenionych (specjalnie kwaśnych).

Porównanie krzywych absorpcji przedstawionych na fig. 4, 5 i 7 uwiidacznia jak odmienna jest budowa chemiczna związków niewęglowodo-

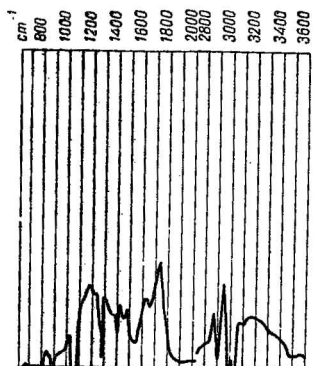


Fig. 7

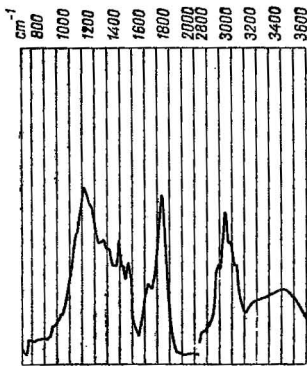


Fig. 8

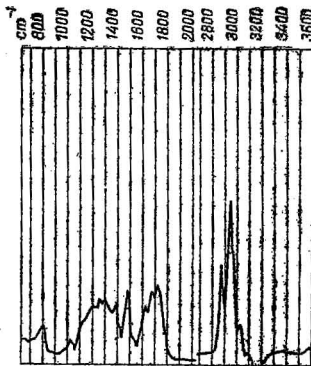


Fig. 9

Fig. 7. Krzywa absorpcji w podczerwieni asfaltenu; Szaflary, próbka 52 — warstwy szaflarskie dolne

Absorption curve in infra-red of asphaltenes; Szaflary, sample 52 — Lower Szaflarskie beds

Fig. 8. Krzywa absorpcji w podczerwieni asfaltenu; Białka, próbka 37 — warstwy szaflarskie dolne

Absorption curve in infra-red of asphaltenes; Białka, sample 37 — Lower Szaflarskie beds

Fig. 9. Krzywa absorpcji w podczerwieni żywicy; Szaflary, próbka 66 — warstwy szaflarskie górne

Absorption in infra-red of resins; Szaflary, sample 66 — Upper Szaflarskie beds

rowych wydzielonych z olejów od budowy żywicy i asfaltenu pochodzących z tej samej próbki bituminów. Analogiczna sytuacja powtarza się w większości przebadanych próbek z ogniwa piaskowcowego i może świadczyć o braku więzi genetycznej między olejami a substancjami żywiczno-asfaltenowymi badanej warstwy.

SRODKOWE WARSTWY SZAFLARSKIE — PIASKOWCE Z ŁUPKAMI TYPU MENILITOWEGO

Srednia ilość substancji organicznej (C_{org}), a także zawartość bituminów są tu w porównaniu z ogniwnem piaskowcowym nieco większe, szczególnie w odsłonięciach w Niedzicy. Wzrasta też udział składnika olejowego w bituminach.

Dwie z przebadanych próbek z Niedzicy (próbki 8 i 11) pochodzą z węglistych wkładek występujących między łupkami. Ilość węgla organicznego wzrasta w tych próbkach do 10 i 31%, a bituminów odpowiednio do 0,31 i 1,87%, przy czym skład grupowy bituminów jest też odmienny od pozostałych próbek z tej serii. Zaznacza się w nich obniżenie ilości olejów i znaczny wzrost składnika żywicznego.

Przebieg absorpcji w podczerwieni ekstraktów bitumicznych jest jednakowy dla wszystkich próbek (poza dwiema omówionymi wyżej próbkami z wkładek węglistych) i identyczny z absorpcją bituminów w ogniwie piaskowcowym. I tutaj kształt krzywych wskazuje na znaczny poziom zmetamorfizowania badanych substancji.

Tabela 4

Zestawienie wyników badań ilości i jakości substancji organicznej
ze środkowych warstw szaflarskich

Miejscowość	Liczba próbek	C _{org.} %	Bituminy %	Skład grupowy bituminów		
				oleje %	żywice %	asfalteny %
Szaflary	5	1,19÷2,07	0,09÷0,18	55÷67	21÷27	7÷18
Białka	2	1,04÷1,25	0,11÷0,16	70÷71	20÷25	5÷9
Niedzica	5	1,32÷31,20	0,17÷1,87	45÷76	11÷32	6÷27

Tabela 5

Zestawienie wyników badań ilości i jakości węglowodorów oraz współczynnika migracji
w środkowych warstwach szaflarskich

Miejscowość	Liczba próbek	Zawartość procentowa węglowodorów			Skład węglowodorów w %		Współczynnik migracji
		w olejach	w bituminach	w skale	nasycone	aromaty	
Szaflary	5	47÷69	26÷37	0,03÷0,07	71÷82	18÷29	0,025÷0,045
Białka	2	45÷55	32÷38	0,04÷0,06	74÷80	20÷26	0,045÷0,058
Niedzica	5	35÷63	16÷45	0,06÷0,30	49÷79	21÷51	0,009÷0,049

Tabela 6

Zestawienie wyników badań składu elementarnego i ciężaru cząsteczkowego żywic i asfaltenów
ze środkowych warstw szaflarskich

Miejscowość	Liczba próbek	Żywice					Asfalteny				
		C%	H%	S%	C/H	M	C%	H%	S%	C/H	M
Szaflary	1	78,2	8,7	1,4	9,0	1287	67,1	7,2	1,8	9,4	3806
Białka	1	78,1	9,3	1,1	8,4	1736	59,9	7,5	1,6	8,0	—
Niedzica*	1	76,7	6,5	0,8	11,7	1288	73,2	6,2	1,1	11,8	2530

* Próbką z wkładki węglistej.

Zarówno oleje, jak i węglowodory pochodzące ze środkowych warstw szaflarskich nie różnią się ani składem, ani też ilościami, w jakich występują w bituminach i w skale od olejów i węglowodorów z dolnych warstw szaflarskich. Węglowodory stanowią tu podobnie główny składnik olejów i mają charakter parafinowo-naftenowy z domieszką jednopierścieniowych aromatów. Wśród węglowodorów nasyconych spotyka się znaczną ilość parafinów o długich łańcuchach. Badania w podczerwieni wykazują całkowitą zgodność w przebiegu krzywych absorpcji tak węglowodorów nasyconych i aromatycznych, jak też związków heterogenicznych.

Jedynie dwie próbki bituminów z odkrywek w Niedzicy, pochodzące z wkładek węglistych, zawierają węglowodory o zdecydowanie odmiennym charakterze. Maleje w nich ilość węglowodorów nasyconych, a wzrasta znacznie zawartość aromatycznych, przy czym typ aromatów zmienia się z jednopierścieniowych na węglowodory policykliczne i skondensowane.

Zywiec i asfalteny środkowych warstw szaflarskich wykazują wyższy stopień uwodornienia niż te same związki pochodzące z ogniwa piaskowcowego, występującego niżej. Odzwierciedla się to zarówno w ogólnej ilości wodoru, jak też w stosunku węgla i wodoru (C/H). Poza tym budowa chemiczna żywicy i asfaltenów z próbek obu tych warstw nie wykazuje większych różnic. Jedynie przebieg krzywych absorpcji oraz analiza elementarna żywicy i asfaltenów z wkładek węglistych wyróżniają się silnym podwyższeniem aromatyczności oraz mniejszą niż w pozostałych próbkach ilością związków utlenionych.

GÓRNE WARSTWY SZAFLARSKIE — PIASKOWCOWO-ZLEPIEŃCOWE

Próbki pobrane z odkrywek górnych warstw szaflarskich podobnie jak w pozostałych ogniwach tych warstw wykazują nieco podwyższoną zawartość substancji organicznej oraz znaczne ilości bogatych w oleje bituminów. Skład grupowy bituminów zbliżony jest do bituminów pozostałych ogniw, a jak wykazały przedstawione dalej badania, analogiczna jest też budowa frakcji olejowej.

Tabela 7

Zestawienie wyników badań ilości i jakości substancji organicznej z górnych warstw szaflarskich.

Miejscowość	Liczba próbek	C _{org.} %	Bituminy %	Skład grupowy bituminów		
				oleje %	żywice %	asfalteny %
Szaflary	5	0,85÷1,81	0,07÷0,19	63÷75	17÷29	8÷15
Białka	1	1,69	0,25	63	23	14
Łapszanka	1	0,66	0,10	63	30	7
Łapsze N.	2	0,99÷1,85	0,13÷0,43	48÷69	21÷29	10÷23
Niedzica	1	1,09	0,14	52	18	20

We wszystkich przebadanych punktach obserwuje się znaczne ilości silnie zmetanizowanych węglowodorów w skałach i podwyższone współczynniki migracji.

Zarówno analiza elementarna, jak i przebieg absorpcji w podczerwieni wykazują, że substancje żywiczno-asfaltenowe z odkrywek górnych warstw szaflarskich różnią się między sobą znacznie, zależnie od miejsca pobrania. Jedne z nich (np. próbka 16 z Niedzicy) zawierają dużo związków utlenionych i stosunkowo mało struktur aromatycznych, inne (np. próbka 30 z Łapsz Niżnych) są mało utlenione, ale z kolei posiadają w swym szkielecie liczne pojedyncze i skondensowane pierścienie aromatyczne.

Porównanie spektrogramów żywic i asfaltenów górnych warstw szaflarskich ze starszymi ogniwami tej serii pozwoliło stwierdzić, że żadna z przebadanych warstw nie zawiera żywic i asfaltenów o jednym określonym typie chemicznej budowy. Można z nich natomiast wydzielić kilka typów powtarzających się we wszystkich ogniwach. Zamieszczone wykresy ilustrują cztery najczęściej spotykane kształty krzywych absorpcji w podczerwieni, wykonane dla żywic pochodzących z warstw szaflarskich.

Tabela 8

Zestawienie wyników badań ilości i jakości węglowodorów oraz współczynnika migracji w górnych warstwach szaflarskich

Miejscowość	Liczba próbek	Zawartość procentowa węglowodorów			Skład węglowodorów w %		Współczynnik migracji
		w olejach	w bituminach	w skale	nasycone	aromaty	
Szaflary	4	52 ÷ 61	35 ÷ 39	0,04 ÷ 0,07	71 ÷ 73	27 ÷ 29	0,034 ÷ 0,05
Białka	1	59	38	0,09	76	24	0,055
Łapszanka	1	48	30	0,03	73	27	0,044
Łapsze N.	1	65	34	0,15	90	10	0,079
Niedzica	1	61	32	0,05	90	10	0,041

Tabela 9

Zestawienie wyników badań składu elementarnego i ciężaru cząsteczkowego żywic i asfaltenów z górnych warstw szaflarskich

Miejscowość	Liczba próbek	Żyvice					Asfaltyny				
		C%	H%	S%	C/H	M	C%	H%	S%	C/H	M
Białka	1	77,1	8,4	0,8	9,2	878	70,0	7,3	1,8	9,6	1761
Łapsze N.	1	82,7	7,1	1,0	11,7	959	79,2	6,5	—	12,3	1235
Niedzica	1	79,8	8,4	1,1	9,5	1235	66,9	6,9	3,1	9,7	1859

Z uwagi na ilość i rodzaj struktur aromatycznych oraz związków tlenowych przedstawione typy żywic można scharakteryzować następująco:

Fig. 9 — niezbyt dużo związków utlenionych typu aldehydów, ketonów i estrów arylowych, dość znaczne ilości skondensowanych i sprzężonych struktur aromatycznych.

Fig. 10 — mniej aldehydów, ketonów i estrów arylowych, mała domieszka związków kwaśnych, dużo struktur aromatycznych, głównie sprzężonych i skondensowanych.

Fig. 11 — mało pochodnych tlenków, duże ilości aromatów, przede wszystkim jednopierścieniowych i sprzężonych.

Fig. 12 — żywice silnie utlenione z małą stosunkowo domieszką struktur aromatycznych, wśród których spotyka się zarówno układy jednodokowe i wielopierścieniowe.

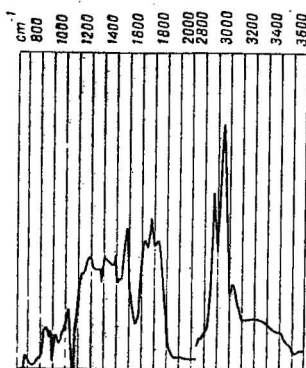


Fig. 10

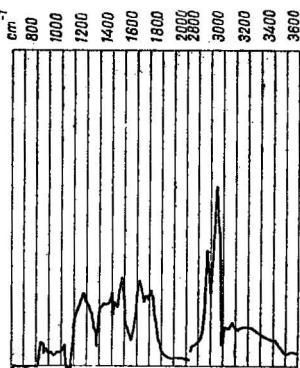


Fig. 11

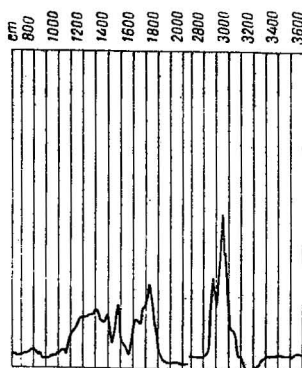


Fig. 12

Fig. 10. Krzywa absorpcji w podczerwieni żywic; Białka, próbka 36 — warstwy szaflarskie górne

Absorption curve in infra-red of resins; Białka, sample 36 — Upper Szaflarskie beds

Fig. 11. Krzywa absorpcji w podczerwieni żywic; Lapsze Niżne, próbka 30 — warstwy szaflarskie górne

Absorption curve in infra-red of resins; Lapsze Niżne, sample 30 — Upper Szaflarskie beds

Fig. 12. Krzywa absorpcji w podczerwieni żywic; Niedzica, próbka 16 — warstwy szaflarskie górne

Absorption curve in infra-red of resins; Niedzica, sample 16 — Upper Szaflarskie beds

WARSTWY ZAKOPIAŃSKIE

OGNIWO DOLNE — ŁUPKOWE

W paśmie przypienińskim ilości bituminów w warstwach zakopiańskich są w porównaniu z warstwami szaflarskimi nieco mniejsze. Niższa jest w nich również zawartość substancji organicznej. Natomiast skład grupowy bituminów warstw zakopiańskich wykazuje podobnie jak w niższych ogniwach stratygraficznych dużą zawartość składników olejowych.

Zwraca tu uwagę duże zróżnicowanie ilości węglowodorów w bituminach pochodzących z poszczególnych punktów pobrania. Ogólnie biorąc ilość węglowodorów w skale jest tu znacznie niższa niż w warstwach szaflarskich, proporcjonalnie niższe są też współczynniki migracji. Charakterystyczne jest, że niezależnie od procentowej zawartości węglowodorów w bituminach i w skale, budowa chemiczna tak węglowodorów nasyconych, jak aromatów pozostaje bez zmian i jest analogiczna do budowy węglowodorów z warstw szaflarskich. W węglowodorach nasyconych, mających charakter parafinowo-naftenowy występują długie łańcuchy parafinowe, a aromaty są pochodnymi benzenu ze znaczną ilością podstawników nasyconych.

Analizy spektrofotometryczne żywic i asfaltenów pochodzących z warstw zakopiańskich wykazują podobieństwo w kształcie krzywych absorpcji do omawianych wcześniej próbek z warstw szaflarskich. Występują tu bądź to żywice i asfalteny silnie utlenione ze znaczną ilością

Tabela 10

Zestawienie wyników badań ilości i jakości substancji organicznej z warstw zakopiańskich strefy przypienińskiej

Miejscowość	Liczba próbek	C _{org.} %	Bituminy %	Skład grupowy bituminów		
				oleje %	żywice %	asfalteny %
Łapszanka	4	0,80÷0,98	0,06÷0,11	69÷81	12÷22	6÷10
Łapsze N.	2	0,76÷0,99	0,09÷0,19	58÷76	17÷23	7÷12
Niedzica	7	0,53÷1,26	0,02÷0,24	48÷69	21÷27	10÷26

Tabela 11

Zestawienie wyników badań ilości i jakości węglowodorów oraz współczynnika migracji w warstwach zakopiańskich strefy przypienińskiej

Miejscowość	Liczba próbek	Zawartość procentowa węglowodorów			Skład węglowodorów w %		Współczynnik migracji
		w olejach	w bituminach	w skale	nasycone	aromaty	
Łapszanka	4	49÷78	9÷41	0,01÷0,04	63÷75	25÷37	0,006÷0,046
Łapsze N.	2	59÷63	37÷45	0,03÷0,08	70÷85	15÷30	0,011÷0,033
Niedzica	7	41÷73	28÷49	0,01÷0,08	70÷90	10÷30	0,007÷0,066

Tabela 12

Zestawienie wyników badań składu elementarnego i ciężaru cząsteczkowego żywic i asfaltenów z warstw zakopiańskich strefy przypienińskiej

Miejscowość	Liczba próbek	Żywice					Asfalteny				
		C%	H%	S%	C/H	M	C%	H%	S%	C/H	M
Łapszanka	1	80,4	11,3	1,0	7,1	1440	65,4	6,8	2,3	9,6	—
Niedzica	1	73,7	6,8	—	10,8	1157	—	—	—	—	—

struktur policyklicznych, bądź też żywice i asfalteny z mniejszą ilością związków tlenowych, o bardzo dużej ilości skondensowanych i sprzężonych struktur aromatycznych z domieszką związków azotowych. Odmienną budowę posiada jedynie próbka 26 pobrana w Łapszance, w której głównym elementem strukturalnym substancji żywicznych są związki parafinowo-naftenowe (fig. 13).

Na ogół podobnie jak w dotąd opisywanych przypadkach żywice i asfalteny wydzielone z jednej próbki bituminów wykazują duże podobieństwo w kształcie krzywych absorpcji w podczerwieni, a tym samym w ogólnym charakterze chemicznym. Od reguły tej odbiega wspomniana wyżej próbka 26 pochodząca z Łapszanki, która obok silnie zmetamorfizowanych żywic posiada asfalteny o budowie zdecydowanie aromatycznej i bardzo niewielkiej domieszce struktur nasyconych (fig. 14).

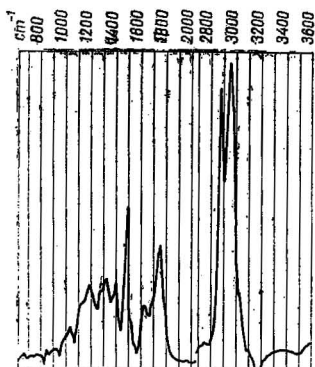


Fig. 13

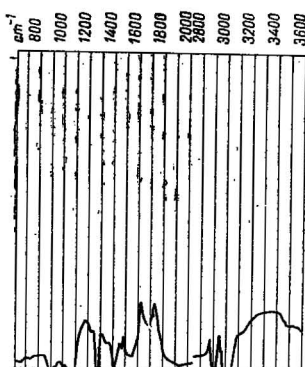


Fig. 14

Fig. 13. Krzywa absorpcji w podczerwieni żywic; Łapszanka, próbka 29 — warstwy zakopiańskie, strefa przypienińska

Absorption curve in infra-red of resins; Łapszanka, sample 29 — Zakopiańskie beds, Near-Pieniny zone

Fig. 14. Krzywa absorpcji w podczerwieni asfaltenów; Łapszanka, próbka 29 — warstwy zakopiańskie, strefa przypienińska

Absorption curve in infra-red of asphaltenes; Łapszanka, sample 29 — Zakopiańskie beds, Near-Pieniny zone

STREFA PRYZYTATRZAŃSKA

WARSTWY ZAKOPIAŃSKIE

W strefie przytatrzańskiej warstwy zakopiańskie są o wiele uboższe w substancję organiczną i bituminy niż te same warstwy w strefie przypienińskiej. Również udział frakcji olejowej w bituminach jest nieco mniejszy w porównaniu z zawartością olejów w bituminach strefy przypienińskiej.

Badanie przebiegu absorpcji w podczerwieni ekstraktów bitumicznych wykazało, że próbki pobrane na Łysej Polanie są znacznie bardziej utlenione od pozostałych próbek ze strefy przytatrzańskiej, a także od przebadanych próbek z pasma skałkowego. Porównanie krzywej absorpcji przedstawionej na fig. 15 z typowym dla wszystkich pozostałych bituminów fliszu podhalańskiego przebiegiem absorpcji widocznym na fig. 1 wskazuje na odrębność tych próbek. Dalsze badanie olejów oraz substancji żywiczno-asfaltenowych potwierdziło całkowicie ten wniosek.

Ogólną cechą wyróżniającą węglowodory strefy przytatrzańskiej jest bardzo niska zawartość węglowodorów aromatycznych we wszystkich przebadanych próbkach. Węglowodory mają tu podobnie jak w strefie przypienińskiej charakter parafinowo-naftenowy i zawierają długie łańcuchy parafinowe.

W próbkach z Toporowej Cyhrli oraz z Suchej Wody zaznacza się też wyższa od przeciętnie notowanej we fliszu ilość węglowodorów w ekstrakcie bitumicznym. Bituminy pochodzące z odkrywek na Łysej Polanie zawierają z kolei bardzo niewielkie ilości węglowodorów, które jed-

Tabela 13

Zestawienie wyników badań ilości i jakości substancji organicznej z warstw zakopiańskich strefy przytatrzańskiej

Miejscowość	Liczba próbek	C _{org.} %	Bituminy %	Skład grupowy bituminów		
				oleje %	żywice %	asfalteny %
Toporowa Cyhrla	3	0,71 ÷ 0,87	0,04 ÷ 0,08	66 ÷ 83	11 ÷ 22	6 ÷ 12
Sucha Woda	2	0,65 ÷ 0,76	0,04 ÷ 0,06	74 ÷ 76	16 ÷ 20	4 ÷ 10
Łysa Polana	5	0,81 ÷ 1,13	0,01 ÷ 0,08	42 ÷ 67	15 ÷ 27	14 ÷ 41

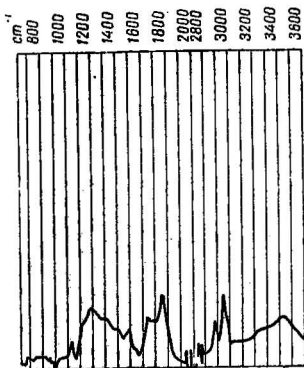


Fig. 15

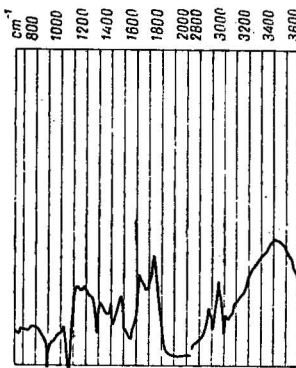


Fig. 16

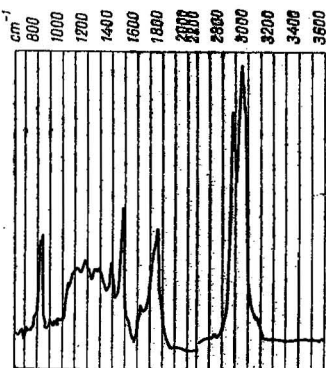


Fig. 17

Fig. 15. Krzywa absorpcji w podczerwieni bituminów; Łysa Polana, próbka 43 — warstwy zakopiańskie, strefa przytatrzańska

Absorption curve in infra-red of bitumens; Łysa Polana, sample 43 — Zakopiańskie beds, Near-Tatra zone

Fig. 16. Krzywa absorpcji w podczerwieni asfaltenów; Toporowa Cyhrla, próbka 50 — warstwy zakopiańskie, strefa przytatrzańska

Absorption curve in infra-red of asphaltenes; Toporowa Cyhrla, sample 50 — Zakopiańskie beds, Near-Tatra zone

Fig. 17. Krzywa absorpcji w podczerwieni asfaltenów; Łysa Polana, próbka 40 — warstwy zakopiańskie, strefa przytatrzańska

Absorption curve in infra-red of asphaltenes; Łysa Polana, sample 40 — Zakopiańskie beds, Near-Tatra zone

nak w swej budowie chemicznej nie odbiegają od pozostałych próbek ze strefy przytatrzańskiej.

Spektrogramy żywic i asfaltenów ze strefy przytatrzańskiej wykazują znacznie wyższy stopień utlenienia tych składników w porównaniu z pasmem przypienińskim oraz bardzo dużą różnorodność zawartych w nich związków tlenowych. Obserwuje się przy tym wyraźny wzrost stopnia utlenienia w kierunku Toporowa Cyhrla — Sucha Woda — Łysa Polana. Podczas gdy żywice próbek z Toporowej Cyhrla wykazują przebieg absorpcji zbliżony do wielu próbek z pasma skałkowego, to krzywe absorpcji żywic i asfaltenów pochodzących z bituminów pobranych na Łysej Polanie są już zdecydowanie odmienne i występują w nich duże ilości związków tlenowych typu chinoidowego i kwaśnego.

Tabela 14

Zestawienie wyników badań ilości i jakości węglowodorów oraz współczynnika migracji w warstwach zakopiańskich strefy przytatrzańskiej

Miejscowość	Liczba próbek	Zawartość procentowa węglowodorów			Skład węglowodorów w %		Współczynnik migracji
		w olejach	w bituminach	w skale	nasycone	aromaty	
Toporowa	2	61÷64	44÷53	0,02÷0,03	85÷89	11÷15	0,026÷0,045
Cyhrła							
Sucha	2	58÷61	43÷46	0,01÷0,03	87÷89	11÷13	0,013÷0,043
Woda							
Łysa	4	26÷42	14÷27	0,01	84÷95	5÷16	0,003÷0,005
Polana							

Tabela 15

Zestawienie wyników badań składu elementarnego i ciężaru cząsteczkowego żywic i asfaltów w warstwach zakopiańskich strefy przytatrzańskiej

Miejscowość	Liczba próbek	Żyvice					Asfaltyny				
		C%	H%	S%	C/H	M	C%	H%	S%	C/H	M
Toporowa	1	71,5	6,9	—	10,3	—	—	—	—	—	—
Cyhrła											
Łysa	1	69,3	7,3	—	9,5	—	64,9	7,5	—	8,7	—
Polana											

WNIOSKI

Badania przeprowadzone na próbkach pochodzących ze stosunkowo wąskiego pasa strefy przyskałkowej i przytatrzańskiej fliszu podhalańskiego nie pozwalają, jak to już zaznaczono na wstępie, w zadowalający sposób wyczerpać wszystkich zagadnień, jakie należałoby wyjaśnić dla dokonania pełnej oceny roponośności badanego terenu. Niemniej ich wyniki w powiązaniu z dotychczasową znajomością budowy geologicznej fliszu podhalańskiego umożliwiły scharakteryzowanie substancji bitumicznej występującej w utworach przypowierzchniowych tego rejonu i postawienie wstępnych hipotez o drogach migracji, a w związku z tym dały podstawę do wytyczenia kierunków dalszych badań.

Przytoczone w opracowaniu szczegółowe badania głównych grup związków substancji bitumicznej wykazały istnienie szeregu cech charakterystycznych i prawidłowości, które rzucają nowe światło na ocenę możliwości występowania ropy naftowej na tym obszarze.

Najbardziej charakterystyczną cechą bituminów fliszu podhalańskiego jest duża ich ilość we wszystkich przebadanych ogniach fliszu i to zarówno w strefie przyskałkowej, jak przytatrzańskiej. Największe ilości

bituminów notowane są przy tym we fliszu pasma przypienińskiego, w najniższej odsłoniętej części warstw szaflarskich. Drugą bardzo istotną cechą bituminów fliszowych jest tak wysoka zawartość procentowa frakcji olejowej, że bituminy te niemal we wszystkich przypadkach można zaliczyć do rop naftowych (U. Colombo, G. Sironi, 1961).

Oleje, niezależnie od miejsca występowania, wykazują uderzającą zbieżność w składzie chemicznym. Są to głównie wysokocząsteczkowe węglowodory parafinowo-naftenowe z małą domieszką jednopierścieniowych aromatów. Rodzaj i ilość węglowodorów w badanych skałach wskazują na wysoki stopień zmetamorfizowania bituminów, a małe ilości niskocząsteczkowych alkanów i aromatów mogą być wynikiem rozfrakcjonowania w czasie dalekiej migracji lub działania destrukcyjnych czynników powierzchniowych.

Domieszki niewęglowodorowe we frakcji olejowej mają również bardzo zbliżoną budowę chemiczną w całym niemal przebadanym obszarze. Występujące w nich znaczne ilości pochodnych tlenowych wiązać można z procesami utleniającymi w warstwach przypowierzchniowych.

Substancje żywiczne i asfaltenowe w bituminach fliszu podhalańskiego wykazują, odwrotnie do olejów, duże zróżnicowanie chemiczne. Wyraża się ono zarówno różną zawartością procentową żywic i asfaltenów w wydzielonych kompleksach skalnych, jak też różnym stopniem utlenienia.

Charakterystyczną cechą dla utworów fliszu jest duża zawartość substancji organicznej w skałach ilasto-łupkowych. O substancji tej można sądzić, przez analogię do substancji organicznej w tych samych utworach wierceni Zakopane IG-1, że znajduje się ona w stadium niskiego zmetamorfizowania, zachowując do chwili obecnej dużą zdolność redukcyjną (J. Calikowski, B. Gondek, K. Szpanier, w przygotowaniu do druku). Na tej podstawie należy przyjąć, że utwory fliszowe przynajmniej w strefach brzeżnych nie są skałami macierzystymi dla ropy naftowej. Wniosek ten potwierdza również małe zmetamorfizowanie substancji żywiczno-asfaltenowych, syngenetycznych najprawdopodobniej z osadami fliszu.

Występowanie w tego typu skałach dużych ilości wysoko zmetamorfizowanych węglowodorów daje podstawę do przypuszczenia, że związki te w przebadanych utworach fliszu mają charakter epigenetyczny. Stosunek ilości węglowodorów i węgla organicznego w skałach, czyli tzw. współczynnik migracji (G. T. Philippi, 1964) sugeruje istnienie dość intensywnych procesów migracyjnych, zaznaczających się nawet w warstwach przypowierzchniowych. Zarysowuje się więc problem źródła epigenetycznych węglowodorów znajdujących w utworach fliszu.

Z przesłanek geologicznych (L. Watycha, 1968) wynika, że miąższość osadów fliszu jest znaczna i wynosi obecnie ponad 4 km, a pierwotnie była jeszcze większa. W dodatku utwory stłoczone w stosunkowo wąskim pasie pomiędzy Tatrami i ich osłoną osadową z pasmem pienińskim zostały najprawdopodobniej przemieszczone w głębsze partie, zaburzone i sfałdowane w niewielkiej stosunkowo strefie w pobliżu pasma pienińskiego. Można więc w oparciu o teorię organicznego pochodzenia ropy naftowej przyjąć, że zarówno głębsze części basenu sedymentacyjnego osadów fliszowych, jak i partie pogrążone w wyniku ruchów górotwórczych (zawierające znaczne ilości substancji organicznej) znalazły się

w warunkach dynamo-chemicznych sprzyjających powstawaniu ropy naftowej. Zatem źródłem epigenetycznych olejów występujących w brzeżnych częściach fliszu mogłyby być właśnie te osady, a nasilenie procesów migracyjnych mogło nastąpić w wyniku silnych ruchów tektonicznych w oligocenie i okresach późniejszych.

Wydaje się jednak, że w obecnym stanie badań i znajomości budowy geologicznej omawianego obszaru należy brać pod uwagę również drugie założenie przyjmujące, że źródłem epigenetycznych węglowodorów fliszu mogą być utwory podścielające, należące do serii tatrzańskich, a także pograżone serie osadowe pasma pienińskiego. Znany jest zresztą fakt występowania przejawów zwiększonej bitumiczności zarówno w seriach pienińskich (wapienie nadposidoniowe, wapienie posidoniowe, dogger fliszowy), jak też w osłonie mezozoiku tatrzańskiego. Za dużą odległością źródła węglowodorów przemawia również, jak już wspomniano, skład chemiczny węglowodorów fliszu.

Wykazanie różnic względnie podobieństwa chemicznego składu bituminów w tych utworach z bituminami fliszu podhalańskiego pozwoliłoby na sprecyzowanie poglądu na udział skał osadowych podłoża fliszu w procesie tworzenia ropy naftowej na tym obszarze. Rozszerzonymi badaniami geochemicznymi należałoby objąć również serie magurskie fliszu karpackiego, przynajmniej w strefie kontaktowej z seriami pienińskimi.

Tak poszerzone badania geochemiczne rzuciłyby z całą pewnością szersze światło na problem genezy ropy naftowej nie tylko we fliszu podhalańskim, ale również w Karpatach. Zagadnienie to omówione jest zresztą w pracy S. Sokołowskiego i L. Watychy (1965), inicjatorów przeprowadzonych dotychczas badań bituminów, którzy na podstawie analizy materiałów geologicznych dochodzą do podobnych wniosków.

W dotychczasowych dociekaniach nad genezą ropy naftowej we fliszu podhalańskim, jak już podano wyżej, oprócz stwierdzenia faktu występowania bituminów ropo-podobnych wyrażono przypuszczenie, że utwory fliszu, przynajmniej w zbadanej części, nie są skałami macierzystymi dla ropy naftowej. Powstaje zatem pytanie, czy osady te w świetle wyników dotychczasowych badań geochemicznych można uznać za prognozytyczne dla poszukiwań ropy naftowej.

N. W. Wassojewicz (1962) formułując założenia oceny basenów ropo-nośnych, zawarte w czterech punktach, wymienia jako jeden z nich, świadczący o pozytywnych możliwościach występowania ropy naftowej, podobieństwo chemiczne pomiędzy rozproszoną substancją bitumiczną a ropą naftową. We fliszu podhalańskim podobieństwo takie zostało dostępnymi nam fizykochemicznymi metodami jednoznacznie udowodnione. Poza tym, co należy podkreślić, stwierdzono, że w całym fliszu występuje prawie ten sam typ węglowodorów. Niezależnie więc od dociekań nad genezą ropy naftowej i poszukiwania źródła bituminów można stwierdzić, że postulat pozytywnej oceny basenu ropo-nośnego jest dla utworów fliszu spełniony. Pozostałoby zatem rozwiązanie drugiego, istotnego z punktu widzenia geochemii zagadnienia, a mianowicie określenie najbardziej uprzywilejowanych kierunków migracji i ustalenie obszarów predysponowanych do zaistnienia akumulacji węglowodorów.

W oparciu o analizę materiałów geologicznych rozważania takie przeprowadzili S. Sokołowski i L. Watycha (1965). Istnieje zgodność pomiędzy

wynikami badań geochemicznych a poglądami wyżej wymienionych autorów, którzy za obszar najbardziej predysponowany do akumulacji złóż ropy naftowej uważają przypienińską strefę fliszu podhalańskiego. W tym też obszarze wskaźniki geochemiczne oparte na oznaczeniach współczynnika migracji i procentowej zawartości węglowodorów w skale wykazały, że natężenie procesów migracyjnych jest największe.

Założenie to wymaga jednak uzupełniających badań. Teoretycznie można bowiem założyć, że stwierdzone w skałach mułowcowo-ilastych (a z tych właśnie warstw zostały pobrane próbki) ilości węglowodorów są pozostałością wynikłą wskutek działania procesów związanych z destrukcją złóż i otrzymane maksima należy uznać za wskaźnik negatywny w ocenie obszarów roponośnych. Z drugiej jednak strony — można przyjąć, że emanacja nad złożem jest tak silna, że zaznacza się nawet w utworach mało przepuszczalnych.

Ponieważ metodyka pobierania próbek z fliszu podhalańskiego przypomina klasyczne zdjęcie powierzchniowe bituminów, należy zaznaczyć, że w założeniach, jakimi posługiwano się, odstąpiono od przyjmowanych dotychczas kryteriów oceny ilościowej bituminów, a posłużono się oceną opartą na składzie jakościowym. Ta jakościowa ocena substancji bitumicznej, a w szczególności jej głównego składnika, tj. olejów, daje, jak można przypuszczać, większe możliwości interpretacyjne. W konkretnym wypadku fliszu podhalańskiego, badając np. budowę i ilość węglowodorów w warstwach mułowcowo-ilastych i piaskowcach, można będzie podjąć próbę oceny procesów migracyjnych i dać odpowiedź, czy notowanie ich w warstwach przypowierzchniowych jest związane z destrukcją złóż czy też ich występowaniem.

Osobną sprawą, istotną dla ustosunkowania się do wyżej wymienionych zagadnień, jest wyjaśnienie genezy wkładek asfaltytów, które obserwuje się zarówno we fliszu przypienińskim, jak i w utworach pasma przytatrzańskiego. Na zagadnienie to zwrócono uwagę już w obecnym etapie prac, czego wyrazem są badania żywic i asfaltenów, stanowiące materiał porównawczy dla ewentualnych badań asfaltytów.

Zakład Geologii Ropy i Gazu
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 24 kwietnia 1968 r.

PIŚMIENICTWO

- BELLAMY L. J. (1956) — Ultrarotspektrum und chemische Konstitution. Hamburg.
- CALIKOWSKI J., GONDEK B., SZPANIER K. (w przygotowaniu do druku) — Zagadnienie genezy i migracji bituminów fliszu podhalańskiego w świetle badań geochemicznych materiału z wiercenia Zakopane IG-1.
- COLTHUP N. B., DALY L. H., WEBERLEY S. E. (1964) — Introduction to infrared and Raman spectroscopy. New York. London.
- COLOMBO U., SERONI G. (1961) — Geochemical analysis of Italian oils and asphalts. Geochim. Cosmochim. Acta, 25, nr 21. Oxford.

- GONDEK B. (1967) — Szybka metoda oznaczania składu bituminów rozproszonych. *Biul. Inst. Geol.*, 213, p. 185—215. Warszawa.
- LEUTNER R. (1961) — Infrarot-spektroskopische Untersuchungen von Rohöl des Wiener Beckens. *Erdöl u. Kohle*, nr 9. Hamburg.
- PADOWANI C., BERTI V., PRINETTI A. (1959) — Properties and structures of asphaltenes separated from mineral oil residues. V Kongres Naftowy. New York.
- PHILIPPI G. T. (1964) — On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, nr 9. Oxford.
- RAO C. N. R. (1963) — Chemical applications of infrared spectroscopy. New York, London.
- SCHWEYER H. E. (1958) — Spectral absorption of asphaltic materials. *Analyt. Chem.*, nr 2. Washington.
- SOKOŁOWSKI S., WATYCHA L. (1965) — Analiza wglębnej budowy Karpat pod kątem widzenia poszukiwań złóż ropy naftowej (Tatry Podhale, Pas Skałkowy, Beskidy Zachodnie). *Arch. Inst. Geol. (maszynopis)*. Warszawa.
- STEWART J. E. (1957) — Infrared spectra of chromatographically fractionated asphalts. *J. Nat. Bur. Stand.*, nr 5. New York.
- WATYCHA L. (1968) — Wstępna ocena warunków i możliwości powstawania ropy naftowej w utworach wschodniej części fliszu podhalańskiego. *Kwart. geol.*, 12, p. 898—912, nr 4. Warszawa.
- ВАССОЕВИЧ Н. В. (1962) — О происхождении нефти. *Вест. Нефт. Моск. Унст.*, сер. геол. № 3. Москва.
- ОЛЕНИН В. Б. (1966) — Классификация нефтегазоносных бассейнов как основных элементов нефтегеологического районирования. *Вест. Нефт. Моск. Унст.*, сер. геол. № 4. Москва.
- ПАЙРАЗЯН В. В. (1966) — Инфракрасные спектры хроматографических фракции битумов экстрагированных из пород октемберянской толщи. *Докл. АН Армян. ССР*, 42, № 4.
- СЕРГИЕНКО С. П., ПУСТОЛНИКОВА С. Д. (1961) — О генетической связи в химическом строении асфaltenов, смол и высокомолекулярных углеводородов нефти. *Изд. АН Турмен. ССР*, № 5.

Ян ЦАЛИКОВСКИ, Барбара ГОНДЕК, Крыстына ШПАНЕР

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БИТУМОВ ПОДХАЛЯНСКОГО ФЛИША

Резюме

Анализ геологических условий подхальянского флиша, произведенный с точки зрения оценки его нефтегазоносности С. Соколовским и Л. Ватыхой в 1965 г., показал, что с этими отложениями можно связывать надежду на открытие залежей нефти и возможно газа. На это указывают многочисленные поверхностные проявления битуминов в виде примазов жидких битуминов, асфальтитов, а также следов газа.

Геохимические исследования, являющиеся темой статьи, заполнили имевшийся до сих пор пробел в комплексной оценке прогноз подхальянского флиша. Детальные исследования

битуминов были произведены на образцах флишевых сланцев — самых старших слоев флиша, обнажающихся на поверхности в краевых частях флишевой впадины. Были исследованы главные составные части битумов, такие как масла, углеводороды, смолы и асфальтены, химическими методами и спектральным анализом в инфракрасном излучении. Исследования показали, что в породах флиша содержатся большие количества высоко метаморфизованных углеводородов эпигенетического характера, которые вероятно могут мигрировать в пористой породе. Отмечено, что масляные субстанции по своему составу близки к нефти и имеют аналогичное строение почти во всех исследованных пунктах.

В то же время смолы и асфальтены не обнаружили такого сходства. Они отличаются как степенью метаморфизма, так и химическим строением, что указывает на их связь с первичными условиями среды, существовавшими во флишевом бассейне. Асфальтеново-смолистые субстанции также, в отличие от масел, можно признать за автохтонные.

Произведенные исследования принесли дополнительные данные, свидетельствующие о вероятности существования залежей нефти в отложениях флиша.

JAN CALIKOWSKI, Barbara GONDEK, Krystyna SZPANIER

GEOCHEMICAL CHARACTERISTIC OF BITUMENS OF THE PODHALE FLYSCH FORMATIONS

Summary

The analysis of the geological conditions of the Podhale flysch formations made by S. Sokołowski and L. Watycha in 1965 to evaluate their oil and gas contents has demonstrated that these formations are, in this respect, highly promising. This is also proved by numerous surface shows of bitumens observed in the form of liquid bitumen and asphaltite traces, as well as seepage of gas.

Geochemical examinations, which are an object of study discussed in this paper, have bridged a gap in the previous elaboration of the evaluation of the perspectives of the Podhale flysch formations. Detailed examinations have been made of bitumens in flysch shale samples taken from the oldest flysch beds exposed in the marginal portion of the flysch trough. Main components of bitumens, i.e. oils, hydrocarbons, resins and asphaltenes have been analysed by means of chemical methods and using spectral analysis in infra-red. The examinations have demonstrated that large amount of highly metamorphosed hydrocarbons occurs in the flysch formations. The hydrocarbons revealing epigenetical character can, most probably, migrate in the porous rock environment. It has been ascertained that oil substances are, as concerns their composition, approximate to crude oil, and show analogous structure almost in all the points examined.

Resins and asphaltenes in turn do not show such a resemblance. They differ both in degree of metamorphism and in chemical structure. This points to their relation to the primary conditions of environment in the flysch basin. Thus, the asphaltene-resin substances can, in contrast with the oils, be thought to be of autochthonous origin.

The examinations yielded additional evidences as concerns the possibility of occurrence of oil deposits in the flysch formations, too.