

Barbara GONDEK

Związek objawów bitumiczności fliszu z budową tektoniczną wschodniego Podhala

Dyskusja

Artykuł L. M. Mastelli i B. Koisara (1975), nawiązując do prowadzonych w Instytucie Geologicznym od wczesnych lat sześćdziesiątych do chwili obecnej prac nad perspektywami roponośności Podhala, spotkał się w Instytucie Geologicznym z dużym zainteresowaniem. Niestety, w części dotyczącej badań bituminów i ich geochemicznej interpretacji występuje tak wiele kontrowersyjnych, a w niektórych przypadkach nawet błędnych sformułowań, że wydało mi się konieczne podjąć z nimi dyskusję. Będzie ona dotyczyć z jednej strony zagadnień metodyki analitycznej, z drugiej zaś — geochemicznej interpretacji uzyskanych wyników.

Zastosowany przez autorów artykułu zestaw badań bituminów nie wydaje się wystarczający dla wyjaśnienia postawionego problemu, a brak omówienia uzyskanych wyników i niemal całkowite niewykorzystanie materiału analitycznego do interpretacji geochemicznej stworzyły wrażenie, że analiza bituminów stanowi nie tyle integralną część założonych badań, ile raczej dodatek, nie wnoszący żadnych nowych informacji do tych, które od dawna znane były z obserwacji powierzchniowych.

Przy omawianiu zastosowanego zakresu badań analitycznych, autorzy nie umotywowali zastosowania dwóch — jak należy się domyślać z tekstu artykułu — niezależnych od siebie ekstrakcji bitumitów heptanem i chloroformem. Uzyskane z obu ekstrakcji wyniki nie odegrały żadnej roli przy interpretacji geochemicznej wykonanej przez autorów, a jedynie zostały wykorzystane do zakwestionowania ogólnych kryteriów geochemicznych stosowanych w innych ośrodkach badawczych, o czym będzie mowa dalej. Co się tyczy ekstrakcji prowadzonych przez L. M. Mastellę i B. Koisara stwierdzić należy, że rzeczywiście zarówno heptan, jak też chloroform stosowane są często w badaniach bitumitów z tym jednak zastrzeżeniem, że zawsze tylko jeden z tych rozpuszczalników używany jest w pierwszym etapie ekstrakcji, mającym na celu wyodrębnienie ze skał bitumitów labilnych, w przypadku heptanu głównie węglowodorów, w przypadku chloroformu obok węglowodorów również lżejszych związ-

ków żywiczno-asfaltenowych. W kolejnym etapie ekstrakcji wymywa się ze skał tzw. bituminy kwaśne, nie mające zdolności swobodnej migracji, a rozpuszczalnikami są na ogół mieszaniny związków organicznych o dużej aktywności.

Wyniki ekstrakcji heptanem i chloroformem przedstawione w omawianym artykule w tab. 1 pozwalają jedynie stwierdzić, że (poza próbkami 1, 2 i 4 o czym niżej) ilość ekstraktów chloroformowych jest większa od ilości ekstraktów heptanowych, co jest całkowicie zgodne z takimi własnościami fizyczno-chemicznymi tych rozpuszczalników, jak np. stała dielektryczna, czy moment dipolowy, według których heptan jest znacznie mniej aktywnym rozpuszczalnikiem niż chloroform. Z uwagi na te własności i miejsca zajmowane przez oba rozpuszczalniki w szeregu eluotropowym, oczywistym błędem analitycznym wydają się być wyniki ekstrakcji próbek 1, 2 i 4, w których ilość ekstraktu heptanowego dwu- lub trzykrotnie przewyższa ilość ekstraktu chloroformowego.

Drugie zastrzeżenie odnośnie do zastosowanej metodyki analitycznej dotyczy celowości przeprowadzenia przez autorów chromatograficznego rozdzielania ekstraktów bitumicznych, wobec nieumieszczenia w omawianym artykule jakichkolwiek informacji o uzyskanych wynikach ilościowych i co za tym idzie, nieuwzględnienia również i tych badań przy interpretacji.

Całkowicie niezrozumiały jest sposób wykorzystania przez autorów badań spektrometrycznych w podczerwieni. W przedostatnim akapicie na str. 866 czytamy: „Dla otrzymania frakcji ekstraktów heptanowych i chloroformowych wykonano widma w podczerwieni, co pozwoliło na podział otrzymanych związków (fig. 3)”. Z zacytowanego zdania wynika, że frakcje ekstraktów bitumicznych otrzymano na drodze oznaczenia absorpcji w podczerwieni, co jest oczywistym błędem. Można by przypuścić, że autorzy pomylili się w cytowanym zdaniu, którego początek powinien brzmieć: „Dla scharakteryzowania frakcji bitumicznych...”, a nie dla ich otrzymania. Wytlumaczenie takie nie może być jednak brane pod uwagę wobec podpisu pod fig. 3: „Widma podczerwieni ekstraktów heptanowych”, gdzie wyraźnie chodzi o ekstrakty bitumiczne, a nie o ich frakcje. Na podstawie danych przedstawionych na wspomnianej fig. 3 można przy tym wnioskować, że niektóre z ekstraktów asfaltytów są czystymi węglowodorami nasyconymi, inne „mieszaniną węglowodoru olefinowego z aromatycznym” (co jest absolutnym novum naukowym, gdyż tego rodzaju określenia nie stosowano dotychczas w geochemii organicznej), a jeszcze inne ekstrakty są heterogenicznymi pochodnymi węglowodorów. Jeżeli autorzy rzeczywiście uzyskali tak zróżnicowane chemicznie ekstrakty heptanowe, powinni bezwzględnie przedstawić wszystkie wyniki otrzymane dla badanych próbek asfaltytów i przeprowadzić ich szczegółową interpretację.

Ostatnie uwagi z zakresu metodyki analitycznej dotyczą oznaczania pH wodnych wyciągów popiołów. Wyniki tych badań, jakkolwiek wykazują istotne zróżnicowanie badanych próbek, w ogóle nie posłużyły do wyciągnięcia wniosków geochemicznych.

Przechodząc do uwag o geochemicznej interpretacji zastosowanej w omawianym artykule, pragnę skoncentrować się przede wszystkim na dwóch problemach.

Pierwszy z nich dotyczy oceny stopnia zmetamorfizowania substancji organicznej. L. M. Mastella i B. Koisar (str. 867—868) podają: „Uwzględniając uwagi A. Wachala (1970) trudno jest zastosować zalecany przez innych badaczy (I. I. Ammosow, W. I. Gorszkow, 1969; J. Calikowski, B. Gondek, K. Szpanier, 1968; G. T. Philipp, 1964) uproszczony wskaźnik charakterystyki substancji organicznej, na którego podstawie przyjęło się sądzić o stopniu zmetamorfizowania substancji organicznych. Procentowy stosunek zawartości bitumitów wyekstrahowanych chloroformem do zawartości substancji organicznej obarczony jest błędem, gdyż chloroform nie jest idealnym rozpuszczalnikiem bitumitów, co można wykazać na przykładzie procentowej zawartości frakcji heptanowych otrzymanych z próbek 1, 2, 4 (tab. 1). Dlatego uzyskane tą drogą wnioski o stopniu zmetamorfizowania substancji organicznych są błędne”. Cytowane stwierdzenia wskazują na zupełną nieznamość tekstów, na które powołują się autorzy, gdyż ani G. T. Philippi (1965, a nie jak podano 1964), ani też J. Calikowski i in. w ogóle nie omawiają powyższego wskaźnika. W obu tych pracach wykorzystany jest natomiast stosunek procentowej zawartości węglowodorów do procentowej zawartości C_{org} w skale, jako wskaźnik mówiący o zdolności migrowania węglowodorów w ośrodku skalnym. Poziom przeobrażenia substancji organicznej oceniają wspomniani w cytacie autorzy na podstawie szczegółowej analizy różnych grup węglowodorów i innych składników bitumitów. Zaznaczyć należy, że przytoczony przez L. M. Mastellę i B. Koisara wskaźnik znany jest w praktyce geochemicznej jako tzw. współczynnik β , zaproponowany w roku 1968 przez N. B. Wassojewicza dla oceny syn- i epigenetyczności bitumitów.

Drugie zagadnienie kontrowersyjne, to interpretacja wyników badań „białozółtej i brunatnej bezpostaciowej substancji parafinowej” towarzyszącej asfaltytom. Do bliższej charakterystyki tej substancji L. M. Mastella i B. Koisar przywiązywali dużą wagę, określając jej temperaturę topnienia i oznaczając metodami mikroskopowymi i rentgenostrukturalnymi rodzaj jej budowy krystalicznej. Według przedstawionych wyników badana substancja ma budowę łuseczkową, a temperatura jej topnienia waha się w granicach 50—77 °C, która to temperatura uznana została przez autorów za niską. Trudno zgodzić się z taką oceną, gdyż temperatury topnienia czystych, wysokocząsteczkowych n-parafinów są często niższe, a temperatury topnienia twardej parafiny wydzielonej z rop naftowych są również z reguły znacznie niższe. W takiej sytuacji przedział temperatur topnienia 50—77 °C należy uznać raczej za wysoki, a węglowodory występujące w badanej substancji za związki o dużych cząsteczkach. Potwierdzeniem takiej interpretacji mogą być badania węglowodorów n-parafinowych występujących w asfaltycie na kontakcie fliszu podhalańskiego z pienińskim pasem skałkowym (B. Gondek, 1972). Węglowodory te charakteryzują się przewagą związków o dużych cząsteczkach (C_{21} — C_{32}) i stanowią wyraźną pozostałość po migracji ropy naftowej. W tym świetle nie znajduje uzasadnienia wykorzystywanie przez L. M. Mastellę i B. Koisara do interpretacji geologicznej stwierdzenia o niskich temperaturach topnienia białej substancji towarzyszącej asfaltytom (str. 869).

Poza zagadnieniami poruszonymi wyżej, szereg niejasności występuje również w poszczególnych sformułowaniach oraz w zestawieniu przedsta-

wionym w tabeli 1. Na przykład, w tabeli 1 nie jest zrozumiałe znaczenie ostatniej rubryki, zatytułowanej: „Masa C zawartego w próbce w g” — nie wyjaśniono bowiem, czy cyfry podane w tej rubryce odnoszą się do próbek o jednej, określonej masie (a jeżeli tak, to jakiej?), nie podano również możliwości wykorzystania informacji zawartej w tej rubryce dla celów interpretacyjnych.

Dalej, w przytoczonych badaniach geochemicznych nie podano wyników, które by upoważniły autorów do stwierdzenia, że asfaltyty nie są zmetamorfizowane (str. 869).

We wnioskach (str. 870) dotyczących badań geochemicznych bitumitów stwierdzono: „... asfaltyty odpowiadają pierwszemu etapowi mezokatagenyzy w przedziale temperatur 75—125 °C. Uruchomione w tym etapie niskotemperaturowe frakcje bitumitów migrowały wzdłuż stref nieciągłości tektonicznych i koncentrowały się w ich sąsiedztwie w postaci asfaltytów...”. Tego rodzaju interpretacja jest niezgodna z podstawowymi definicjami określającymi poszczególne grupy bitumitów. W omawianym przypadku odbywała się najprawdopodobniej migracja ropy naftowej, w której znajdują się zarówno węglowodory o różnych temperaturach wrzenia, jak też rozpuszczone w nich wysokowrzące związki żywiczno-asfaltenowe. W specyficznych warunkach migrowania poprzez szczeliny i większe rozłamy tektoniczne nastąpić może wytrącanie się z ropy mniej rozpuszczalnych grup związków, do których należą zarówno wysokocząsteczkowe parafiny, jak też asfalteny, które w toku dalszych przemian mogą przejść w asfaltyty. W żadnym wypadku nie można jednak, jak to uczynili autorzy omawianej pracy, zaliczyć asfaltytów do związków „niskotemperaturowych”, jeżeli termin ten ma oznaczać związki o niskich temperaturach wrzenia lub topnienia.

W zakończeniu omawiania artykułu L. M. Mastelli i B. Koisara muszę z przykrością stwierdzić, że w zakresie badań bitumitów ani nie dokonano właściwego wyboru metod analitycznych, ani też nie przeprowadzono właściwej interpretacji geochemicznej, co w znacznym stopniu zubożyło treści poznawcze tego opracowania.

Zakład Geologii Ropy i Gazu
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 21 kwietnia 1976 r.

PIŚMIENNICTWO

- CALIKOWSKI J., GONDEK B., SZPANIER K. (1968) — Geochemiczna charakterystyka bituminów fliszu podhalańskiego. *Kwart. geol.*, 12, p. 916—938, nr 4. Warszawa.
- GONDEK B. (1972) — Charakterystyka geochemiczna węglowodorów występujących w odkrywkach utworów jury, kredy i paleogenu fliszu podhalańskiego i magurskiego oraz pienińskiego pasa skałkowego. *Arch. Inst. Geol. Warszawa*.
- MASTELLA L. M., KOISAR B. (1975) — Związek objawów bitumiczności fliszu

z budową tektoniczną wschodniego Podhala. Kwart. geol., 19, p. 861—873, nr 4. Warszawa.

PHILIPPI G. T. (1965) — On the depth, time and mechanism of petroleum generation. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, p. 1021—1049, nr 9. Oxford.

Leonard MASTELLA

Odpowiedź

W związku z nieobecnością w kraju autora części geochemicznej czuję się zobowiązany ustosunkować się jedynie w sposób ogólny do polemizującego z naszym artykułem tekstu.

Głównym celem naszego artykułu było wykazanie, na podstawie faktów terenowych, istnienia ścisłych powiązań objawów bitumiczności z budową tektoniczną fliszu podhalańskiego. Analiza tych powiązań potwierdziła epigenetyczny charakter bituminizacji fliszu podhalańskiego oraz pozwoliła na wyznaczenie rejonów, w których mogą występować nagromadzenia gazu lub ropy naftowej. Badania geochemiczne, wobec głównie tektonicznej problematyki artykułu, siłą rzeczy musiały zostać podane w formie skrótowej. Autorzy z góry założyli, że pełne opracowanie badań geochemicznych zostanie podane przez B. Koisara w osobnej publikacji.

Większość wątpliwości B. Gondek usuwa wyjaśnienie, że dla wstępnego wydzielenia frakcji heptanowej próbki poddawane były najpierw ekstrakcji heptanem, zaś dopiero pozostałość tych próbek ekstrahowano chloroformem. Należy przyznać, że sformułowanie o frakcji chloroformowej zostało użyte nieprecyzyjnie, gdyż chodzi w tym wypadku o pozostałość substancji bitumicznej, a nie o całość ekstrahowaną chloroformem.

Dyskusyjna sprawa interpretacji widm podczerwieni oraz stopnia metamorfizacji substancji organicznej wykracza poza moje kompetencje i na pewno zostanie podjęta przez B. Koisara w przygotowywanej publikacji. Dotyczy to również problemu klasyfikacji przedziałów topnienia substancji parafinowej. Wydaje się, że ważny jest sam przedział temperatur, natomiast dyskusja czy są to temperatury wysokie, czy niskie, biorąc pod uwagę względność takich ocen, jest nieco wtórna i świadczy raczej o temperaturze polemiki.

Polemizując obszernie z niewielkimi fragmentami naszego artykułu B. Gondek całkowicie pomija jego główne tezy. Zaś zarzuty co do prawidłowości badań geochemicznych, nawet jeżeli częściowo są słuszne, w najmniejszym stopniu też tych nie podważają.