

BARBARA GONDEK

**PRZYCZYNEK DO DYSKUSJI O TWORZENIU SIĘ I PRZEMIANACH
FITANU I PRISTANU W WARUNKACH GEOLOGICZNYCH**

UKD 552.578.3:547.218.3/4:551.75:550.84.094(438)

Niemal od pierwszego wydzielenia przez J. G. Ben-doraitisa i in. (1) z ropy naftowej węglowodorów nasyconych o budowie izoprenoidowej pristanu (C_{18}) i fitanu (C_{20}), rozpoczęła się wśród geochemików trwająca do dziś żywa dyskusja nad mechanizmem powstawania tych związków, a także nad możliwością wykorzystania ich jako wskaźników geochemicznych przy poszukiwaniach ropy naftowej. Istnieje bowiem

stałe dążenie do uzyskiwania nowych wskaźników zarówno dla badań genetycznych, jak też dla potrzeb prac poszukiwawczych, a już pierwsze prace nad węglowodorami izoprenoidowymi wykazały, że ich specyficzna budowa chemiczna oraz powszechność występowania predysponują je do roli ważnych wskaźników geochemicznych. Badania nad tymi związkami zostały podjęte niemal równocześnie w wielu

ośrodkach naukowych, jednak uzyskiwane rezultaty nie zawsze prowadziły do podobnych wniosków i, obok udokumentowanych już w pracach praktycznych możliwości wykorzystania ich przy interpretacji geologicznej, pojawiły się również liczne głosy podważające tę przydatność od strony teoretycznej.

Większość badaczy zakłada, że oba główne izoprenoidy, pristan i fitan, tworzą się w pierwszych stadiach powstawania osadów i ich wzajemne stosunki ilościowe nie ulegają już zmianom w późniejszych przeobrażeniach skał i substancji organicznej. Istnieją tu jednak znaczne rozbieżności zdań co do materiału organicznego, będącego prekursorem obu tych związków. Według jednej hipotezy źródłem obu izoprenoidów jest chlorofil, a właściwie występujący w jego strukturze fitol, którego dalsze przemiany prowadzą do utworzenia bądź pristanu, bądź też fitanu. Kierunek tych przemian określany jest warunkami panującymi w czasie sedymentacji i wczesnej diagenety osadów (19, 6). Według innych hipotez z fitolu tworzy się głównie fitan, a podstawowym materiałem dla powstawania pristanu są nienasycone kwasy tłuszczowe i fitadieny występujące w organizmach morskich (13, 2, 3).

Całkowicie odmienny pogląd na powstawanie i stabilność izoprenoidów reprezentują m. in. A. A. Pietrow, S. D. Pustielnikowa (10) i R. B. Johns i in., (8), a także odkrywca izoprenoidów J. G. Bendoraitis. Według nich jedynym bezpośrednim produktem przemian fitolu jest fitan, z którego powstaje pristan i inne niżej cząsteczkowe izoprenoidy w wyniku całego łańcucha reakcji chemicznych, stymulowanych przez katalityczne działanie glinokrzemianów oraz przez czynniki powodujące diagenety osadów.

Tak więc, już w poglądach na źródło i chemizm powstawania fitanu i pristanu występują znaczne różnice, wpływające w dużym stopniu na sposób przeprowadzenia interpretacji ich występowania. Podobne trudności pojawiają się również przy ocenie stabilności obu izoprenoidów w czasie przemian zachodzących w różnych warunkach geologicznych, stabilności która ma podstawowe znaczenie dla zakwalifikowania tych związków jako wskaźników geochemicznych.

Przytoczone rozważania o genezach i przemianie węglowodorów izoprenoidowych były w znacznej mierze oparte na eksperymentach laboratoryjnych, a jedynie w sporadycznych przypadkach opierały się na analizie odpowiednio dobranej materiału skalnego. Utrudnia to bardzo ustosunkowanie się do przedstawionych hipotez i ocenę rzeczywistej wartości informacji, jakie można uzyskać z analizy węglowodorów izoprenoidowych.

Prowadzone od ponad 10 lat w Instytucie Geologicznym geochemiczne badania izoprenoidów, występujących w ropach naftowych i bituminach rozproszonych na prawie całym obszarze Polski, stworzyły obecnie doskonałą okazję do podjęcia próby weryfikacji licznych i jak wspomniano, często przeciwstawnych twierdzeń o genezie i przemianach tej grupy węglowodorów. Sprzyjały temu w dużym stopniu: szeroki wachlarz zbadanych skał od utworów dolnego kambriu do kredy, duże zróżnicowanie miąższości i głębokości zalegania analizowanych ogniw stratygraficznych, a także różny stopień zdiagenezowania skał pod wpływem czynników tektonicznych. Dodatkowym argumentem w tych rozważaniach było równoczesne wykonanie dla badanych serii kompleksu uzupełniających analiz geochemicznych, które pozwoliły na ocenę typu pierwotnego materiału organicznego oraz na określenie stopnia zaawansowania przemian substancji organicznej rozproszonej w skałach.

W pierwszym okresie badań wykonywanych w Instytucie główną uwagę poświęcono izoprenoidom występującym w ropach naftowych, a przede wszystkim korelowaniu na ich podstawie rop naftowych, głównie na obszarze Niżu Polskiego (4, 5). Chcąc śledzenia zmian zachodzących między fitanem a pristanem, w zależności od warunków geologicznych, skierowała z kolei uwagę na izoprenoidy występujące w bituminach syngenetycznych z osadami. Jako kryterium syngenetyczności bituminów przyjęto współ-

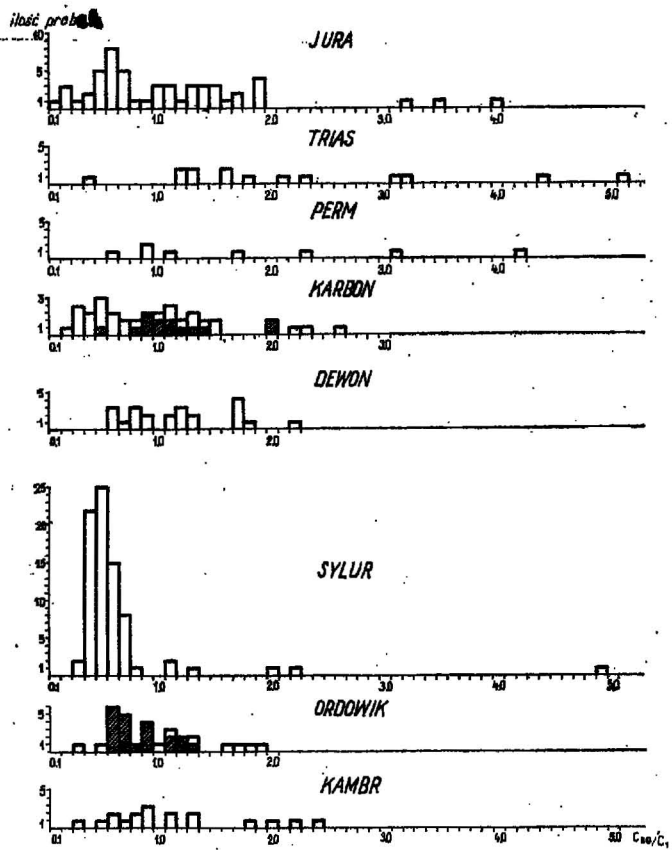
czynnik β (18, 17), zakładając umownie, że dla bituminów syngenetycznych wartość β jest mniejsza od 10.

Rozważania na temat węglowodorów izoprenoidowych ograniczono na obecnym etapie do oceny dwóch głównych reprezentantów tej grupy, tj. pristanu i fitanu. Będą one charakteryzowane względny stosunkiem ilościowym C_{20}/C_{19} . Natomiast omówienie w szerszym geochemicznym aspekcie dystrybucji niżej cząsteczkowych izoprenoidów od farnezanu (C_{19}) do norpristanu (C_{18}), a także przypuszczalnego izoprenoidu C_{21} , będzie przedmiotem kolejnych opracowań.

Dystrybucja izoprenoidów oznaczana była w węglowodorach nasyconych po usunięciu n-parafinów (14) metodą chromatografii gazowo-cieczowej. Część analiz wykonana została na kolumnach kapilarnych (14) część na kolumnach semi-kapilarnych, według opracowanej ostatnio w Instytucie metody (11).

Pozostałe analizy geochemiczne obejmowały oznaczenia zawartości procentowej bituminów (ekstrakt chloroformowy), kwasów humusowych, węgla organicznego, potencjału oksydacyjno-redukcyjnego skał oraz przebiegu absorpcji w podczerwieni bituminów. Dla znacznej części próbek wykonano poza tym oznaczenie ilości i dystrybucji węglowodorów n-parafinowych, a w niektórych przypadkach oznaczenie refleksyjności wityrynu i współczynnika „Carbon Ration”.

Rozpatrywanie dystrybucji fitanu i pristanu zostało przeprowadzone dwoma zasadniczymi torami, odpowiadającymi omówionym wyżej dwóm różnym kierunkom interpretacji genezy i przemian tych związków. W pierwszej kolejności główną uwagę zwrócono na ustalenie, jak kształtowały się ilościowe stosunki między pristanem a fitanem w zależ-

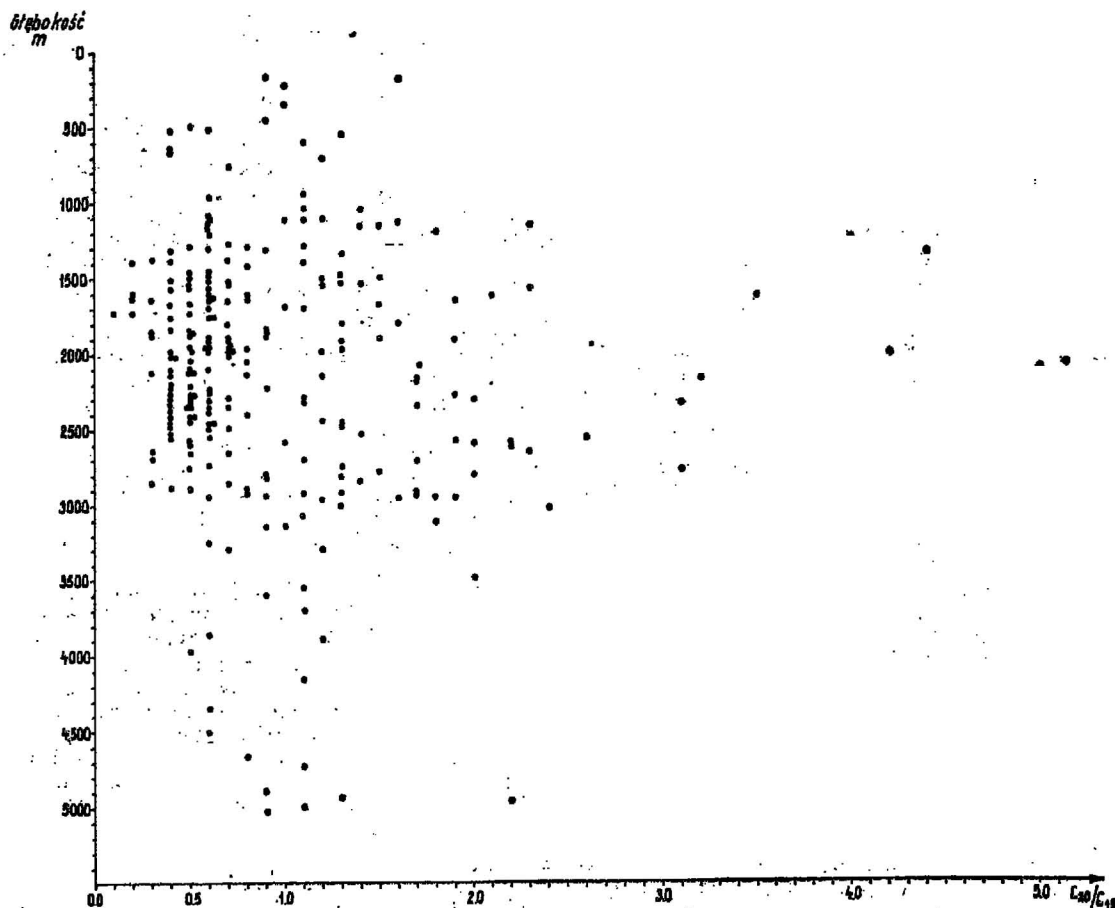


Ryc. 1. Częstość występowania różnych wartości C_{20}/C_{19} w zbadanych próbkach skał z różnych ogniw stratygraficznych.

/// — próbki skał silnie zdiagenezowanych.

Fig. 1. Frequency of occurrence of different values C_{20}/C_{19} in samples of rocks from various stratigraphic series.

/// — heavily diagenesed rocks.



Ryc. 2. Stosunek fitanu do pristanu w bituminach występujących na różnych głębokościach.

Fig. 2. The ratio of phytane to pristane in bitumen from different depths.

ności od wieku geologicznego, głębokości zalegania osadów, oddziaływania czynników występujących w obszarach o różnym zaangażowaniu tektonicznym oraz od stopnia przeobrażenia substancji organicznej. Tego rodzaju przegląd miał umożliwić ustosunkowanie się do zasadniczego dla interpretacji geochemicznej pytania, czy rozpatrywane czynniki geologiczne stymulują przemianę fitanu w pristan, uwidaczniającą się systematycznym maleniem wartości C_{20}/C_{19} .

Drugi tok rozważań zmierzał do oceny wpływu wyjściowego materiału organicznego na ukształtowanie się stosunku C_{20}/C_{19} . Punktem wyjściowym dla tych badań było przyjęcie za słuszną tezę D. Weltego i innych uczonych o tym, że stosunek obu izoprenoidów ustala się w najwcześniejszych stadiach tworzenia się osadów, a późniejsze przemiany meta- i katagenetyczne nie mają już nań widocznego wpływu. Przy określaniu typu substancji organicznej posłużono się danymi o rozwoju paleogeograficznym badanych serii, wynikami analiz węglowodorów n-parafinowych, a w niektórych przypadkach również informacjami uzyskanymi z oznaczeń współczynnika „Carbon Ratio”.

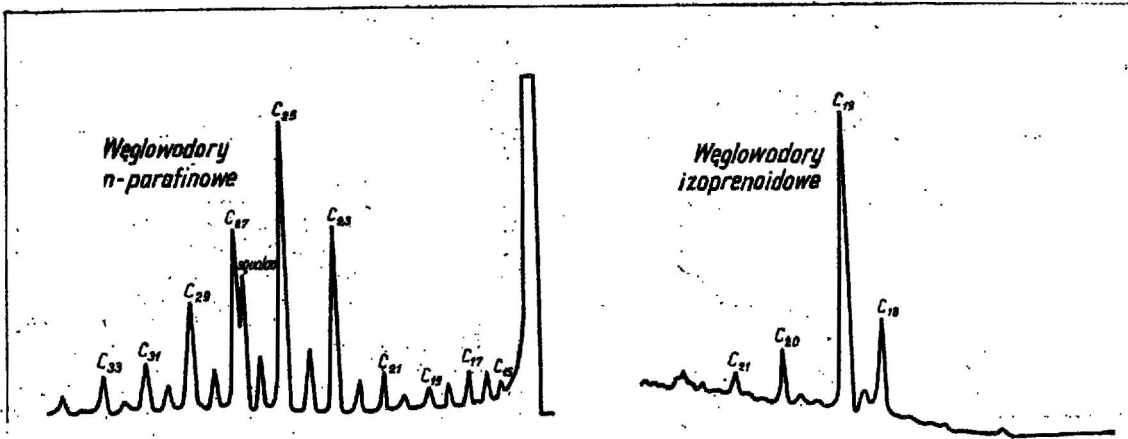
Badanie wpływu czynników związanych z geologiczną historią osadów na dystrybucję fitanu i pristanu rozpoczęto od rozpatrzenia, jak kształtowały się wielkości C_{20}/C_{19} w poszczególnych ogniwach stratygraficznych (ryc. 1). W przedstawionych histogramach zwraca uwagę brak jakiegokolwiek zależności między wiekiem osadów a stosunkiem C_{20}/C_{19} . Znaczny rozrzut wartości, od $C_{20}/C_{19} < 0,5$, wskazujący na zdecydowaną dominację pristanu, do $C_{20}/C_{19} > 2,0$ świadczącej o wyraźnej przewadze pristanu, spotykany jest zarówno w seriach mezozoiku, jak i w najstarszych ogniwach paleozoicznych. Uzyskane wyniki w całej pełni potwierdzają pogląd K. F. Rodionowej i in., że czas nie miał wpływu na zmianę równowagi w układzie pristan-fitan, ustalonej w pierwszych etapach przemian substancji organicznej.

Na tle dużej zmienności C_{20}/C_{19} we wszystkich ogniwach wiekowych zwraca uwagę uderzająco mały rozrzut wielkości tego stosunku w utworach syluru. Zjawisko to wymaga nieco szerszego omówienia, gdyż może ono w pewnym stopniu ułatwić poznanie prawideł rządzących procesami tworzenia się izoprenoidów.

Poznany dotąd obszar występowania utworów syluru w Polsce jest bardzo rozległy, a badania przeprowadzone zarówno w najbardziej przegłębionej części basenu, jak też w zalegających na sztywnej płycie prekambryjskiej obszarach peryferyjnych, które w swej historii rozwoju nigdy nie osiągnęły większych głębokości. Mimo rozległości basenu sylurskiego, warunki sedymentacji osadów były na całym jego obszarze na ogół zbliżone. Świadczy o tym małe zróżnicowanie kompleksu łupkowo-mułowcowego serii sylurskich, a także bardzo słabe oddziaływanie lokalnych warunków sedymentacji (7). Bardzo zbliżone wartości C_{20}/C_{19} obserwowane niemal we wszystkich przebadanych w tych seriach próbkach nasuwają wniosek, że nie czas i głębokość, ale przede wszystkim warunki sedymentacji mają podstawowy wpływ na tworzenie się określonych węglowodorów izoprenoidowych.

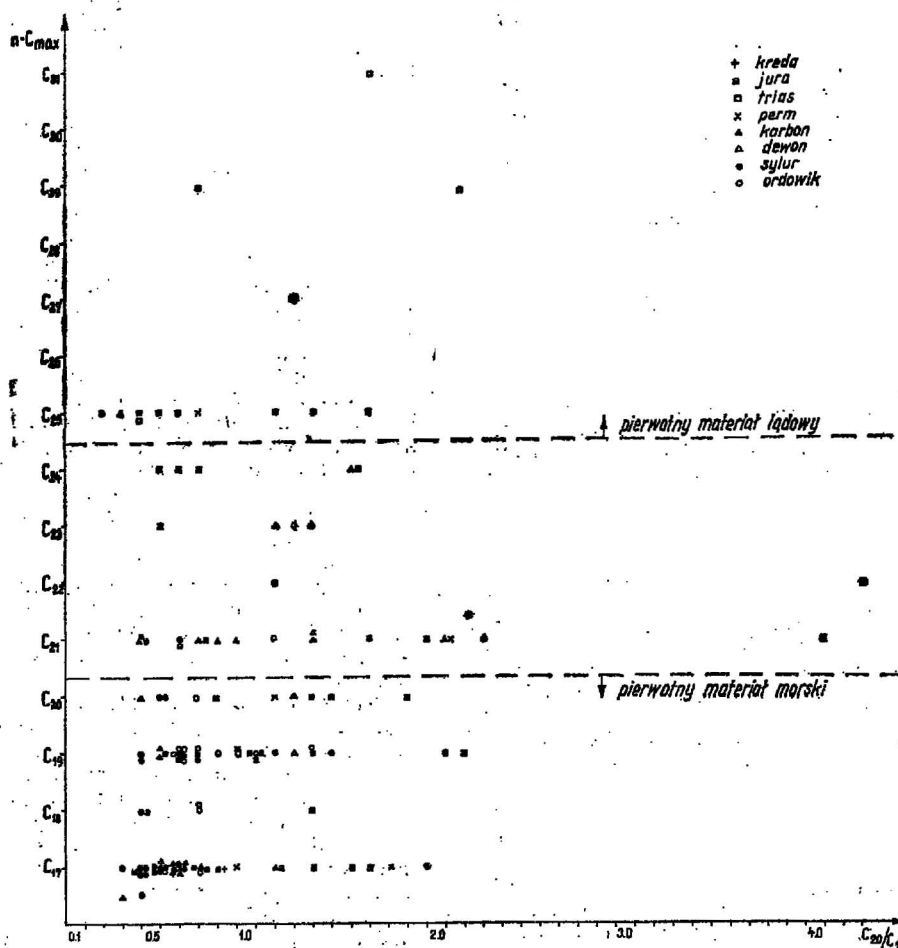
Wspomniany brak zależności pomiędzy głębokością zalegania osadów syluru, a wielkościami C_{20}/C_{19} jest, jak się wydaje zjawiskiem powszechnym i uwidacznia się we wszystkich przebadanych ogniwach stratygraficznych (ryc. 2).

Na omawianych już histogramach, obrazujących wielkości C_{20}/C_{19} w różnowiekowych osadach, zaznaczona jest również zróżnicowanie oddziaływania czynników tektonicznych na badane utwory. I tak utwory ordowiku badane były na obszarach podlegających ruchom kaledońskim, gdzie serie te są silnie zaangażowane tektonicznie oraz w rejonach, gdzie ruchy te nie miały miejsca, a serie zalegają piasko- i są



Ryc. 3. Dystrybucja izoprenoidów i węglowodorów n-parafinowych w próbce skały z utworów dolnej jury.

Fig. 3. Distribution of isoprenoids and n-paraffinic hydrocarbons in sample of Lower Jurassic rock.



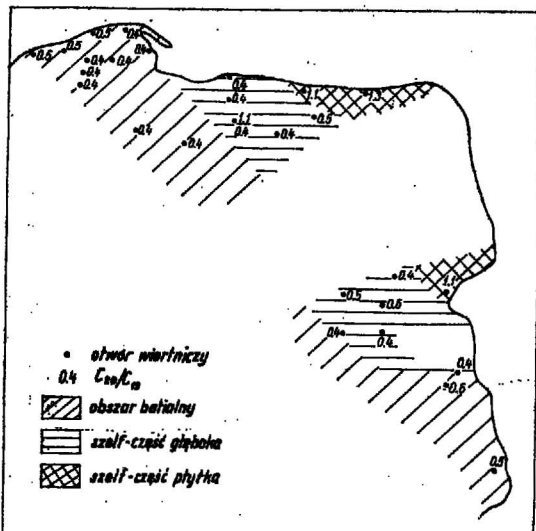
Ryc. 4. Stosunek fitanu do pristanu w bituminiach w zestawieniu z pochodzeniem pierwotnego materiału organicznego, określonym dystrybucją n-parafinów.

Fig. 4. The ratio of phytane to pristane in bitumen versus the origin of organic source material determined by distribution of n-paraffins.

stosunkowo mało zmetamorfizowane. Jako drugi przykład przytoczone są utwory karbonu, podległego silnemu oddziaływaniu ruchów hercyńskich oraz serie karbonu z obszaru przedpola fałdowań hercyńskich. Jak widać na histogramach przedstawianych na ryc. 1 duże ciśnienia panujące w okresach występowania ruchów górotwórczych nie spowodowały ewentualnego przyspieszenia reakcji fitan → pristan.

Kolejną próbą oceny zależności pomiędzy wartościami stosunku fitan : pristan a czynnikami geologicz-

nymi było powiązanie wielkości C_{20}/C_{19} ze stopniem przeobrażenia substancji organicznej. Poziom przeobrażenia określony został na podstawie współczynnika C.P.I. (Carbon Preference Index, 9). Porównanie to nie dało opozytywnych rezultatów, gdyż pomiędzy oboma wskaźnikami nie zaznaczyła się żadna zależność. Na ryc. 3 przytoczono przykładowo wyniki analizy jednej z próbek skał jury górnej, gdzie przy bardzo niskim poziomie przeobrażenia substancji organicznej (C.P.I. = 5.0) i jej wyraźnie lądowym po-



Ryc. 5. Wskaźnik C_{20}/C_{19} na tle schematycznego obrazu warunków sedimentacji utworów syluru (wg H. Tomczyka, K. Jaworowskiego, 1974).

Fig. 5. C_{20}/C_{19} index versus schematic reconstruction of sedimentary conditions of Silurian strata (after H. Tomczyk, K. Jaworowski, 1974).

chodzeniu ($nC_{max} = nC_{25}$), wśród izoprenoidów zdecydowanie dominuje pristan ($C_{20}/C_{19} = 0,2$). Przykład ten, zresztą nie odosobniony, znajduje się w sprzeczności z tezą A. A. Pietrowa i S. D. Pustielnikowej (10) zakładającej, że we wczesnych etapach metamorfozy substancji org. głównym składnikiem izoprenoidów jest fitan, a dopiero w miarę postępujących przeobrażeń ilość jego maleje w wyniku przemiany w pristan i niżej cząsteczkowe izoprenoidy. Podobnie przy oznaczaniu poziomu przeobrażenia substancji org. za pomocą oznaczenia refleksyjności witrynytu (15) nie ujawniono korelacji pomiędzy zaawansowaniem przemian substancji organicznej a wielkościami C_{20}/C_{19} .

Przedstawione wyniki nie potwierdzają hipotezy o powstawaniu pristanu z fitanu pod wpływem takich czynników geologicznych jak czas, ciśnienie i głębokość zalegania osadów. Nie wydaje się również słuszne przypuszczenie o stymulującym katalitycznym oddziaływaniu glinokrzemianów na tę przemianę, gdyż, mimo że zdecydowaną większość zbadanych próbek stanowiły skały ilaste, nie stwierdzono zmniejszania się względnej ilości pristanu w skałach, w zależności od wieku analizowanych osadów.

W świetle przeprowadzonych badań można uznać, że pristan i fitan tworzą się we wczesnych stadiach sedimento-diagenetycznych i ustalona między nimi w tym okresie równowaga nie ulega zmianom w toku późniejszych przemian zachodzących w osadach. Wobec tego kolejnym zagadnieniem, które należało rozpatrzyć, był wpływ środowiska na powstawanie węglowodorów izoprenoidowych.

Najczęściej wymienianym w literaturze czynnikiem warunkującym powstawanie określonych izoprenoidów jest, jak wspomniano na wstępie typ wyjściowego materiału organicznego. Według K.F. Rodionowej i innych (13), którzy wiele uwagi poświęcili tej sprawie, prekursorem fitanu są chlorofile „a” i „b”, występujące w roślinach wyższych i zielonych wodorostach, gdy źródłem pristanu są chlorofile „c” i „d”, spotykane w wodorostach brunatnych i czerwonych oraz w diatomitach. Tak więc, tworzenie się fitanu należałoby wiązać głównie z materiałem terygenicznym, a pristanu z morskim. Pogląd ten potwierdzony był badaniami wyżej wymienionych autorów wykazujących, że główne okresy tworzenia się pristanu wiążą się z największymi transgresjami mórz i związanymi z nimi dużymi przegięciami zbior-

ników sedimentacyjnych. Podobny pogląd na ścisły związek pomiędzy morskim materiałem organicznym a pristanem reprezentują m. in. M. Blumer i inni (2,3) i R. B. Johns i in. (8).

Próba powiązania typu wyjściowej substancji organicznej z wielkością C_{20}/C_{19} w odniesieniu do przebadanych serii Niżu Polskiego przedstawiona jest na ryc. 4. Ocenę pochodzenia materiału organicznego przeprowadzono tu na podstawie kształtu krzywej dystrybucji n-parafinów i długości łańcucha składnika występującego w tej grupie związków w maksymalnej ilości (12, 9). W przypadku utworów jury wykorzystano również dane o składzie macerałów oraz o współczynniku „Carbon Ratio” opracowane przez K. Tokarską (15).

Jak widać z zestawienia danych na ryc. 4, nie zaznaczyła się tu zależność pomiędzy morskim, względnie lądowym pierwotnym materiałem organicznym a ilością pristanu oraz fitanu. Być może zastosowane kryteria określenia typu substancji organicznej nie są wystarczająco precyzyjne, niemniej jednak uzyskane wyniki wskazują na to, że w kształtowaniu się równowagi fitan:pristan muszą znaczną rolę odgrywać również inne czynniki ekologiczne.

Interesujące w tym względzie są badania R. Ikana i in. (6), z których wyprowadza on wniosek, że kierunek przemian fitolu albo w pristan, albo w fitan jest ściśle określony wielkością potencjału oksydacyjno-redukcyjnego środowiska panującego w czasie wczesnej sedimento-diagenety. Prace eksperymentalne pozwoliły autorom na stwierdzenie, że czynnikiem stymulującym powstawanie pristanu są warunki utleniające, podczas gdy fitan tworzy się w środowisku zdecydowanie redukcyjnym. Wydaje się wysoce prawdopodobne, że obie wymienione tezy, zarówno ta, o dominacji pristanu w osadach głębokiego morza, jak i ta, która postuluje tworzenie się pristanu w środowisku utleniającym, wbrew pozorom nie wykluczają się wzajemnie.

Na mechanizm przemian proponowanym przez R. Ikana i in. (6) można oprzeć się przy założeniu, że pierwotny materiał organiczny jest pochodzenia lądowego, a sedimentacja odbywała się w warunkach lądowych lub na obszarze płytkiego morza, gdzie głównym prekursorem obu izoprenoidów jest fitol, a o kierunku jego przemian decyduje potencjał oksydacyjno-redukcyjny środowiska. W świetle tych założeń zrozumiałe staje się, widoczne na ryc. 4, występowanie znacznej przewagi pristanu ($C_{20}/C_{19} = 0,1-0,6$) w substancji terygenicznej ($max\ nC_{25} - nC_{20}$) w osadach jury, które tworzyły się w płytkim, ruchliwym zbiorniku epikontynentalnym, gdzie bardzo prawdopodobne jest okresowe panowanie warunków utleniających.

Natomiast w utworach, które sedimentowały w warunkach batialnych podstawowym materiałem organicznym były organizmy morskie, zawierające znaczne ilości nienasyconych kwasów tłuszczowych i fitadienów, które są uważane za prekursorsy pristanu. W tych właśnie utworach, zgodnie z poglądami K. F. Rodionowej i in., należy oczekiwać, że w układzie fitan—pristan zdecydowanie przeważać będzie ten ostatni. Dobrą ilustracją zastosowania obu przedstawionych kierunków interpretacji są wyniki badań węglowodorów izoprenoidowych w utworach syluru, przedstawione na ryc. 5.

Jak wiadomo, z wszystkich przebadanych ogniw stratygraficznych na obszarze Niżu Polskiego, jedynie osady syluru tworzyły się głównie w warunkach głębszego szelfu i głębokiego morza, a tylko na obszarze wysuniętym najdalej na północ-wschód niektóre serie sedimentowały w płytkim szelfie. Na szkicu zamieszczonym na ryc. 5 zaznaczono występowanie strefy batialnej oraz głębokiego i płytkiego szelfu, na podstawie map litologiczno-paleogeograficznych H. Tomczyka i K. Jaworowskiego (16). Przedstawiono na nim również średnie wartości C_{20}/C_{19} oznaczone w utworach syluru w 27 otworach wiertniczych, przebadanych na tym obszarze. Uderzający jest tutaj ścisły związek pomiędzy strefami sedimentacji a wielkością C_{20}/C_{19} . Mimo objęcia badaniami stosunkowo dużego obszaru, wszystkie wartości C_{20}/C_{19}