

ZWIĄZKI PORFIRYNOWE NIKLU I WANADU JAKO WSKAŹNIK WARUNKÓW ŚRODOWISKOWYCH PRZY POWSTAWANIU I ZACHOWANIU BITUMINÓW I ROP W SKALE

UKD 547.979.733:550.84:553.982.061.3

Porfiry występujące w ropach oraz w rozproszonej substancji bitumicznej skał, głównie w formie połączeń kompleksowych z niklem i wanadem, należą do tego typu heterogenicznych składników, który może dostarczyć informacji na temat genezy ropy naftowej, poszczególnych etapów przeobrażenia wyjściowej substancji organicznej a także ewolucji, jakiej podlegała ropa w czasie migracji (2, 3, 4).

Ze względu na wspomnianą rolę, jaką mogą spełniać związki porfiry, podjęto badanie zróżnicowania w występowaniu tych połączeń w profilach geologicznych wierceń z różnych jednostek geologicznych Polski.

Uzyskany materiał badawczy korelowano z zespołem innych badań geochemicznych prowadzonych w aspekcie poszukiwania ropy naftowej, co w znacznym stopniu pozwoliło rozwiązać problem ustalenia właściwych kryteriów interpretacyjnych dla badanych związków porfiry. Analiza wyników potwierdziła pierwotną hipotezę o możliwości wykorzystania danych, uzyskanych z badania zmienności w występowaniu związków porfiry, do oceny prognoz ropności. Stwierdzono mianowicie, że porfiry stanowią jeden z czułych wskaźników warunków środowiskowych i dostarczają ważnych kryteriów przy ocenie macierzystości skał. Pozwalają również wyrobić sobie poglądy na temat związku bituminów ze środowiskiem skalnym, a mianowicie, czy bituminy mają charakter autochtoniczny, czy są substancją wtórną? Ustalenie zmienności w występowaniu związków porfiry, zarówno w odniesieniu do określonych profili, jak i wydzielonego obszaru w znacznym stopniu może również dopomóc do prawidłowego wyznaczenia generalnych kierunków migracji bituminów.

Badanie w profilach geologicznych zróżnicowania w występowaniu związków porfiry przeprowadzone dla poszczególnych jednostek geologicznych stanowi też ważny wskaźnik przy ustalaniu powiązań genetycznych między bituminami występującymi w różnowiekowych poziomach stratygraficznych badanego obszaru.

Ze względu na różnorodność czynników decydujących o nagromadzeniu i zachowaniu związków porfiry nie można ustalić dla nich jednoznacznych kryteriów interpretacyjnych, występowanie tych połączeń należy więc każdorazowo rozpatrywać w kontekście z zespołem innych badań geochemicznych.

Poważną komplikację w ustaleniu właściwej interpretacji wprowadzają sprzeczne poglądy na temat genezy związków porfiry występujących w ropach i bitumitach, jak również dotyczące warunków ich zachowania w czasie przemian, jakim podlegały osady w różnych warunkach geologicznych. Zasadnicza sprzeczność w panujących poglądach odnosi się do uznania związków porfiry za pierwotne lub wtórne składniki rop i bituminów (1, 6, 8).

Nie podejmując obszernego tematu, jakim byłaby analiza wszystkich panujących poglądów, zostaną przedstawione jedynie te założenia, które pomogły podjąć opracowanie interpretacji notowanego w profilach geologicznych zróżnicowania w występowaniu związków porfiry.

Jednym z podstawowych założeń było uznanie związków porfiry za pochodne biogeniczne

składników roślinnych i zwierzęcych bezpośrednio związanych z wyjściową dla ropy naftowej substancją organiczną. Został również uwzględniony wpływ geochemicznych warunków środowiska, które decydują zarówno o zachowaniu, jak i degradacji tych połączeń. Zgodnie z ogólnie panującymi poglądami za warunki sprzyjające zachowaniu porfiry przyjęto niski reżim temperatur, jakiemu podlegały osady oraz założenie, że w czasie powstawania osadów zachował się pierwotny redukcyjny charakter środowiska, nie znalazły się więc one w strefie utlenienia.

Interpretując zróżnicowanie w występowaniu związków porfiry należy uwzględnić zmiany, jakie w składzie substancji bitumicznej zachodzą podczas migracji. Szczególnie adsorbcja środowiska skalnego może wpływać na zmiany koncentracji związków porfiry, ponieważ związki te w znacznej mierze zasocjowane są z żywiczno-asfaltenowymi składnikami rop i bituminów, czyli z wysokocząsteczkowymi połączeniami, które najsilniej adsorbowane są przez środowisko skalne.

Należy podkreślić, że w toku prowadzonych badań nad geochemiczną interpretacją związków porfiry uwidoczniła się konieczność rozpatrywania w profilach zróżnicowania w występowaniu tych połączeń w konfrontacji z zespołem innych badań geochemicznych. Rozpatrywanie omawianej zmienności w oderwaniu od wyników podstawowych badań geochemicznych, jak wykazały doświadczenia, może prowadzić do błędnych wniosków interpretacyjnych.

Stosując obliczenia statystyczne przeprowadzono szereg korelacji, konfrontując występowanie związków porfiry z zawartością węgla organicznego w skale, z charakterem chemicznym substancji bitumicznej a także z litologicznym typem osadów.

Badania te ujawniły zależność między występowaniem związków porfiry a zawartością węgla organicznego w skale, dokumentując tym samym założenie, że związki porfiry mają charakter pierwotny i źródłem ich jest wyjściowa substancja organiczna. Podwyższona koncentracja substancji organicznej w osadach decyduje więc o nagromadzeniu związków porfiry, a także stwarza dogodny warunki do ich zachowania. Omawiana zależność ilustrują ryc. 1 i 1'.

Na ryc. 1 podano procentowy udział pozytywnych wskazań obecności związków porfiry charakteryzujący osady zróżnicowane w zależności od zawartości węgla organicznego w skale. Za pomocą ryc. 1' przedstawiono natomiast koncentrację związków porfiry w tej samej zależności, posługując się wyprowadzoną teoretycznie wskaźnikową wartością „W”. Wartość ta uwzględnia procent pozytywnych wskazań obecności związków porfiry, dzięki czemu w sposób bardziej wnikliwy pozwala ocenić wydzielone klasy osadów pod względem zdolności kumulowania i zachowania związków porfiry.

Wartość „Y” oznaczana jest dla wydzielonych przedziałów, które determinowane są w zależności od analizowanej korelacji. W obrębie przedziału znajdują się wszystkie przypadki zbadane pod kątem występowania związków porfiry łącznie

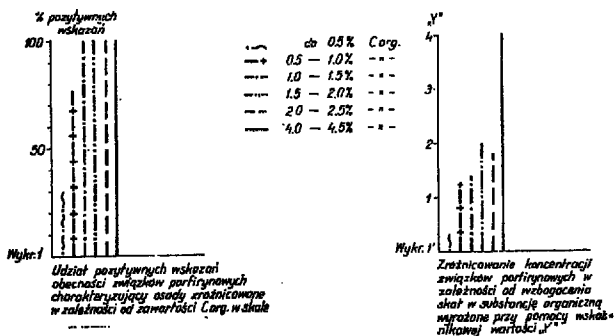


Fig. 1. Part of positive determinations of occurrence of porphyry, illustrating deposits differentiated according to C_{org} content in rocks.

1 — below 0,52 C_{org} , 2 — from 0,5 to 1%, 3 — from 1 to 1,5%, 4 — from 1,5 to 2%, 5 — from 2 to 2,5%, 6 — from 4 to 4,5%.

Fig. 1'. Differentiation of average concentration of porphyry in bituminous substance of rocks according to the enrichment of rocks in organic substance, expressed by an index value „Y”. Explanations as in Fig. 1.

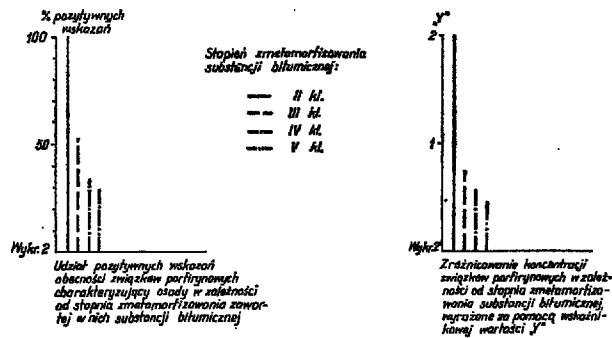
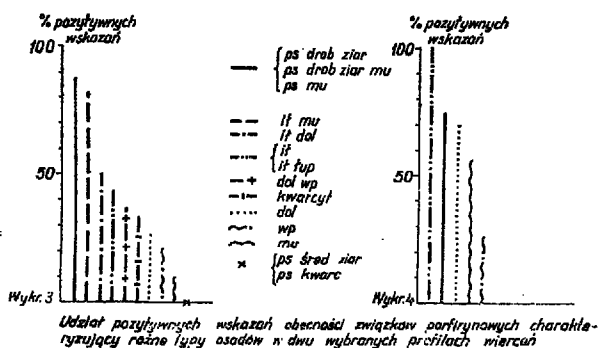


Fig. 2. Part of positive determinations of occurrence of porphyry, illustrating deposits according to metamorphism degree of the bituminous substance included.

1 — micro-oil, 2 — high-metamorphosed bitumens, 3 — middle-metamorphosed bitumens, 4 — low metamorphosed bitumens.

Fig. 2'. Differentiation of mean concentrations of porphyry in bituminous substance, according to its metamorphism degree, expressed by an index value „Y”. Explanations as in Fig. 3.



Figs. 3 and 4. Part of positive determinations of occurrence of porphyry, illustrating various types of deposits in two selected bore hole sections „A” and „B”.

1 — fine-grained sand, siltstone fine-grained sand, siltstone sand, 2 — siltstone claystone, 3 — dolomitic claystone, 4 — claystone, shaly claystone, 5 — calcareous dolomite, 6 — quartzite, 7 — dolomite, 8 — limestone, 9 — siltstone, 10 — middle-grained sand, quartz sand.

z tymi, dla których zawartość związków porfiryńowych równa się zeru.

Matematycznie wartość „Y” dla badanego przedziału wyraża się równaniem:

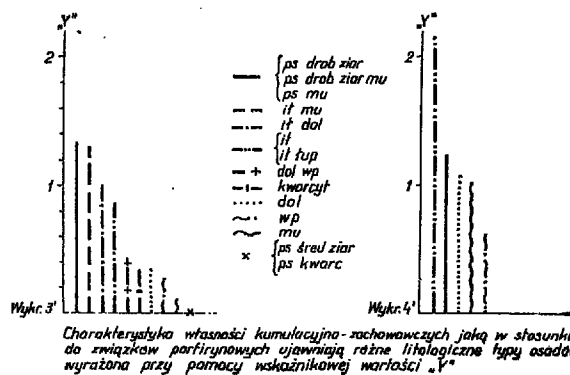
$$Y = \frac{\sum_{a=0} a \cdot n_a}{\sum n_a}$$

gdzie:

a — ilościowa zawartość związków porfiryńowych,

n_a — ilość oznaczeń zawartości związków porfiryńowych, odpowiadająca ilościowej zawartości „ a ” w danym przedziale.

Półilościową ocenę zawartości związków porfiryńowych w substancji bitumicznej przeprowadzono metodą spektrofotometryczną, badając widma absorpcyjne acetonowych ekstraktów skały w widzialnym oraz ultrafioletowym zakresie widma (325—500 m).



Figs. 3' and 4'. A characteristic of cumulative-preservative properties manifested, in relation to porphyry, by various lithological types of deposits, expressed by an index value „Y” (the characteristic has been made for two selected bore holes „A” and „B”).

Poddana analizie druga kolejna korelacja dotyczy występowania związków porfiryńowych w zależności od zmetamorfizowania substancji bitumicznej.

Stopień zmetamorfizowania bituminiów określany jest zgodnie z opracowaną przez B. Gondę klasyfikacją, która opiera się na spektrofotometrycznej charakterystyce strukturalnej bitumitów w zakresie podczerwieni (5).

Ryciny 2 i 2' ilustrują obserwowany spadek koncentracji związków porfiryńowych, który występuje wraz z obniżeniem stopnia zmetamorfizowania substancji bitumicznej. Ujawnione współzależności potwierdzają założenie, że geochemiczne warunki środowiska, sprzyjają przeobrażeniom substancji organicznej w kierunku ropy naftowej, są również dogodne do zachowania związków porfiryńowych.

Należy podkreślić, że omawiane zależności zostały wyprowadzone dla bitumitów, które można było na podstawie innych badań geochemicznych uznać za syngenetyczne z osadami. Pozwoliło to wyeliminować wpływ czynników towarzyszących procesom

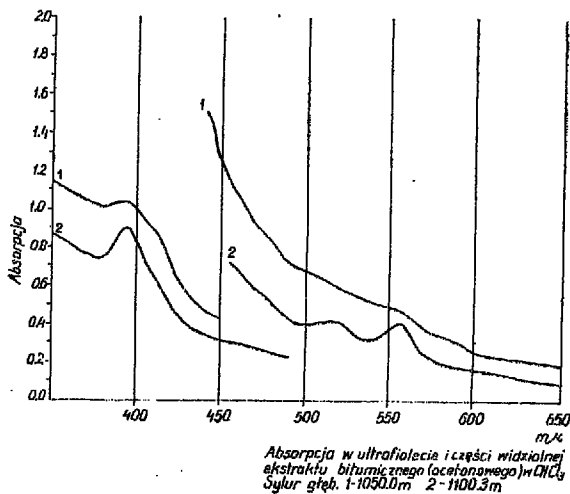


Fig. 5. Absorption in ultra-violet and in visible part of spectrum of acetone bituminous extract of rock.

1 — Silurian, depth 1050 m, 2 — Silurian, depth 1100 m.

migracyjnym, które prowadzą do zubożenia substancji bitumicznej w związki porfiryne, oddziałują więc zakłócająco na badane korelacje.

Analizowane występowanie związków porfiryńowych w zależności od litologicznego typu osadów nie wykazuje ogólnych prawidłowości, jakie ujawniają poprzednio badane korelacje. Ustalono dla różnych typów osadów własności kumulacyjno-zachowawcze są w przypadku poszczególnych profili geologicznych odmienne i występują również różnice w gradacji osadów wyznaczanej różnicowaną koncentracją związków porfiryńowych.

Ryciny 3 i 3' oraz 4 i 4' przykładowo ilustrują odmienną charakterystykę porfiryńową osadów w w dwu różnych otworach wiertniczych.

Ujawniona niezależność występowania związków porfiryńowych od typu litologicznego skał jest całkowicie zrozumiała, gdyż w każdym analizowanym przypadku nagromadzenie związków porfiryńowych zależy od pierwotnej akumulacji biomasy, warunkowanej charakterem facjalnym środowiska sedymentacji. Z drugiej strony zachowanie związków porfiryńowych zależy od warunków geologicznych panujących w późniejszych okresach, które mogły sprzyjać zachowaniu porfiryń lub spowodować ich zniszczenie. Niemniej daje się jednak zauważyć, że wielkość uziarnienia klastycznych skał osadowych może w niewielkim stopniu oddziaływać na zachowanie związków porfiryńowych. Ocenę tych zjawisk można prześledzić na przedstawionych rycinach, które ujawniają pewną tendencję do podwyższonej zdolności kumulacyjno-zachowawczej związków porfiryńowych w drobnoziarnistych osadach piaskowcowych i ilowcowych w stosunku do piaskowcowych osadów średnio- i gruboziarnistych oraz osadów węglanowych.

Analiza zmienności występowania związków porfiryńowych przeprowadzona dla jednego z otworów wiertniczych obniżenia podlaskiego może posłużyć za przykład interpretacji wyników z punktu widzenia genezy i migracji bituminów.

Porównywane wyniki badań dla omawianego otworu zostały przedstawione na ryc. 6.

Najstarsze w omawianym profilu utwory dolnego i środkowego kambru reprezentowane są w większości przez piaskowce z wkładkami mułowców. Seria ta nie ujawnia obecności związków porfiryńowych niezależnie od zawartości oraz stopnia zmetamorfizowania substancji bitumicznej. Wyjątek stanowi wkładka łupków mułowcowo-piaszczystych, w której zanotowano występowanie niewielkiej ilości niklowych kompleksów porfiryńowych (głęb. 1226,5 m).

Zarówno bituminy w łupkach, jak i w piaskowcach można uznać za syngenetyczne, przy czym brak związków porfiryńowych w warstwach piaskowców można tłumaczyć wpływem czynników destrukcji (utleniające warunki środowiska skalnego), a także znikomą ilością substancji bitumicznej, która nie wystarczała do zachowania porfiryń.

Odosobniony przypadek obecności niklowych kompleksów porfiryńowych, stwierdzony dla warstwy mułowcowo-piaszczystej, łączy się ze znacznie podwyższoną zawartością węgla organicznego w skale oraz z wysokim stopniem zmetamorfizowania substancji bitumicznej. Stwierdzone zależności również i w tym przypadku wskazują na syngenetyczny w stosunku do osadów charakter substancji bitumicznej, ujawniając wzmogłą kumulację materiału organicznego w utworach pelitycznych oraz dogodniejsze warunki do zachowania porfiryń w tych osadach. W omawianym przypadku geochemiczne warunki środowiska dogodne dla przemian substancji organicznej w kierunku ropy naftowej sprzyjały również zachowaniu porfiryń (poziom zmetamorfizowania bituminów jest dość znaczący).

Mikroropę, występującą w dwu zbadanych punktach w obrębie piaskowców (głęb. 1364,0—1382,0 m oraz 1444,5 m), w przeciwieństwie do reszty bituminów kambru, należy uznać za epigenetyczną. Wskazuje na to nieobecność lub śladowa ilość związków porfiryńowych, niska zawartość całkowitej substancji organicznej w skale, a także utleniający charakter środowiska skalnego.

Nieobecność związków porfiryńowych w zespole wymienionych czynników jest ważnym wskaźnikiem potwierdzającym epigenetyczny charakter mikroropy. Notowana nieobecność porfiryń wskazuje bowiem na to, że mikroropa podlegała procesom migracji i w wyniku adsorpcji przez porowate środowisko skalne utraciła związki porfiryńowe wraz z innymi wysokozastępczymi składnikami. Być może nastąpiło to także wskutek zmian środowiskowych. Nie bez wpływu jest zwłaszcza utleniające środowisko skalne, które mogło doprowadzić do zniszczenia porfiryń, a którego wpływ zaznacza się wyraźnie w wysłodżonym charakterze wód.

W utworach ordowiku, gdzie następuje zmiana facjalna osadów i pojawiają się serie węglanowe, warunki dla zachowania związków porfiryńowych są korzystniejsze. Występowanie tych połączeń w ilościach wprawdzie niewielkich, przypuszczalnie należy łączyć z zachowaniem do chwili obecnej pierwotnie redukcyjnego środowiska skalnego.

Najbardziej interesująco z punktu widzenia zawartości związków porfiryńowych przedstawiają się utwory syluru. Osady te, wykształcone w jednolitych seriach mułowcowo-wapiennych charakteryzuje, z wyjątkiem części stropowej, wysoka zawartość związków porfiryńowych w substancji bitumicznej skał, której odpowiada redukcyjne środowisko skalne oraz z reguły podwyższona zawartość wysoko zmetamorfizowanej substancji bitumicznej.

Na szczególną uwagę zasługuje wyraźna dysproporcja między dużą koncentracją związków porfiryńowych a umiarkowaną oraz w szeregu przypadków zdecydowanie niską zawartością substancji organicznej. Procentowa zawartość węgla organicznego waha się od 0,3 do 0,6%, a w niektórych przypadkach spada nawet do 0,1%.

Przedstawione zależności, a zwłaszcza duża koncentracja związków porfiryńowych, wskazują na intensywne kumulację substancji organicznej w okresie sedymentacyjnym. Substancja ta w dogodnych warunkach środowiskowych osiągnęła następnie wysoki stopień zmetamorfizowania, odpowiadający ropie naftowej.

Wskutek wyemigrowania bardziej labilnych składników ropy zmniejszyła się ogólna zawartość substancji organicznej oraz bituminów, natomiast obecnie występująca reliktozna substancja bitumiczna została wzbogacona w związki porfiryńowe. Przypusz-

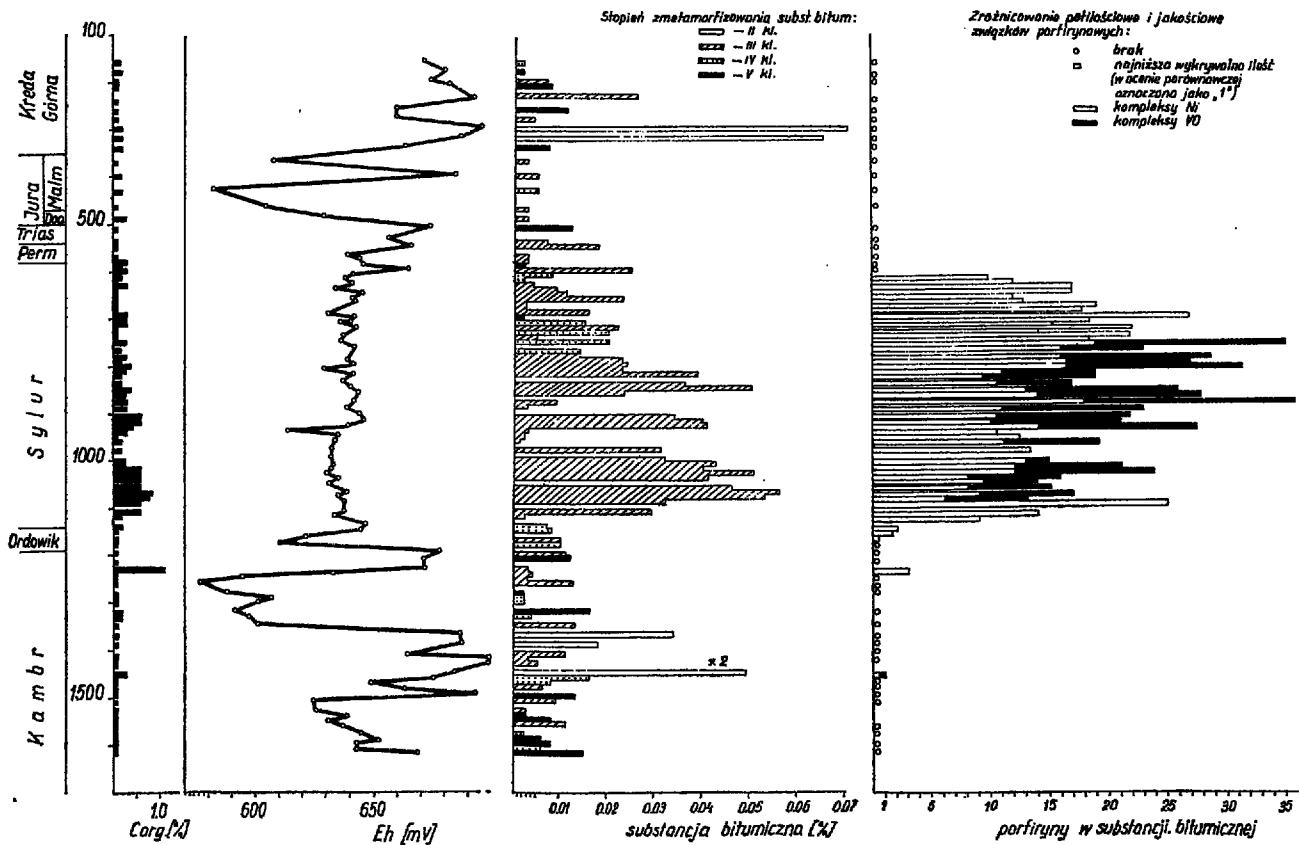


Fig. 6. Geochemical profile of a bore hole from the Podlaskie depression area.

Part A: degree of bitumen metamorphism; 1 — micro-oil, 2 — high-metamorphosed bitumens, 3 — middle-metamorphosed bitumens, 4 — low-metamorphosed bitu-

mens. Part B: quantitative differentiation and kind of porphyrins; o — absence of porphyrins, □ — the lowest detectable content determined in relative classification as equal to 1, ■ — nickel porphyrin complexes, □ — vanadyl porphyrin complexes.

czalnie na zachowanie porfiryn miał również wpływ redukcyjny charakter środowiska skalnego, który najprawdopodobniej nie zmienił się od okresu sedimentacji aż do chwili obecnej.

Na podkreślenie zasługuje jeszcze fakt, że w interwale syluru, obejmującym środkową część osadów, widma absorpcyjne metalo-porfirynowych kompleksów niklu i wanadu w zakresie bliskiego ultrafioletu oraz części widzialnej mają identyczny przebieg, świadczący o niezmienności warunków ich zachowania. W interwale tym notuje się obecność niklowych i wanadyliowych kompleksów porfirynowych (ryc. 5 widmo absorpcyjne nr 1). Odcinki stropowe i spągowe omawianej serii syluru w odróżnieniu od środkowej części osadów zawierają wyłącznie porfiryny niklowe (widmo absorpcyjne nr 2).

Obserwowane zróżnicowanie w charakterze związków porfirynowych nasuwa przypuszczenie, że tylko osady, których bituminy odznaczają się wysoką zawartością niklowych i wanadyliowych kompleksów porfirynowych, generowały ropę naftową.

Z dużą dozą prawdopodobieństwa można również założyć, że podobne przyczyny złożyły się na obecność niklowych kompleksów porfirynowych w stropowych i spągowych odcinkach syluru. Być może, iż w spągu są one sygnałem występowania bituminów epigenetycznych, których źródłem byłyby blisko położone osady kambry, czy ordowiku, leżące poza obrębem wiercenia. Zważywszy, że odsłonięte i erodowane osady syluru znalazły się w strefie, gdzie przypuszczalnie nastąpiła degradacja porfiryn związanych z syngenetyczną w stosunku do osadów substancją organiczną, notowane obecnie występowanie

niklowych kompleksów może w części stropowej być wynikiem procesów migracji bituminów pochodzących z głębszych osadów syluru (warstw macierzystych). Tym można by tłumaczyć występowanie kompleksów niklowych, które mogą być zasocjowane z labilnymi składnikami substancji bitumicznej.

W pokrywie permo-mezozoicznej związki porfirynowe nie występują, co łączy się z odmiennym w stosunku do syluru litologicznym wykształceniem osadów (skały węglanowe) i uzasadnione jest zarówno niską zawartością bituminów, jak i całkowitej substancji organicznej.

Nieobecność związków porfirynowych charakteryzuje także mikroropę występującą w utworach kredy górnej i jest w tym przypadku wskaźnikiem dokumentującym jej epigenetyczną naturę. Charakterystyka porfirynowa bituminów głębiej leżących osadów wskazuje na położenie skał macierzystych poza obrębem wiercenia.

Przykład geochemicznej interpretacji notowanego w profilach zróżnicowania w występowaniu związków porfirynowych przeprowadzonej w ścisłej konfrontacji z zespołem podstawowych badań geochemicznych nie wyczerpuje wszystkich możliwości interpretacyjnych.

Uzyskane rezultaty oparte na zbadaniu stosunkowo dużej ilości materiału rdzenowego, przy zastosowaniu do oznaczeń związków porfirynowych szybkiej i nieskomplikowanej metody spektrofotometrycznej — wskazują na pozytywną rolę, jaką w zespole kompleksowych badań substancji organicznej spełnia badanie związków porfirynowych.

LITERATURA

1. Diemienkova P. Ja., Zacharienkowa L., N. i in. — Niekotoryje dannyje o rasprostranienii wanadija, mikielja i porfirynow w nieftiach tadzijskoj diepriessii Sredniej Azii. Trudy WNIGRI, wyp. 174, Geochim. sb. 1961, nr 7.
2. Diemienkova P. Ja., Zacharienkowa L. N. — Porfiryny w nieftiach i bituminoznych komponentach organicznego wieszczestwa porod woigo-uralskoj nieftienosnoj oblasti. Ibidem, wyp. 279, sb. 1969, nr 10.
3. Dunning H. N. — Geochemistry of organic pigments. International Series of Monographs on Earth Sciences, vol. 16, Organic Geochemistry, 1963.
4. Dunning H. N., Moore J. W. — Porphyry research and origin of petroleum. Bull. Assoc. Petrol. Geol. 1957, vol. 41, No. 11.
5. Gondek B. — Stopień zmetamorfizowania bituminów śladowych jako wskaźnik w poszukiwaniach ropy naftowej. Kwart. geol. 1971, nr 2.
6. Hodgson G. W. i in. — Geochemistry of porphyryns, chlorins and polycyclic aromatic in soils, sediments and sedimentary rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 1968, vol. 32.
7. Nagy B., Colombo U. — Fundamental aspects of petroleum geochemistry. Amsterdam, London, New York, 1967.
8. Radczenko O. A. — Woprosy geochimii porfirinow nieftiej. Dokl. AN SSSR. 1960, t. 134, nr 3.

SUMMARY

The paper deals with the research on the geochemical interpretation of the porphyrins found to occur in the disseminated bituminous substance of rocks. On the basis of ample research material some correlations have been analysed, and a confrontation has been made between the occurrence of porphyrins and the organic carbon content in rocks, the metamorphism degree of bituminous substance, the oxidation-reduction character of rock environment, and the lithological development of deposits. The general interrelations investigated revealed a function of the porphyrins in the evaluation of petroleum content in rocks.

It has also been ascertained that any interpretation of the differentiation in porphyrins observed to appear in the profiles is to be made always in a confrontation with other geochemical examinations. The research has demonstrated that porphyrins are one of very sensitive indicators for the determination of the environmental conditions, syngenetical and epigenetical nature of bituminous substance, and mother character of rocks. The study of variations in occurrence of porphyrins is also very important in determination of the general directions of bitumen migration, and in definition of genetical relations between the bitumens of different stratigraphical horizons of the area studied.

On the basis of a drilling made within the Podlaskie depression an analysis has been made of the variation in the occurrence of porphyrins. Moreover, an interpretation is presented of the results obtained, in terms of origin and migration of bitumens.

РЕЗЮМЕ

В статье рассматриваются результаты геохимического изучения порфириновых соединений, содержащихся в битуминозном веществе, рассеянном в породах. На основании большого материала были проведены наблюдения по выявлению связей распространения порфириновых соединений с содержанием органического углерода в породе, степенью метаморфизма битуминозного вещества, окислительно-восстановительным характером среды и литологическим характером отложений. Выявленные общие закономерности позволяют определить значение порфириновых соединений в оценке прогнозов нефтеносности.

Констатировано, что исследование закономерностей распространения порфириновых соединений в разрезе должно проводиться в увязке с комплексными геохимическими исследованиями. Порфирины относятся к важным показателям условий среды, сингенеза и эпигенеза битуминозного вещества и характера материнских пород. Изучение закономерностей распространения порфириновых соединений имеет важное значение и в установлении основных направлений миграции битумов, а также в определении генетических связей между битумами разных стратиграфических горизонтов исследуемого района.

На примере одной из скважин, пройденных на площади Подляского прогиба, проведен анализ закономерностей распространения порфириновых соединений с использованием данных для рассмотрения происхождения и миграции битумов.