

Wojciech Bielań
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Zastosowanie wskaźników molekularnych do oceny procesów migracji węglowodorów na przykładzie wybranych rop naftowych z dolomitu głównego

Wprowadzenie

Pod pojęciem migracji ropy naftowej i gazu ziemnego rozumiemy dowolne przemieszczanie się tych substancji ze skał macierzystych poprzez skały przewodzące do osiągnięcia skał zbiornikowych. Proces ten dzieli się na dwa etapy: ekspulsję, definiowaną jako przemieszczanie się węglowodorów w obrębie drobnoziarnistych skał macierzystych, oraz migrację wtórną, określającą przemieszczanie węglowodorów w skałach przewodzących i zbiornikowych o większej porowatości [3].

Bezpośrednią przyczyną migracji węglowodorów jest ciśnienie statyczne nadległych warstw skalnych (ciśnienie górotworu). Temperatura wpływa na lepkość bituminów i możliwość ich przejścia w stan lotny. Woda pełni rolę czynnika hydraulicznego, ułatwiając przepływ węglowodorów przez pory i szczeliny w skałach. Przepływając, przenosi ona krople ropy i gazu swoim ciśnieniem hydraulicznym. Krople ropy i gazu po wypłynięciu na powierzchnię wody łączą się ze sobą i tworzą większe skupienia, niekiedy

o charakterze złożowym. Pewną rolę w procesie migracji odgrywać mogą siły kapilarne, a także dyfuzja. Tak więc migracja substancji bitumicznych zachodzi pod wpływem:

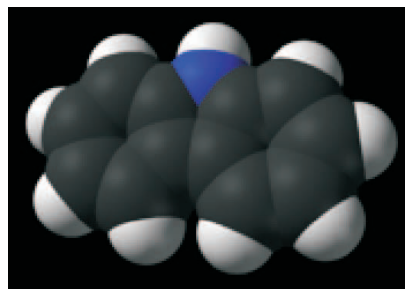
- ciśnienia statycznego i dynamicznego,
- siły ciężkości,
- czynnika hydraulicznego,
- zjawisk kapilarnych i dyfuzyjnych,
- innych czynników.

Porównanie składu molekularnego ekstraktu ze skały macierzystej i ropy naftowej dowodzi, że migracji w pierwszej kolejności ulegają lekkie składniki należące do grupy węglowodorów nasyconych. Śledzenie obecności i zmian stężeń związków chemicznych w ropach naftowych oraz ekstraktach bituminów jest pomocne w określaniu kierunków i długości dróg migracji węglowodorów. Jedną z takich grup związków jest karbazol i jego pochodne, które były przedmiotem badań dla złóż ropy naftowej w utworach dolomitu głównego na Niziu Polskim.

Karbazol i jego pochodne jako wskaźniki w kontekście procesu migracji węglowodorów

Karbazol – heterocykliczny organiczny związek chemiczny o szkieletcie węglowym fluorenu i wzorze sumarycznym $C_{12}H_9N$. Jest to związek trójpierścieniowy.

Karbazole i benzokarbazole są związkami chemicznymi, które mogą być wykorzystywane do określania migracji wtórnej rop naftowych. Spełniają funkcję wskaźników dystansu i kierunku napełniania (m.in. wskaźnik oparty na rozkładzie izomerów benzokarbazolu). Niektórzy badacze posługują się wskaźnikami opartymi na rozkładzie karba-



Rys. 1. Model przestrzenny cząsteczki karbazolu [4]

zoli również do określania pierwotnej migracji – z równie dobrym skutkiem jak w przypadku migracji wtórnej [2].

Izomery karbazolu posiadają odmienne kształty (choć takie same struktury) i są podatne na wpływ dojrzałości termicznej w takim samym stopniu. Jakikolwiek zmiany we względnych stosunkach między tymi związkami chemicznymi są więc najprawdopodobniej pochodną procesów migracji.

Cząsteczki benzo(a)karbazolu mają budowę bardziej liniową niż cząsteczki benzo(c)karbazolu, dlatego słabiej oddziałują z otaczającymi je fazami mineralnymi, a skutkiem tego jest ich szybsza migracja. Obserwowane zmiany względnej ilości pochodnych karbazolu, a dokładnie zmiany stosunku ilości alkilokarbazoli do ilości alkilo-

benzokarbazoli, mają tu zasadnicze znaczenie. Stwierdza się wzbogacenie migrującej substancji o wyższe homologi w stosunku do niższych wraz ze wzrostem długości drogi migracji [1].

Wraz z badaniami nad pochodnymi karbazolu pojawiły się kolejne wskaźniki oparte na tych związkach (przedstawione w tabelicy 1), jak i na innych związkach, na które wskazywał np. Taylor [6]. Zaobserwował on spadek stężenia fenolu wraz ze wzrostem odległości na jakiej występuje migracja dla rop naftowych z Morza Północnego, natomiast Galimberti rozbudował indeks migracyjny oparty na stosunkach o-krezolu i fenolu na podstawie trendu migracyjnego dla niektórych rop naftowych z Morza Północnego [6].

Tablica 1. Wskaźniki oparte na rozkładzie karbazolu i jego pochodnych [7]

CA	Względny udział karbazolu odniesiony do sumy wszystkich pochodnych związków karbazolu [%]
MCA	Względny udział metylokarbazoli odniesiony do sumy wszystkich pochodnych związków karbazolu [%]
DMCA	Względny udział dimetylokarbazoli odniesiony do sumy wszystkich pochodnych związków karbazolu [%]
TMCA	Względny udział trimetylokarbazoli odniesiony do sumy wszystkich pochodnych związków karbazolu [%]
BCA	Względny udział benzokarbazoli odniesiony do sumy wszystkich pochodnych związków karbazolu [%]
DMCA/MCA	DMCA – suma dimetylokarbazoli, MCA – metylokarbazol
TMCA/MCA	TMCA – suma trimetylokarbazoli, MCA – metylokarbazol
TMCA/DMCA	TMCA – suma trimetylokarbazoli, DMCA – suma dimetylokarbazoli
C₂Shielded/ C₂Exposed	C ₂ Exposed – izomery dimetylokarbazolowe, gdzie grupa metylowa jest podstawiona w pozycjach innych niż 1 i 8 C ₂ Shielded – pozostałe izomery dimetylokarbazolowe (np. 2,4-dimetylokarbazol)
1-/4-MCA	1-MCA – 1-metylokarbazol, 4-MCA – 4-metylokarbazol
1,8-/1,4-DMCA	1,8-DMCA – 1,8-dimetylokarbazol 1,4-DMCA – 1,4-dimetylokarbazol
1,8-/2,5-DMCA	1,8-DMCA – 1,8-dimetylokarbazol 2,5-DMCA – 2,5-dimetylokarbazol

Przygotowanie próbek rop naftowych do analizy techniką GC/MS

Analizowanych było w sumie ok. 10 próbek rop naftowych i ekstraktów bitumicznych, które reprezentują utwory dolomitu głównego z takich odwiertów jak: Sowia Góra (1, 2K, 4) i Lubiatów (2, 4).

Po wstępnym rozeznaniu stwierdzono, że dotychczasowe przygotowanie próbek rop naftowych czy ekstraktów bitumicznych do analizy GC/MS w laboratorium SG-1 według instrukcji IS-04/SG-1 jest nieodpowiednie lub co najmniej niewystarczające, jeśli analiza jest prowadzona pod kątem karbazolu i jego pochodnych. Powodem powyższego stwierdzenia jest fakt, że stosowana do tej pory metodyka rozdziału na frakcję nasyconą, aromatyczną oraz asfalteny i żywice nie daje pełnej możliwości analizy jakościowej ze względu na tzw. duże tło widoczne na chromatogramach

(duża liczba pików, piki różnych związków nakładają się na siebie). Z tego powodu opracowano nową metodykę przygotowywania próbek do analiz GC/MS (w celu wyeliminowania całej gamy związków nieistotnych w tych badaniach i przeszkadzających w identyfikacji karbazolu oraz jego pochodnych).

Próbki rop naftowych były na wstępie poddawane odasfaltowaniu przy użyciu n-heksanu. Ropa odasfaltowana była rozdzielana przy zastosowaniu chromatografii kolumnowej z użyciem dezaktywowanego tritlenku glinu Al₂O₃ (20 g) jako adsorbentu. Z kolumny przy pomocy mieszaniny dichlorometanu i n-heksanu (25 ml w stosunku 2:3) wymywane były związki niepolarne oraz aromatyczne i zbierane do naczynka. Następnie z tej samej kolumny wymywane były

tw. niepodstawowe związki azotu i związki aromatyczne przy użyciu dichlorometanu (75 ml). Kolejno te „niepodstawowe związki azotu” były rozdzielane na kolumnie ponownie wypełnionej dezaktywowanym tritlenkiem glinu Al_2O_3 (20 g). Stosowano w tym celu najpierw mieszaninę dichlorometanu i n-heksanu (25 ml w stosunku 2:3), a następnie wymywano „neutralną azotową frakcję” przy użyciu

mieszaniny dichlorometanu i n-heksanu w stosunku 1:1 (75 ml). Kolejnym i ostatnim krokiem było rozdzielanie tej drugiej frakcji na silikażelu (2 g) przy użyciu mieszaniny n-heksanu i toluenu w proporcji 1:1 (25 ml), w celu uzyskania pirolowych składników azotowych [5].

Analizy przeprowadzono na chromatografii gazowej sprzężonej z pułapką jonową Polaris Q.

Identyfikacja karbazolu i jego pochodnych

Karbazol identyfikuje się przy stosunku masy jonu do ładunku m/z 167. Charakterystycznym jonem fragmentacyjnym metylokarbazoli jest ten przy m/z 181, dimetylokarbazole identyfikujemy przy m/z 195, trimetylokarbazole przy m/z 209, natomiast benzokarbazole przy m/z 217 [7].

W badanych próbkach rop naftowych i ekstraktów bituminów reprezentujących utwory dolomitu głównego spośród karbazolu i jego pochodnych stwierdzono obecność tylko części związków z tej grupy. W większości próbek stwierdzono obecność metylowych pochodnych karbazolu, tzn. metylokarbazoli, dimetylokarbazoli i trimetylokarbazoli. Pośród dimetylokarbazoli najczęściej dominował 1,5-dimetylokarbazol lub 1,8-dimetylokarbazol.

W żadnej z badanych próbek z utworów dolomitu głównego nie stwierdzono obecności karbazolu czy benzokarbazoli lub występowała tylko część izomerów z tej grupy związków – w dodatku w minimalnych ilościach. Przyczyny tego zjawiska mogą być różne; poczynając od charakteru badanych próbek, po wpływ metodyki ich przygotowania do analiz GC/MS. Nowa metoda wyodrębnia z matrycy pełnej związków chemicznych te interesujące, dlatego spełnia w dużej części swoją rolę i znacznie ułatwia identyfikację, ale być może wymaga dalszych modyfikacji.

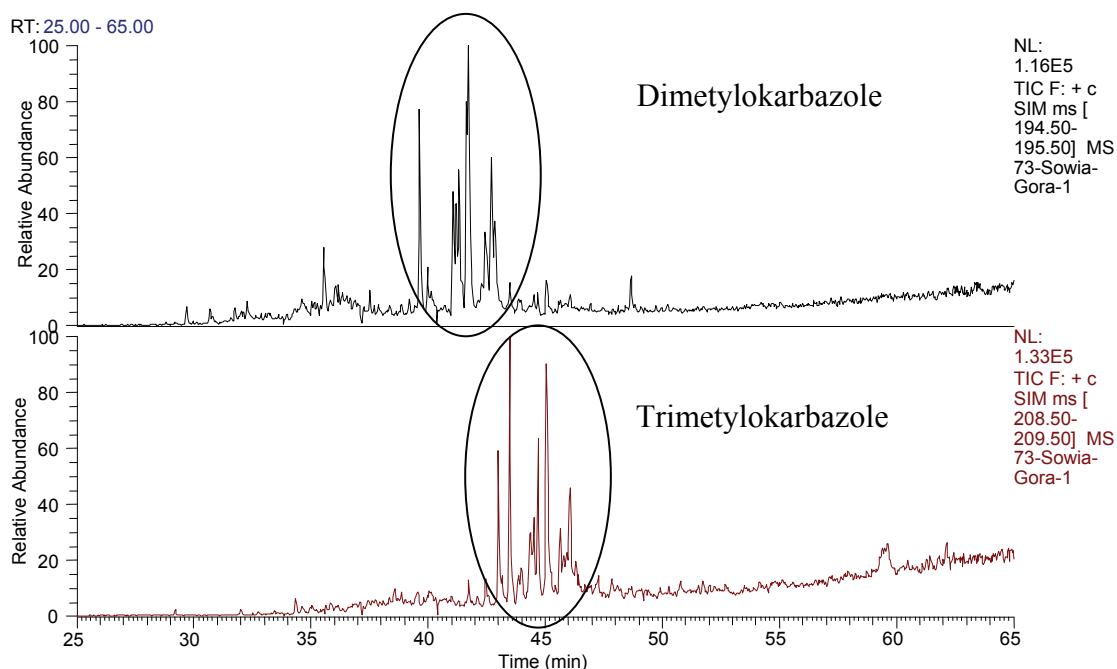
Ze względu na stwierdzenie obecności części pochodnych karbazolu nie można było obliczyć względnego udziału procentowego poszczególnych grup związków, jak też policzyć wszystkich wskaźników opartych na ich rozkładzie. Czasem zbyt mała ilość związków (poziom,

na którym jest już słaby rozdział poszczególnych pików) uniemożliwiła wyliczenie wskaźników (np. Lubiatów-2, Lubiatów-4). W tabelicy 2 pokazano wartości wskaźników obliczonych w oparciu o metylowe pochodne karbazolu dla wybranych rop naftowych. Najwięcej metylowych pochodnych karbazolu stwierdzono w ropach z odwiertów Sowie Góra-1 (rysunek 2) i Sowie Góra-2K. W obu przypadkach najbardziej dominowały trimetylokarbazole, choć w przypadku ropy z Sowiej Góry-1 – nieznacznie w stosunku do dimetylokarbazoli. W ropie z odwiertu Sowie Góra-4 również dominują trimetylokarbazole (rysunek 3), a metylokarbazole i dimetylokarbazole występują w minimalnych ilościach, uniemożliwiających obliczenie wskaźników na nich opartych. W ropach z odwiertów Sowie Góra nie stwierdzono obecności benzokarbazoli.

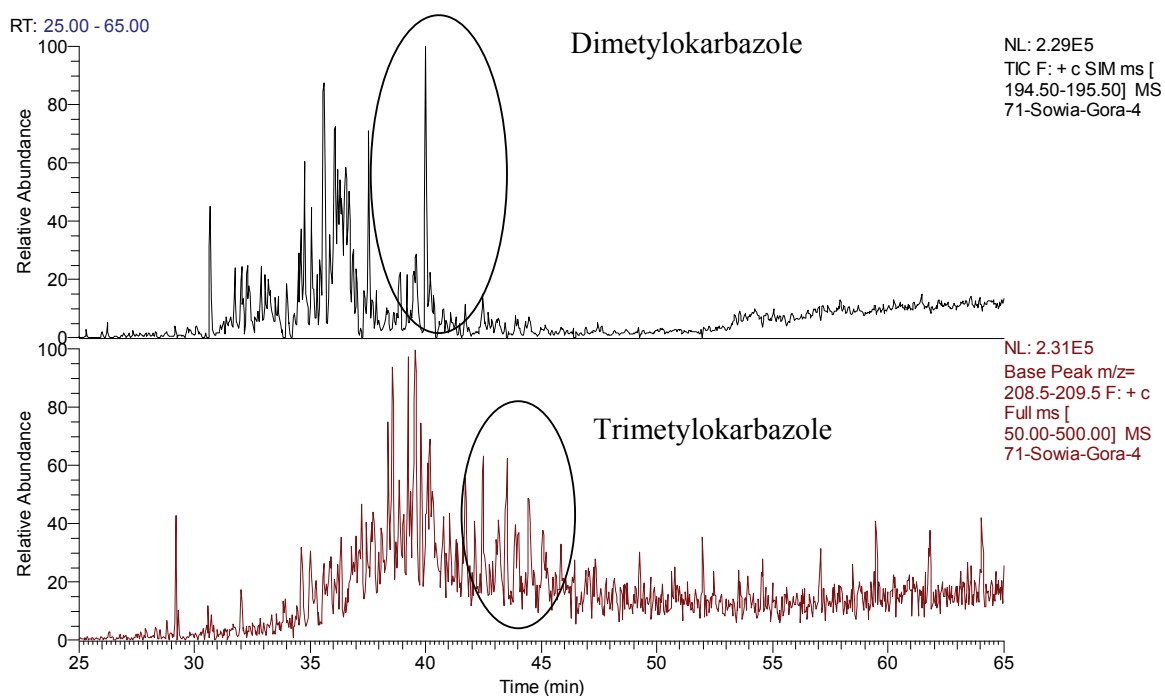
Ropy reprezentujące utwory dolomitu głównego z odwiertów Lubiatów-2 i Lubiatów-4 posiadają w swoim składzie związki karbazolu, ale większość w ilościach minimalnych (metylokarbazole i dimetylokarbazole). Pośród dimetylokarbazoli dominuje 1,8-dimetylokarbazol; dominacja tego izomeru jest znaczna zwłaszcza w ropie naftowej z odwiertu Lubiatów-4, jak również znacząca jest dominacja 1-etylokarbazolu. Natomiast trimetylokarbazole stwierdzono w dużo większej ilości w stosunku do metylokarbazoli i dimetylokarbazoli w ropie Lubiatów-2, gdzie ich ilość jest nawet większa niż w ropach z odwiertów Sowie Góra. W ropie z odwiertu Lubiatów-4 trimetylokarbazole dominują w znacznym stopniu nad pozostałymi metyloowymi

Tablica 2. Wartości wskaźników obliczone na podstawie rozkładu metylowych, dimetylowych i trimetylowych pochodnych karbazolu dla rop z odwiertów Sowie Góra-1, Sowie Góra-2K

Nazwa próbki	DMCA/MCA	TMCA/MCA	TMCA/DMCA	C ₂ Shielded/ C ₂ Exposed	1-/4-MCA	1,8-/1,4-DMCA	1,8-/2,5-DMCA
Sowie Góra-1	2,84	3,11	1,09	2,87	1,76	0,96	1,43
Sowie Góra-2K	4,13	7,64	1,85	2,95	2,03	2,62	2,54
Sowie Góra-4	Szczątkowa ilość metylowych pochodnych (MCA i DMCA) karbazolu						
Lubiatów-2							
Lubiatów-4							



Rys. 2. Chromatogramy przedstawiające rozkład dimetylokarbazoli (m/z 195) i trimetylokarbazoli (m/z 209) w ropie z odwiertu Sowia Góra-1



Rys. 3. Chromatogramy przedstawiające rozkład dimetylokarbazoli (m/z 195) i trimetylokarbazoli (m/z 209) w ropie z odwiertu Sowia Góra-4

pochodnymi karbazolu, ale porównując bezwzględne ilości, jest ich mniej niż w ropach naftowych z Sowiej Góry. Na podstawie powyższych obserwacji można stwierdzić, że spośród związków karbazolu to pochodne alkilowe dominowały, co wskazuje ogólnie na względnie krótkie lateralno-wertykalne drogi migracji rop naftowych z odwiertów

Sowiec Góra i Lubiatów. Wskaźnik $C_2^{Shielded}/C_2^{Exposed}$ dla rop naftowych z odwiertów Sowia Góra-1 i Sowia Góra-2K przyjmuje zbliżone wartości, co świadczy o podobnej długości dróg migracji tych rop, aczkolwiek wydaje się, że ropa z odwiertu Sowia Góra-2K w stosunku do ropy z odwiertu Sowia Góra-1 ma nieznacznie dłuższą drogę migracji.

Wnioski

Na podstawie wyliczonych wskaźników i obserwacji rozkładu metylowych pochodnych karbazolu stwierdzono względnie krótką lateralno-wertykalną drogę migracji rop naftowych dla złoża Sowia Góra–Lubiatów. Dla rop z odwiertów Sowia Góra-1 i Sowia Góra-2K stwierdzono podobną długość dróg migracji (ropa z odwiertu Sowia Góra-2K w stosunku do ropy z odwiertu Sowia Góra-1 ma najprawdopodobniej nieznacznie dłuższą drogę migracji).

Prace laboratoryjne wykazały potrzebę modyfikacji dotychczasowej metody chromatografii kolumnowej, przy-

gotowującej próbki rop naftowych do analiz GC/MS. Przygotowanie próbki w odpowiedni sposób jest kluczowe dla identyfikacji pochodnych karbazolu i wyznaczenia użytecznych wskaźników geochemicznych. Wprowadzona metodyka pozwoliła na identyfikację większości poszukiwanych związków, ale być może należałoby dokonać kolejnych jej modyfikacji w celu umożliwienia rozpoznania wszystkich interesujących związków karbazolu, co pozwoli na obliczenie pełnej gamy wskaźników określających proces migracji węglowodorów.

Literatura

- [1] Clegg H., Wilkes H., Horsfield B.: *Carbazole distributions in carbonate and clastic source rocks*. „*Geochimica et Cosmochimica Acta*” 1997, vol. 61, no. 24, s. 5335–5345.
- [2] Clegg H., Wilkes H., Oldenburg T., Santamaria-Orozco D., Horsfield B.: *Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and source rocks from the Sonda de Campeche, Gulf of Mexico*. „*Organic Geochemistry*” 1998, vol. 29, no. 1–3, s. 183–194.
- [3] Hunt J. M.: *Petroleum Geochemistry and Geology*. 1995, s. 239–288.
- [4] Li M., Larter S. R.: *Potential bias in the isolation of pyridinic nitrogen fractions from crude oils and rock extracts using acid extraction and liquid chromatography*. „*Organic Geochemistry*” 2001, vol. 32, s. 1025–1030.
- [5] Lide D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 88th Edition. Londyn, Boca Raton, 2007.
- [6] Mackenzie F.: *Sediments, diagenesis and sedimentary rocks*. 2004, s. 238.
- [7] Sivan P., Datta G. C., Singh R. R.: *Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment, maturity and secondary migration in the oils of Cambay Basin, India*. „*Organic Geochemistry*” 2008, vol. 39, s. 1620–1630.



Mgr inż. Wojciech BIELEŃ – absolwent Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej na Politechnice Krakowskiej. Pracuje w Zakładzie Geologii i Geochemii Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie na stanowisku asystenta. Zajmuje się analizami w zakresie GC oraz GC/MS i ich interpretacją.

ZAKŁAD GEOLOGII I GEOCHEMII

Zakres działania:

- analiza systemów naftowych (badania skał macierzystych, modelowanie generacji, ekspulsji i migracji węglowodorów, analiza dróg migracji, analiza parametrów zbiornikowych pułapek złożowych);
- badania prospekcyjne (trendy przestrzennego rozwoju parametrów zbiornikowych i filtracyjnych, analiza macierzystości, ranking stref zbiornikowych);
- konstrukcja statycznych modeli geologiczno-złożowych 3D;
- analiza procesów diagenetycznych i ich wpływu na parametry zbiornikowe skał;
- genetyczna korelacja płynów złożowych ze skałami macierzystymi;
- obliczanie zasobów złóż węglowodorów z analizą niepewności;
- modele przepływu płynów złożowych w skałach zbiornikowych;
- badania ekshalacji gazu;
- badania złóż typu *tight/shale gas*;
- specjalistyczne analizy: przestrzeni porowej, petrograficzne, geochemiczne RSO, płynów złożowych, analizy biomarkerów, analizy chromatograficzne, analiza GC/MS, GC/MS/MS;
- interpretacja danych geofizyki wiertniczej.

Kierownik: dr inż. Grzegorz Leśniak

Telefon: 12 421-00-33 w. 262

Adres: ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków

Faks: 12 430-38-85

E-mail: grzegorz.lesniak@inig.pl