

Geochemiczne przesłanki ciągłości złoża gazu i ropy naftowej w rejonie Barnówko–Lubiszyn wynikające ze składu węglowodorów ciekłych w dolomicie głównym

Franciszek Czechowski*, Jerzy Piela**, Cezary Grelowski***, Marek Hojniak****,
Zofia Wojtkowiak**, Leszek Pikulski***

Geochemical indications of continuity oil and gas basin in the Barnówko–Lubiszyn region (western Poland) as evidenced by the composition of liquid hydrocarbons in the Zechstein Main Dolomite

Summary. Petroleum geochemical investigations were applied to continuity characterization of the Barnówko–Lubiszyn oil and gas deposit as well as satellite oil and gas traps Cychry, Namyślin, Zielin and Różańsko in western Poland — (Fig. 1). The whole oils and extracts of source rocks from the Zechstein Main Dolomite were analyzed with the use of high resolution gas chromatography and gas chromatography — mass spectrometry (GC-MS). The chromatographic fingerprints of the oils, as well as of the extracts from the Barnówko–Lubiszyn region are virtually identical (except of the Mostno-2 borehole), respectively. As is illustrated on star diagrams of several minor components peak ratios (Figs 2 and 3), these fingerprints of oils and core extracts deriving from boreholes of satellite traps are different, due to lack of communication with each other.

GC-MS was used to evaluate the trace amounts of biomarkers present in oils and core extracts for providing valuable information on oil — oil and oil — source rock correlations. Constitution of polyalkylbenzenes, sesquiterpanes, n-alkylbenzenes and methylphenanthrenes (Figs 4–8) indicates that the hydrocarbons accumulated in the Barnówko–Lubiszyn basin derive from different source material than hydrocarbons found in the other traps. The usefulness of geochemical approach as an aid to solving basin evaluation problems (determination of sedimentary environment, kerogen maturity assessment, direction of hydrocarbons migration) is discussed. Presented data, when combined with geological and geophysical information, give a comprehensive picture of the basin being evaluated.

Jednym z głównych problemów związanych z oceną zasobów oraz wydobyciem gazu ziemnego i ropy naftowej jest określenie ciągłości złoża. Jej istnienie bądź brak ma wpływ na ciśnienie złożowe, wielkość produkcji oraz skład płynów w różnych częściach złoża. Tradycyjne metody oceny ciągłości złoża opierają się o testy ciśnieniowe poszczególnych otworów, wyznaczenie zależności zmian ciśnienia od temperatury i wartości ciśnienia w punkcie bąblowania (gazowania) płynów złożowych, oraz wykładnika zawartości gazu ziemnego w ropie naftowej (WG) i gęstości płynów złożowych. W ocenie pionowej ciągłości pomocne jest określanie zmian wskaźnika izotopowego strontu w rdzeniach, tj. ilorazu izo-

topów $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Eksperymenty powyższe dokonywane są w celu oszacowania zasobów gazu ziemnego i ropy naftowej.

Geochemia organiczna odgrywa wzrastającą rolę w eksploracji ropy naftowej i gazu ziemnego. Różne techniki geochemiczne (chromatografia gazowa, analiza biomarkerów, piroliza, analiza izotopowa oraz mikroskopowa) są powszechnie stosowane do lokalizacji i charakterystyki skały macierzystej, oceny dojrzałości kerogenu, jak też dokonywania szczegółowych korelacji geochemicznych ropa naftowa – ropa naftowa oraz ropa naftowa – skała macierzysta (Clark & Philp, 1989; Ten Haven i in., 1993). Wiedza taka jest użyteczna dla rekonstrukcji kierunków napełniania złoża oraz badania jego integralności (Tissot & Welte, 1984). Pomaga także we właściwym rozmieszczeniu otworów do produkcji pierwotnej w poszczególnych elementach złoża, oraz opracowania strategii wtórnego wydobycia tych surowców (Kaufman i in., 1990). Obecnie coraz częściej wykorzystuje się w tym celu płyny złożowe, szczególnie węglowodory ciekłe (CH). Skład płynów złożowych jest uwarunkowany czynnikami biologicznymi, geologicznymi oraz fizykochemicznymi, tj. naturą substancji macierzystej, jej dojrzałością, stopniem biodegradacji bądź wymycia wodnego, odległością migracji, oraz oddziaływaniem ciecz–skała. Badania w tym kierunku doprowadziły do rozwoju geochemii złożowej (Laythaeuser & Ruckheim, 1989; England, 1990; Larter i in., 1990; Peters & Moldawan, 1993), która zajmuje się procesami geochemicznymi zachodzącymi głównie w substancji organicznej, mającymi miejsce w osadzie porowatym podczas oraz po jego napełnieniu węglowodorami. Korelacja składu CH wydzielonych ekstrakcyjnie z rdzeni jest wykorzystywana rzadziej (Leythaeuser & Ruckheim, 1989).

Zmienność składu węglowodorów ciekłych w rozwoju złoża ropy naftowej

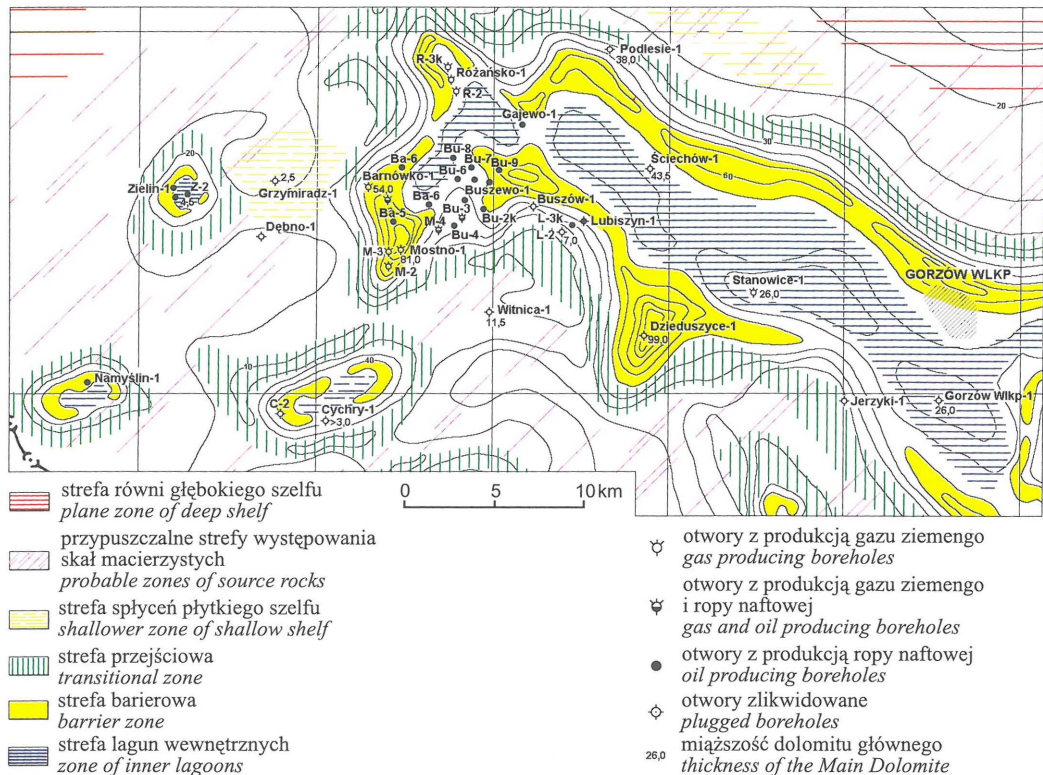
Zakumulowana w złożu ropa naftowa rzadko wykazuje całkowicie jednorodny skład. W miarę rozwoju złoża, tj. dojrzwania skały macierzystej, generowane węglowodory charakteryzują się odmiennym składem geochemicznym. Prowadzi to do zróżnicowania parametrów geochemicznych w późniejszych etapach ekspulsji CH. Parametr WG stopniowo zmniejsza się wzdłuż kierunku napełniania dając lateralne różnice. W efekcie ropy naftowe o różnej gęstości mogą współwystępować na tej samej głębokości. Gdy ropa naftowa nasyca strukturę porów skały zbiornikowej w 50 lub więcej procentach, zaczynają się procesy mieszania redukujące różnice składu CH występujące podczas procesu napełniania. Wyrównywanie się wertykalnych różnic gęstości w kolumnie ropy naftowej zachodzi stosunkowo szybko, tj. około 1 mln lat (England i in., 1987), dzięki gradientowi termalnemu powodującemu konwekcyjne mieszanie pionowe. Według tych autorów lateralne wyrównywanie się gradientów stężeń poszczególnych składników CH w przestrzeni akumulacyjnej jest wolniejsze, gdyż uwarunkowane jest ono dyfuzją węglowodorów; zależnie od rozciągłości poziomej złoża, po-

*Politechnika Wrocławska, Instytut Chemii Organicznej, Biochemii i Biotechnologii, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław (e-mail: CZECHOWSKI@nafta1.nw.pwr.wroc.pl)

**PGNiG S.A. Oddział Zielonogórski Zakład Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, ul. Bohaterów Westerplatte 15, 65-034 Zielona Góra

***PGNiG S.A. Oddział Biuro Geologiczne GEONAF TA w Warszawie, Ośrodek Regionalny w Pile, pl. Staszica 9, 64-920 Piła

****Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław



Ryc. 1. Mapa lito-facjalna dolomitu głównego w rejonie bloku Gorzowa Wlkp. (wg Pikulskiego, 1996)

Fig. 1. Lito-facies map of the Main Dolomite in the Gorzów Wlkp. region (by Pikulski, 1996)

rowatości skał i przepuszczalności przez nie CH oraz grubości warstwy zawierającej węglowodory ciekłe, przeciętnie wymaga to 5 mln lat. England i McKenzie (1989) utrzymują, że w profilu pionowym złoża równowaga fizykochemiczna osiągana jest szybko, natomiast występujący gradient pomiędzy otworami utrzymuje się z powodu powolnej dyfuzji bocznej.

Określenie w złożu naturalnej ciągłości, pozwalającej na przemieszczanie się gazu i innych płynów, jest jednym z ważnych zadań geochemii złożowej. Osiągane jest ono na podstawie porównania składu CH płynów złożowych w poszczególnych częściach złoża. Kaufmann (1990) zaproponował zastosowanie unikalnego profilu chromatogramu gazowego, otrzymanego przy pomocy wysokorozdzielczej chromatografii gazowej (GC), do celów korelacyjnych. Zakłada się, że w złożu o dostatecznej porowatości płyn złożowy będzie miał podobny skład względnych koncentracji poszczególnych CH w całym obszarze przestrzeni akumulacyjnej. Każda bariera utrudniająca pełną mieszalność płynów złożowych spowoduje wystąpienie różnic względnych koncentracji składników CH w obrębie złoża. Niejednorodność taka może być spowodowana napełnianiem złoża z różnych kierunków, z odmiennych genetycznie macierzystych substancji organicznych lub też różnym stopniem napełnienia poszczególnych komór (części akumulacyjnych). Również mała przepuszczalność CH w skale zbiornikowej utrudnia późniejsze ujednorodnienie się składu CH pomiędzy poszczególnymi częściami złoża. Gdy fizyczne bariery nie występują i gdy złożo napełniane było z różnych kierunków i odmiennych skał macierzystych, to po okresie jego stabilizacji zanikną, lub znacząco zmniejszą się, początkowo występujące gradienty stężeń CH. Wtedy pełna rekonstrukcja historii napełniania się złoża (kierunków napełniania złoża, lokalizacji skały macierzystej) oceniona na podstawie istniejącego składu CH może być trudna z powodu, przynajmniej

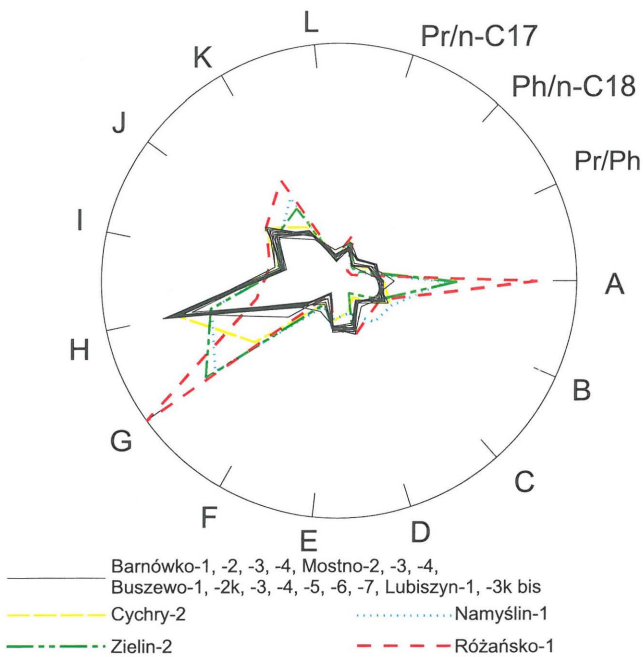
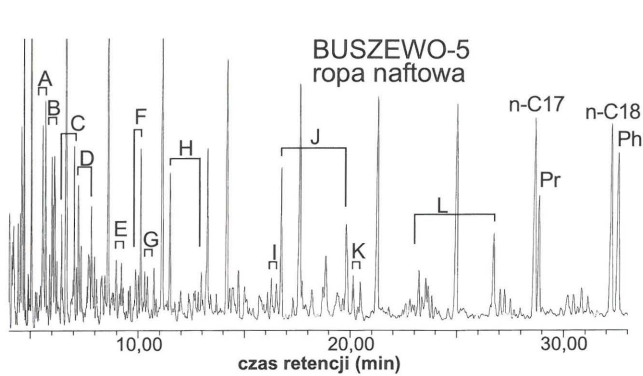
częściowej, homogenizacji płynów w złożu. Badania geochemiczne są szczególnie wiarygodne dla oceny ciągłości złoża, gdyż pozwalają na wykorzystanie specyficznych biomarkerów do celów korelacyjnych analizowanych przy użyciu chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią masową (GC-MS) (Kaufmann i in., 1987, 1990; Slenz, 1981; Ross & Ames, 1988). Stwierdzenie, czy przestrzeń akumulacyjna złoża stanowi jedną komorę, czy kilka komór oddzielonych przegrodami bądź barierami ograniczającymi przepuszczalność CH, wymaga subtelnego porównania składu CH w płynach złożowych pochodzących z różnych jej części lateralnych oraz składu zawartych w płynach wybranych grup biomarkerów. Obecnie stosowane techniki analityczne pozwalają na bezpośrednią korelację ropa naftowa–ropa naftowa oraz ropa naftowa–skała macierzysta, opartą na składzie CH badanych rop naftowych i skał.

Celem podjętych badań była identyfikacja różnych populacji rop naftowych w złożu, i także identyfikacja barier i wskazanie możliwych kierunków napełniania. Badano także płyny złożowe z najbliższych akumulacyjnych struktur satelitarnych.

Sytuacja geologiczno-strukturalna i własności zbiornikowe

Położone w obrębie bloku Gorzowa Wielkopolskiego gazowo-ropne złożo Barnówko–Mostno–Buszewo–Lubiszyn (ryc. 1) jest zakumulowane w cechszyńskich osadach węglanowych dolomitu głównego. Poniżej cechsztynu zalegają osady czerwonego spągowca z licznymi przejawami wylewów wulkanicznych. Podścielają je osady karbonu o dużym zaburzeniu tektonicznym wywołanym sfałdowaniami w okresie fazy asturyjskiej orogenezy waryscyjskiej. W fazie saalskiej wzmożone ruchy tektoniczne doprowadziły do wyniesienia tego rejonu. W wyniku ruchów dna zbiorni-

ka w okresie cyklotemu werra powstały w obrębie osadów węglanowych strefy płytko- i głębokowodne. Wyróżnia się w nich strefy: depresyjną (głęboki szelf), skłonu platformy lagunowej, barierową o osadzie ziarnistym i dobrej porowatości (powyżej 20%) oraz lagunową. Szczegółowy skład morfologiczny i litofacyjny skał zbiornikowych obszaru Barnówko–Lubiszyn oraz warunki akumulacji węglowodorów opisano we wcześniejszych pracach Pikulskiego (1996), Mamczura i in. (1997a, 1997b), Góreckiego & Treli (1997), Pikulskiego & Protasa (1997) oraz Depowskiej & Dropa (1997). Według tych prac w wyższych partiach struktury (2990–3047,5 m) występuje akumulacja gazu ziemnego (czapa gazowa), natomiast w niższych w głębokości 3047,5 do 3107 m — ropy naftowej. Uważa się, że skałą macierzystą i zbiornikową są węglany dolomitu głównego o miąższości od 33 do 83,5 m, które są nasycone węglowodorami. Kumulacje Barnówko–Mostno to utwory barierowe, a kumulacje Buszewo i Lubiszyn to utwory lagunowe. Ropa naftowa z kumulacji Barnówko zalegająca bezpośrednio pod strefą gazonośną to ropa lekka o dużej zawartości gazu ziemnego, a z niższych partii (np. Buszewo) to ropa ciężka o większej gęstości i mniejszym wykładniku gazowym WG.



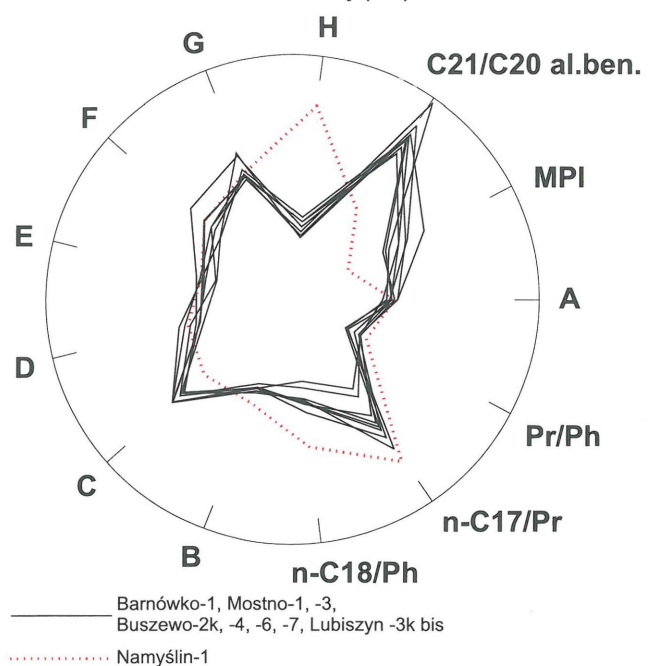
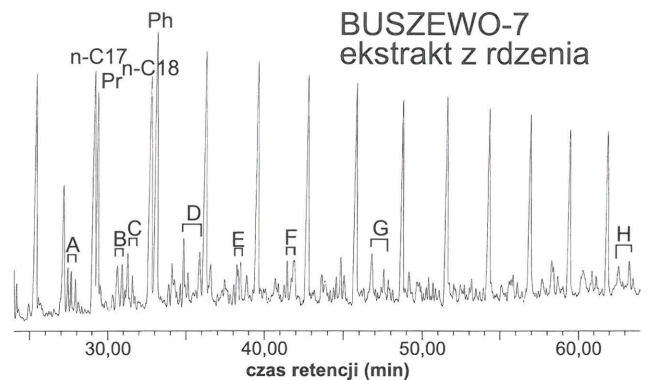
Ryc. 2. Składniki CH wzięte do korelacji płynów złożowych (chromatogram górny) oraz diagram gwiaździsty korelacji badanych rop naftowych

Fig. 2. Components of basin liquid hydrocarbons used to correlation (upper chromatogram) and star correlation plot of the investigated oils

Próbki do badań

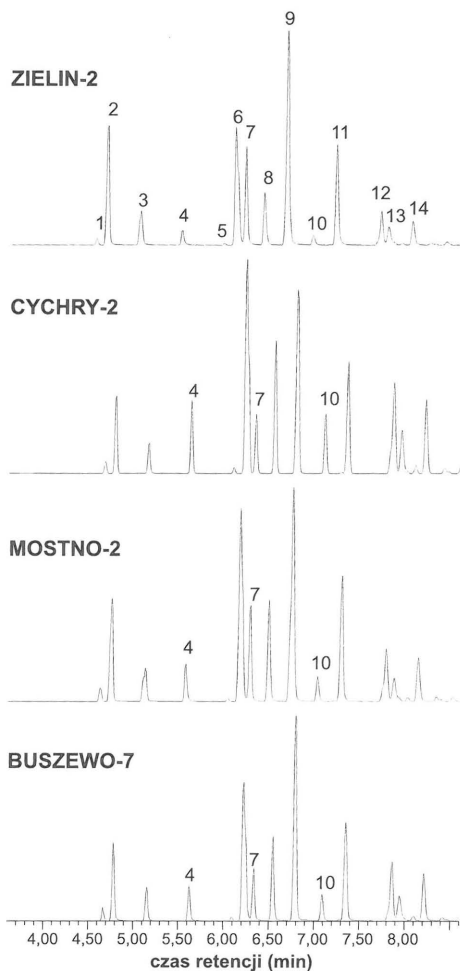
Analizie geochemicznej poddano płyny złożowe z 15 otworów obejmujących obszar Barnówko–Lubiszyn tj.: Barnówko-2, -3, -4, Mostno-2, -3, -4, Buszewo-1, -2k, -3, -4, -5, -6, -7, Lubiszyn-1, 3k bis oraz cztery ropy naftowe z otworów sąsiadujących podniesień strukturalnych Cychry-2, Namyślin-1, Zielin-2 i Różańsko-1 (ryc. 1). Pochodziły one z testów produkcyjnych otworów, bądź stanowiły płyny eksploatacyjne. Przy pobieraniu płynów złożowych zadbało o zachowanie się w nich jak najwięcej lekkich, łatwo odparowujących składników CH. Ponadto zbadano skład CH frakcji n-heksanowych ekstraktów rdzeniowych z 9 otworów: Barnówko-1 (3103 m), Mostno-1 (3098 m), Mostno-4 (3128 m), Buszewo-2k (3166 m), Buszewo-7 (3135 m), Buszewo-4 (3114 m), Buszewo-6 (3149 m), Lubiszyn-3k bis (3210 m) oraz Namyślin-1 (3140 m) (próbka spoza obszaru Barnówko–Lubiszyn).

Warunki przygotowania próbek do badań oraz metodyka ich analizy były takie same, jak opisano we wcześniejszej pracy (Czechowski & Piela, 1997).



Ryc. 3. Składniki CH wzięte do korelacji ekstraktów z rdzeni (chromatogram górny) oraz diagram gwiaździsty (dolny) korelacji ekstraktów z rdzeni

Fig. 3. Hydrocarbon components of core extracts used to correlation (upper chromatogram) and star correlation plot of the core extracts



Wyniki badań geochemicznych

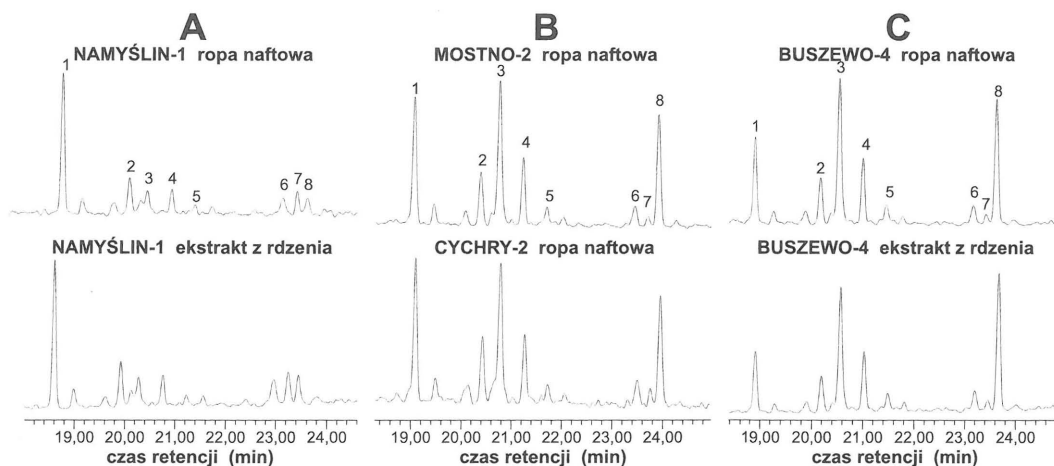
Profile chromatograficzne badanych rop naftowych wykazują dominację n-alkanów w zakresie homologów od C₇ do C₃₅, z maksimum przy C₈. Ropy naftowe z otworów Barnówko i Mostno w istocie wykazują większe względne koncentracje CH w zakresie niskocząsteczkowym, co pozostaje w zgodności ze stwierdzonymi większymi wartościami WG tych płynów złożowych. Węglowodory rozgałęzione, w tym pristan (Pr) i fitan (Ph), mają ogólnie mniejszy udział



Ryc. 4. Skład polialkilobenzenów w analizowanych ropach naftowych; 1 — etylbenzen, 2 — m-ksylen, 3 — o-ksylen, 4 — izopropylbenzen, 5 — propylbenzen, 6 — m-etylotoluen, 7 — 1, 3, 5-trimetylobenzen, 8 — o-etylotoluen, 9 — 1, 2, 4-trimetylobenzen, (10) sec-butylobenzen, 11 — 1, 2, 3-trimetylobenzen, 12 — m-propyltoluen, 13 — 1-etylo-3, 5-dimetylobenzen, 14 — o-propyltoluen

Fig. 4. Composition of polyalkylbenzenes in investigated oils; 1 — ethylbenzene, 2 — m-xylene, 3 — o-xylene, 4 — isopropylbenzene, 5 — propylbenzene, 6 — m-ethyltoluene, 7 — 1, 3, 5-trimethylbenzene, 8 — o-ethyltoluene, 9 — 1, 2, 4-trimethylbenzene, 10 — sec-butylbenzene, 11 — 1, 2, 3-trimethylbenzene, 12 — m-propyltoluene, 13 — 1-ethyl-3, 5-dimethylbenzene, 14 — o-propyltoluene

w CH rop naftowych. Nieznaczne różnice obserwowane w chromatogramach GC rop naftowych z rejonu Barnówko–Lubiszyn, szczególnie odnoszące się do względnej koncentracji n-alkanów względem innych węglowodorów, mogą wiązać się z różnymi epizodami napełniania złoża, migracją bądź wymywaniem wodnym. Dlatego n-alkany nie są wystarczające do określenia różnic składu CH rop naftowych dla potrzeb korelacyjnych. Istotne różnice znajdowane są między zawartymi w mniejszej koncentracji składnikami aromatów i naftenów (Kaufmann i in., 1990). Dają one na chromatogramie piki o mniejszej intensywności eluujące między homologami n-alkanów. Celem omawianej metody jest wybór właściwych składników (pików na chromatogramie), które różnicują bądź grupują ropy naftowe w sposób, który będzie miał geologiczne uzasadnienie. Wyselekcjonowane do korelacji badanych rop naftowych składniki ilustrują pary sąsiednich lub bardzo bliskich, dobrze rozdzielonych pików, oznaczonych literami od A do L na części przedstawionego chromatogramu (od n-C₉ do n-C₁₈) ropy naftowej Buszewo-5 (ryc. 2, chromatogram górny). Piki chromatograficzne wzięte do korelacji normalizowano i do obliczeń stosowano wartości ilorazów wysokości pików kolejnych składników. Otrzymane wartości ilorazów stanowią bardzo subtelny odcisk palca składu mieszaniny CH poszczególnych rop naftowych. Posłużyły one do ilustracji składu CH w formie diagramu korelacyjnego (w postaci gwiazdzistej) przedstawionego na ryc. 2 (diagram dolny).



Ryc. 5. Skład seskwiterpenów w wybranych ropach naftowych oraz ekstraktach z rdzenia. Struktury przypisane odpowiednim pikom przedstawione są na ryc. 6

Fig. 5. Composition of sesquiterpanes in selected oils and core extracts. Structures assigned to the respective chromatographic peaks are presented in Fig. 6

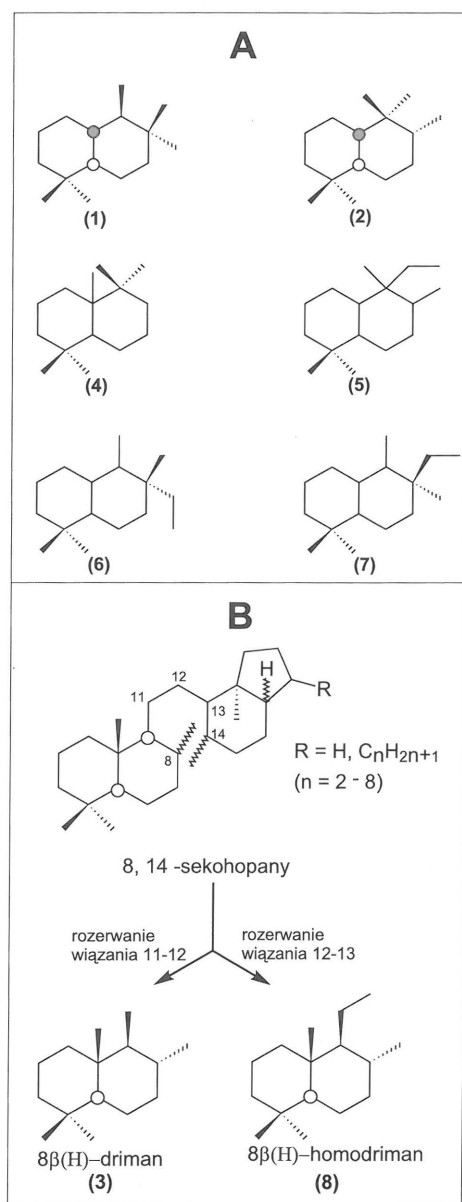
Ropy naftowe z otworów Barnówko–Lubiszyn mają bardzo podobną charakterystykę składu CH, która częściowo odbiega dla ropy naftowej Cychry-2 oraz jest wyraźnie odmienna dla ropy naftowych z pozostałych złóż satelitarnych Namyślin-1, Zielin-2 oraz Różańsko-1, tj. podniesień strukturalnych leżących w pobliżu struktury Barnówko–Lubiszyn, lecz nie mających z nią bezpośredniego kontaktu. Identyczność omawianego diagramu dla ropy naftowych pochodzących z różnych otworów złoża świadczy o zachowanej w nim ciągłości, natomiast jest on odmienny dla ropy naftowych pochodzących z różnych złóż lub ze złoża w którym jest brak (bądź występują duże ograniczenia) poziomej czy pionowej ciągłości. Diagram powyższy badanych płynów złożowych pokazuje zadowalającą korelację ropy naftowych z otworów Barnówko–Lubiszyn oraz jej brak dla ropy ze złóż satelitarnych. Można więc sądzić, że ropy naftowe z obszaru Barnówko–Lubiszyn tworzą jedną grupę płynów złożowych. W obrębie tej grupy obserwuje się jednak

stosunkowo duży rozrzut składu CH, który w największym stopniu przejawia się dla ropy naftowej Mostno-2. Występujące tu różnice mogą być częściowo związane z naturą skał zbiornikowych (skały węglanowe) ograniczających łatwość mieszania się płynów, niecałkowitym napełnieniem ciekłymi CH wszystkich części złoża (podział węglowodórów między fazę gazową i cieklą, segregacja grawitacyjna), jak też różnym stopniem odparowania próbki podczas jej pobierania i analizy. Przedstawione wyniki wskazują na możliwość występowania lateralnej ciągłości złoża obejmującego obszar otworów Barnówko–Lubiszyn oraz jego izolację od pozostałych (niezbyt odległych) otworów zlokalizowanych w obrębie innych struktur zbiornikowych.

Podobny diagram korelacyjny jak dla ropy naftowych, wyznaczono dla frakcji n-heksanowych ekstraktów z rdzeni dolomitu głównego. Otrzymany on został w oparciu o inne składniki węglowodorowe ze względu na utratę składników lotnych podczas preparatyki ekstraktów. Składniki CH wzięte do korelacji zaznaczono na chromatogramie frakcji n-heksanowej ekstraktu z rdzenia Buszewo-7 (ryc. 3 — chromatogram górny). Przedstawiony diagram gwiazdzisty (ryc. 3 — diagram dolny) pokazuje wyraźne podobieństwo składu CH w frakcjach n-heksanowych ekstraktów ze skał Barnówko-1, Mostno-1, -3, Buszewo-2k, -4, -6, -7 i Lubiszyn-3k bis, które jednocześnie wyraźnie odbiegają od składu CH odpowiedniej próbki z dolomitu głównego Namyślin-1. Wskazuje to na genetyczną jednorodność kerogenu zawartego w dolomicie głównym z otworów Barnówko–Lubiszyn.

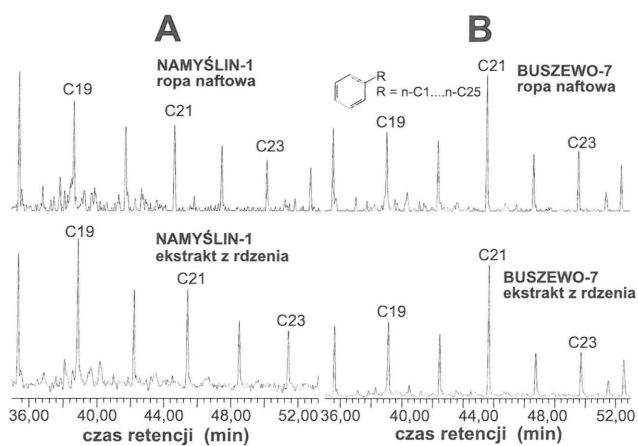
Specyficzne biomarkery są wykorzystywane do potwierdzenia i uwiarygodnienia wniosków wypływających z chromatogramów całych ropy naftowych oraz ekstraktów z rdzeni. Jedną z ważnych grup biomarkerów zawartych w ropach naftowych są struktury polialkilobenzenowe. Zmienność ich składu w badanych płynach złożowych ilustrują chromatogramy masowe m/z 105 na ryc. 4. Stwierdzono, że jest on bardzo podobny w ropach naftowych Zielin-2, Namyślin-1 i Różańsko-1, nieco odmienny kolejno w ropach naftowych Cychry-2 i Mostno-2. W pozostałych ropach naftowych z obszaru Barnówko–Lubiszyn ich skład jest prawie identyczny lecz jednocześnie odbiegający od ropy naftowych spoza tego obszaru (porównaj względne koncentracje składników od 6 do 11). Opierając się na podobieństwie lub różnicach względnych koncentracji składników polialkilobenzenów można wysunąć sugestię, że ropa naftowa Mostno-2 w dużym stopniu jest izolowana od pozostałej części płynów złożowych zalegających w skale zbiornikowej w obszarze Barnówko–Lubiszyn i prawdopodobnie stanowi ich mieszaninę oraz płynów złożowych Cychry-2 i Zielin-2.

Chromatogramy masowe dwucyklicznych seskwiterpenów (m/z 123) wybranych ropy naftowych oraz frakcji n-heksanowych ekstraktów z rdzeni ilustruje ryc. 5, a przypisane odpowiednim pikom struktury seskwiterpenów zamieszczono na ryc. 6 A i B (Peters & Moldovan, 1993). Omawiana grupa związków grupuje badane ropy naftowe w identyczny sposób, jak polialkilobenzeny. Seskwiterpeny ropy naftowych z otworów Namyślin-1, Zielin-2 i Różańsko-1 charakteryzują się bardzo dużą przewagą struktury (1), podczas gdy te z obszaru Barnówko–Lubiszyn mają zwiększoną koncentrację struktur generowanych z 8-14-sekohopanów, tj. drimanu oraz homodrimanu o stabilnej konfiguracji 8β(H) (patrz ryc. 6 B, struktury (3) i (8) — Wang i in., 1990). Zwiększone koncentracje struktur (3) i (8) świadczą o większej zawartości ich prekursorów (struktur hopanowych pochodzenia bakteryjnego) w macierzystym osadzie kerogenu. Dowodzi to, że w środowisku sedymentacyjnym tworzenia się kerogenu pano-



Ryc. 6. Struktury seskwiterpenów przypisane pikom na chromatogramach ropy naftowych oraz ekstraktów z rdzeni — ryc. 5

Fig. 6. Structures of sesquiterpanes assigned to the chromatographic peaks of oils and core extracts — Fig. 5



Ryc. 7. Skład n-alkilobenzenów w ropach naftowych oraz ekstraktach z rdzeni otworów Namyślin-1 (A) oraz Buszewo-7 (B)
 Fig. 7. Composition of n-alkylbenzenes in oils and core extracts of the Namyślin-1 (A) and Buszewo-7 (B) boreholes



Ryc. 8. Skład metylofenantrenów w ekstraktach z rdzeni otworów Namyślin-1 oraz Buszewo-7; 1 — 3-metylofenantren, 2 — 2-metylofenantren, 3 — 9 + 4-metylofenantreny, 4 — 1-metylofenantren (Lichtfouse i in., 1994)
 Fig. 8. Composition of methylphenanthrenes in core extracts of the Namyślin-1 and Buszewo-7 boreholes; 1 — 3-methylphenanthrene, 2 — 2-methylphenanthrene, 3 — 9 + 4-methylphenanthrenes, 4 — 1-methylphenanthrene (Lichtfouse et al., 1994)

wały sprzyjające warunki do zachodzenia procesów biodegradacji, jak np. w płytkowodnym środowisku lagunowym lub ewaporatowym (Noble i in., 1987). Natomiast kerogen skał macierzystych rop naftowych z otworów Namyślin-1, Zielin-2 i Różańsko-1 był akumulowany w warunkach głębokowodnych, niekorzystnych dla zapoczątkowania procesów biodegradacji. Skład seskwiterpenów ropy naftowej Mostno-2 jest również wypadkową takiej samej mieszaniny rop naftowych, jak wynika to ze składu polialkilobenzenów. Omawiana grupa związków koreluje również dobrze ropę naftową ze skałą macierzystą; ich skład w ropie naftowej oraz w węglowodorach z rdzenia danego otworu jest bardzo podobny (porównaj chromatogramy masowe dla otworów Namyślin-1 oraz Buszewo-4 zilustrowane odpowiednio w kolumnach A i C, ryc.5). Wskazuje to na genetyczną jednorodność skały macierzystej w obrębie obszaru Barnówko-Lubiszyn, jak też na genetyczne podobieństwo skał macierzystych, z których są generowane węglowodory zawarte w strukturach pułapkowych Namyślin-1, Zielin-2 i Różańsko-1.

Ropy naftowe i CH ekstraktów z rdzeni dolomitu głównego obszaru Barnówko-Lubiszyn oraz ropa naftowa z otworu Cychry-2 wykazują charakterystyczną, bardzo

wyraźną przewagę relatywnej koncentracji n-pentadecylobenzenu (homologu C_{21} n-alkilobenzenu, ilustracja chromatogramów masowych m/z 92 na ryc. 7). Podobne obserwacje dla rop naftowych pochodzących z otworów dolomitowych zarejestrowali Connon i in. (1986) oraz Williams i in. (1988). Ropy naftowe Namyślin-1, Zielin-2 i Różańsko-1 nie mają podwyższonej koncentracji n-pentadecylobenzenu w stosunku do zawartości sąsiednich homologów (patrz chromatogram masowy m/z 92 dla ropy naftowej Namyślin-1 na ryc. 7). Uważa się, że nie ma prekursora biologicznego powyższej struktury. Williams i in. (1988) wykazali, że jest to produkt przemian geochemicznych. Powstaje on w zamkniętym systemie w reakcji benzenu z odpowiednim pierwszorzędowym alkoholem w podwyższonej temperaturze i w kontakcie z kerogenem. Należy przypuszczać, że jest on syngenetycznym składnikiem tworzącym się podczas termalnego generowania węglowodórów ciekłych z obecnych w kerogenie składników CH, tj. kwasu oleanowego ($n-C_{16}$) oraz benzenu (poprzez termalną dekarboksylację kwasu oleanowego a następnie rodnikową reakcję z benzenem). Kierunek takich przemian mógł być napędzany energią cieplną pochodzącą z działalności wulkanicznej. Mogłoby to wskazywać, że płyny złożowe w obszarze Barnówko-Lubiszyn oraz Cychry stanowią bardziej dojrzałe ropy. Wyznaczone wartości indeksu metylofenantrenowego (MPII, jego wartość koreluje z refleksyjnością wityrynytu i charakteryzuje stopień dojrzałości kerogenu) CH wyekstrahowanych z badanych rdzeni wynoszą 0,64 dla kerogenu zawartego w rdzeniu Namyślin-1, około 1,01–1,06 dla kerogenu zawartego w rdzeniach Mostno-4, Buszewo-2k, -4 i Lubiszyn-3k bis. Dla kerogenu zawartego w rdzeniach Barnówko-1 i Mostno-1 oraz w rdzeniach Buszewo-6 i -7 są jeszcze wyższe i wynoszą odpowiednio 1,30 oraz 1,20. Dlatego należy oczekiwać, że również ciśnienie bąblowania w czterech ostatnio wymienionych otworach, będzie podwyższone w porównaniu do pozostałych otworów. Wskazuje to, że w rejonie omawianego złoża występuje (bądź występowała) niejednorodność w dopływie energii cieplnej do „kuchni” generującej CH. Główny strumień dopływu energii geotermalnej do złoża Barnówko-Lubiszyn jest zatem skierowany z zachodu oraz w mniejszym natężeniu z północy. Stopień dojrzałości CH zawartych w zachodniej części elementów Barnówko i Mostno odpowiada fazie gazu mokrego. W kierunku południowym elementu Buszewo oraz w kierunku elementu Lubiszyn przybiera on wartości odpowiadające końcowemu przedziałowi okna ropnego.

Pomimo różnic w stopniu dojrzałości płynów złożowych, charakter profili chromatogramów masowych metylofenantrenów (m/z 192) dla CH z rdzeni otworów Barnówko-Lubiszyn jest podobny (ryc. 8, ilustracja dla CH z rdzenia Buszewo-7). Charakteryzują się one dużą przewagą koncentracji 2-metylofenantrenu. Profil metylofenantrenów z rdzenia otworu Namyślin-1 (spoza obszaru złoża Barnówko-Lubiszyn) jest odmienny (ryc. 8). Występuje w nim znacząca dominacja sumy koncentracji 9- i 4-metylofenantrenów. Różnica ta potwierdza odmienność genetyczną kerogenu macierzystego CH obszaru Barnówko-Lubiszyn oraz struktury akumulacyjnej Namyślin-1.

Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań geochemicznych w istotnym zakresie uzupełniają wiedzę o charakterystyce geolo-

gicznej i geofizycznej złoża Barnówko–Lubiszyn oraz sąsiednich podniesień strukturalnych: Cychry, Namyślin, Zielin i Różańsko. Badania te wykazały iż węglowodory występujące w dolomicie głównym w rejonie Barnówko–Lubiszyn są syngenetyczne, a potencjał generacyjny wykazuje zarówno facja barierowa jak i lagunowa. Bazując na składzie CH całych rop naftowych i frakcji n-heksanowych ekstraktów z rdzeni oraz specyficznych biomarkerów (polialkilobenzenów, seskwiterpenów, n-alkilobenzenów i metylofenantrenów) można stwierdzić, że skałą zbiornikową oraz macierzystą wszystkich badanych rop naftowych pochodzących z otworów Barnówko–Lubiszyn, jak też otworu Namyślin-1, jest ten sam horyzont dolomitu głównego. Występująca dobra korelacja składu CH płynów złożowych oraz ekstraktów z rdzeni pochodzących z otworów Barnówko–Lubiszyn wskazuje na genetyczne podobieństwo ich skał macierzystych. Otrzymane empiryczne wyniki analiz geochemicznych wybranych grup biomarkerów prowadzą do spójnych wniosków. Dowodzą one przekonująco o występowaniu ciągłości w badanym złożu zalegającym w strukturze Barnówko–Lubiszyn, z wykluczeniem jednak otoczenia otworu Mostno-2. Skład CH płynów z otworu Mostno-2, szczególnie zawartych w nich specyficznych biomarkerów, odbiega od składu tych grup związków w płynach złożowych pozostałych otworów, co jest przesłanką do stwierdzenia występowania ograniczeń w bocznej ich migracji. Barię taką mogą być uskoki, facja o niskiej przepuszczalności CH z powodu wtórnej cementacji porowatej skały zbiornikowej, jak też wysycenia porów skały zbiornikowej węglowodarami ciężkimi takimi jak ozokeryt, który w badanych ropach naftowych jest zawarty w znaczącej ilości. Jego segregacja prowadząca do sedymentacji jest szczególnie efektywna w otoczeniu płynów złożowych lekkich o dużym wskaźniku gazowym. W przypadku stagnacyjnej kolumny ropy naftowej pole grawitacyjne prowadzi do względnego wzrostu koncentracji składników cięższych u podstawy kolumny. W konsekwencji wskaźnik WG w takiej kolumnie wzrasta w kierunku do góry. Kolumna ropy naftowej w strukturze Barnówko–Lubiszyn ma charakter stagnacyjny z uwagi na małą przepuszczalność CH przez strukturę porów węglanowej matriksy skały zbiornikowej. Dlatego występowanie rop naftowych lekkich i ciężkich w tym zespole struktur zbiornikowych wiąże się z różną dojrzałością płynów złożowych w poszczególnych elementach złoża oraz ich segregacją grawitacyjną. Segregacja taka jest szczególnie wyraźna w ropach o dużej wartości WG. Wiadomo z literatury, że w parafinowych ropach dochodzi do wytrącania wysokocząsteczkowych węglowodorów (ozokerytu) powodujących niedrożność porów oraz rurociągów przesyłowych (Tuttle, 1983; Carnahan, 1989). Tak więc składniki ciężkie, wypełniające pory skały zbiornikowej mają wpływ na wielkość wydobycia i przemieszczanie się CH.

Gradient dojrzałości oraz gęstości API płynów złożowych odzwierciedla kierunek napełniania złoża. Punkt napełniania łączy się z największą dojrzałością ropy naftowej, najwyższymi wartościami WG oraz gęstościami API i jest on zlokalizowany w zachodniej części struktury w elemencie Barnówko–Mostno. Kierunek zmian dojrzałości oraz WG jest rozpatrywany z pozycji „kuchni” napędzającej generowanie CH. Boczne różnice parametrów dojrzałości sugerują, że główny kierunek napełniania złoża jest z zachodu i północnego zachodu na wschód.

Sąsiednie struktury zbiornikowe Namyślin, Zielin i Różańsko zawierają płyny złożowe pochodzące z odmiennej genetycznie substancji organicznej niż występujące w zespole

struktur Barnówko–Lubiszyn (prawdopodobnie z osadu głębokomorskiego). Dlatego skład płynów złożowych w każdym z powyższych satelitarnych zbiorników jest nieco odmienny.

Przedstawiona metoda korelacji płynów złożowych może być z powodzeniem stosowana do określenia mieszania się rop naftowych napływających z różnych kierunków (przykład ropy naftowej z otworu Mostno-2), bądź z różnych facji macierzystych. Jest ona użyteczna dla inżynierii złożowej, przy rozwiązywaniu problemów związanych z poszukiwaniami i produkcją.

L i t e r a t u r a

- CARNAHAN N.F. 1989 — *J. Petrol. Technol.*, 41: 1024–1025.
 CONNON J., BOUROULLEC J., DESSERT D. & ALBRECHT P. 1986 — *Org. Geochem.*, 10: 29–50.
 CLARK J.P. & PHILP R.P. 1989 — *Alberta Bull. Canad. Petrol. Geol.*, 37: 401–416.
 CZECHOWSKI F. & PIELA J. 1997 — *Nafta–Gaz*, 53: 299–308.
 DEPOWSKA A. & DROP K. 1997 — [W:] *Mat. konfer. Zespołowa analiza geologiczna źródłem postępu w poszukiwaniach naftowych*. Warszawa 29.04.1997: 90–92.
 ENGLAND W.A. 1990 — *Org. Geochem.*, 16: 419–426.
 ENGLAND W.A., MACKENZIE A.S., MANN D.M. & QUIGLEY T.M. 1987 — *J. Geol. Soc.*, London, 144: 327–347.
 ENGLAND W.A. & MACKENZIE A.S. 1989 — *Geol. Rundsch.*, 78: 291–303.
 GÓRSKI M. & TRELA M. 1997 — *Prz. Geol.*, 45: 685–692.
 TEN HAVEN H.L., LAFARGUE E. & KOTARBA M. 1993 — *Org. Geochem.*, 20: 935–959.
 KAUFMAN R.L., AHMED A.S. & HEMPKINS W.B. 1987 — [In:] *Proc. of the Sixteenth Annual Convention of the Indonesian Petrol. Assoc.*: 247–268, Indonesian Petrol. Assoc., Jakarta.
 KAUFMAN R.L., AHMED A.S. & ELSINGER R.L. 1990 — *GCS-SEPM Foundation 9th Annual Research Conf. Proc.*: 263–282. GCS-SEPM Foundation, Austin.
 LARTER S.R., BJORLYKKE K.O., KARLSON D.A., NEDKVITNE T., EGLINTON T., JOHANSEN P.E., LEYTHAEUSER D., MASON P.C., MITCHELL A.W. & NEWCOMBE G.A. 1990 — [In:] *North Sea Oil and Gas Reservoirs*, 2: 319–330. Graham & Trotman, London.
 LEYTHAEUSER D. & RUCKHEIM J. 1989 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2119–2123.
 LICHTFOUSE E., ALBRECHT P., BEHAR F. & MAYES J.M. 1994 — *Ibidem*, 58: 209–221.
 MAMCZUR S., RADECKI S. & WOJTKOWIAK Z. 1997a — [W:] *Mat. konfer. Zespołowa analiza geologiczna źródłem postępu w poszukiwaniach naftowych*. Warszawa 29.04.1997: 74–88.
 MAMCZUR S., RADECKI S. & WOJTKOWIAK Z. 1997b — *Prz. Geol.*, 45: 582–588.
 NOBLE R.A., ALEXANDER R. & KAGI R.I. 1987 — *Org. Geochem.*, 11: 151–156.
 PETERS K.E. & MOLDOVAN J.M. — *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, New Jersey, 1993.
 PIKULSKI L. 1996 — *Nafta–Gaz*, 52: 325–335.
 PIKULSKI L. & PROTAS A. 1997 — [W:] *Mat. konfer. Zespołowa analiza geologiczna źródłem postępu w poszukiwaniach naftowych*. Warszawa 29.04.1997: 94–107.
 ROSS L.M. & AMES R.L. 1988 — *Oil & Gas J.*, Sept.: 72–76.
 SLENTZ L.W. 1981 — Presented at the Middle East Oil Technical Conf. of the SPE, Manama, Bahrain, SPE 9582.
 TISSOT B.P. & WELTE D.H. — *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin 1984.
 TUTTLE R.M. 1983 — *J. Petrol. Technol.*, 35: 1192–1196.
 WANG T.G., SIMONEIT B.R.T., PHILP R.P. & YU C.-P. 1990 — *Energy and Fuels*, 4: 177–183.
 WILLIAMS J.A., DOLCARTER D.L., TORKELSON B.E. & WINTERS J.C. 1988 — *Org. Geochem.*, 13: 47–59.