

BARBARA GONDEK, ZOFIA POMYKAŁA

Instytut Geologiczny

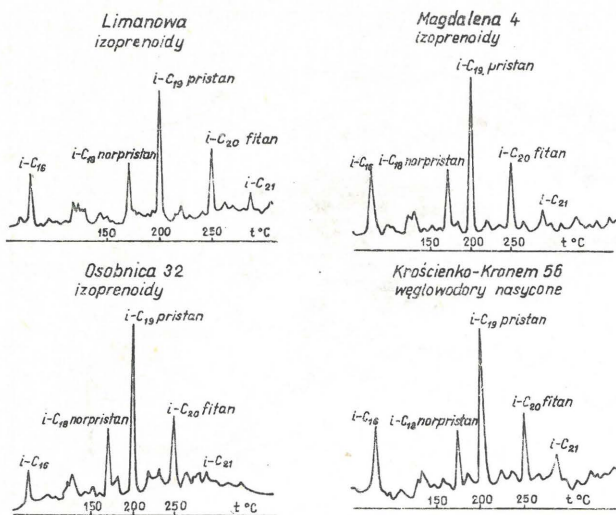
KARPACKIE ROPY NAFTOWE W ŚWIETLE BADAŃ N-ALKANÓW I WĘGLOWODORÓW IZOPRENOIDOWYCH

UKD 553.982.08:547.313+549.91:543.272.71(438—13Karpaty)

W ostatnim dziesięcioleciu równoległe z geochemiczną analizą rop naftowych, występujących na Niżu Polskim, prowadzono w Instytucie Geologicznym (w celach porównawczych) badania rop naftowych z fliszowego obszaru Karpat. Te pozaplanowe badania objęły z konieczności niewielką liczbę próbek, uzyskanych bądź w toku wiercenia otworów na zlecenie instytutu, bądź też dzięki uprzejmości pracowników górnictwa naftowego.

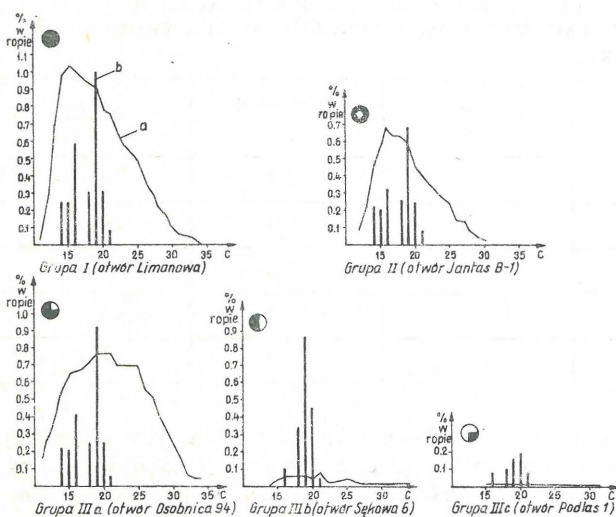
Ogółem przebadano 45 próbek rop naftowych i jej makroobjawów pochodzących z otworów usytuowanych praktycznie na całym obszarze fliszowym Karpat. Główną uwagę skupiono na analizie węglowodorów, ze szczególnym uwzględnieniem dwóch, specjalnie ważnych dla interpretacji geochemicznej grup, tj. n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych.

Wprawdzie wnioski wynikające z uzyskanych wyników



Ryc. 1. Chromatogramy z analizy rop karpaccich na zawartość węglowodorów izoprenoidowych.

Fig. 1. Chromatographs showing content of isoprenoid hydrocarbons in Carpathian oils.



Ryc. 3. Ilość i skład n-alkanów oraz izoprenoidów w wydzielonych grupach rop karpaccich.

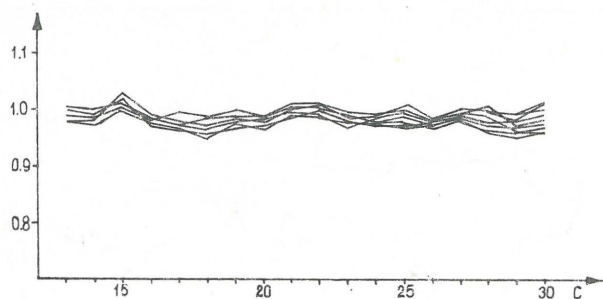
— a n-alkany, — b izoprenoidy.

Fig. 3. Amount and composition of n-alkanes and isoprenoids in separated groups of Carpathian oils.

— a alkanes, — b isoprenoids.

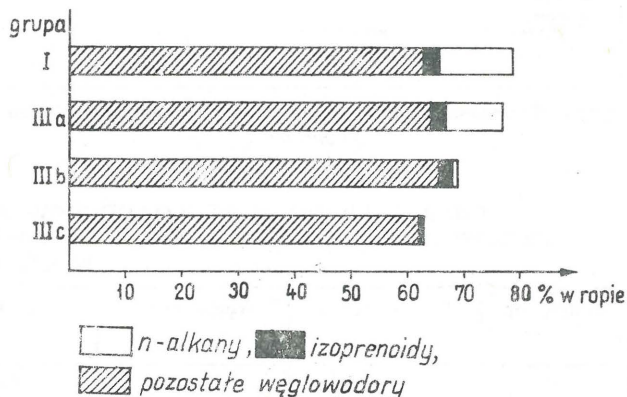
nie zawsze pokrywają się z przedstawianymi w literaturze (1, 4), wydają się jednak na tyle udokumentowane pod względem geochemicznym, by można było ustosunkować się na ich podstawie do tak istotnego zagadnienia, jak geneza rop karpaccich, a także podjąć próbę wyjaśnienia przyczyn wykazywanego w analizach technologicznych zróżnicowania fizycznych i chemicznych własności tych rop.

Problem genezy rop karpaccich został rozpatrzony na podstawie dwóch wskaźników geochemicznych — dystrybucji węglowodorów izoprenoidowych (przede wszystkim ilościowy stosunek fitanu do pristanu) oraz zależności między parzysto- i nieparzystowęglowymi n-alkanami, tzw. OEP (Odd-Even-Predominance). Przydatność obu tych



Ryc. 2. Wskaźnik OEP obliczony dla n-alkanów rop karpaccich, nie wykazujących wtórnych zmian.

Fig. 2. OEP index calculated for n-alkanes in Carpathian oils not displaying any secondary changes.



Ryc. 4. Zmiany zachodzące w składzie węglowodorów pod wpływem procesów biodegradacji.

Fig. 4. Changes in composition of hydrocarbons in result of biodegradation processes.

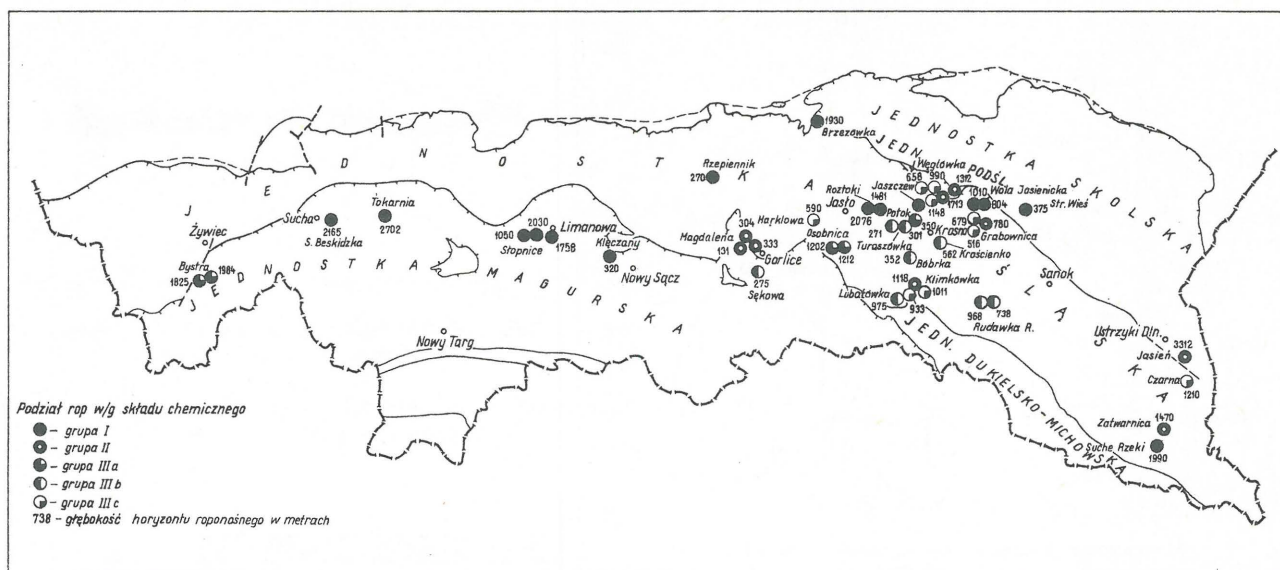
wskaźników, a szczególnie pierwszego z nich, była wielokrotnie szeroko dyskutowana w literaturze, uzyskując ogólnie pozytywną ocenę.

Przy omawianiu drugiego z podjętych zagadnień, tj. dużego zróżnicowania składu chemicznego rop karpaccich, uwzględniono kilka możliwych przyczyn tego zjawiska, jak: pochodzenie z różnych skał macierzystych, różne warunki termiczne generowania rop, zmiany zachodzące w wyniku różnych mechanizmów migracji oraz zmiany spowodowane destrukcją złóż i ich biologiczną degradacją.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Ilość węglowodorów w ropach oraz zawartość węglowodorów nasyconych i aromatycznych oznaczono metodą chromatografii kolumnowej, ilość i skład n-alkanów i izoprenoidów metodą chromatografii gazowo-cieczowej. Szczegółowa metodyka analityczna jest podana w opracowaniach archiwalnych Instytutu Geologicznego.

Badania węglowodorów izoprenoidowych i n-alkanów wykazały jednoznacznie, że wszystkie analizowaneropy naftowe zawierające więcej niż 1% n-alkanów pochodzą z tej samej skały macierzystej. Skład występujących w nich węglowodorów izoprenoidowych jest identyczny (ryc. 1), przy czym ilościowy stosunek fitanu do pristanu jest stały i wynosi 0,3–0,4. Porównanie wskaźników OEP tych rop również wykazało zgodność, świadczącą o ich wspólnej genezie (ryc. 2).



Ryc. 5. Występowanie rop o różnym składzie chemicznym we fliszu karpackim.

Fig. 5. Distribution of oils differing in chemical composition in the Carpathian Flysch.

Tabela I

CHARAKTERYSTYKA WĘGLOWODORÓW W WYDZIELONYCH GRUPACH ROP KARPACKICH
(PRZEDSTAWIONE DANE SĄ ŚREDNIMI ARYTMETYCZNYMI WYNIKÓW UZYSKANYCH DLA PRÓBEK
W KAŻDEJ GRUPIE)

Grupa rop	Liczba próbek	Węglowodory %	n-alkany %	C _{max}	Izoprenoidy %	$\frac{i-C_{20}}{i-C_{19}}$
I	15	79	13,1	C ₁₆	2,7	0,3-0,4
II	9	72	6,7	C ₁₆	2,0	0,4
IIIa	5	77	9,6	C ₁₈	2,2	0,3
IIIb	8	69	0,4	C ₂₁	1,9	0,5
IIIc	9	63	0,3	C ₂₁	0,5	1,6

Dystrybucja izoprenoidów w pozostałych, ubogich w n-alkany ropach była dość zróżnicowana. Zaznaczał się w niej wyraźny wzrost zawartości składników o większych drobinach, co powodowało np. zwiększanie się ilości fitanu w stosunku do pristanu i tym samym zwiększanie się wskaźnika $i-C_{20}/i-C_{19}$ od 0,5 do 2,3. Jak już wspomniano, cechą charakterystyczną tych próbek była bardzo mała zawartość, a często jedynie śladowe ilości n-alkanów. Ta zależność między zanikaniem n-alkanów a zmianami w dystrybucji izoprenoidów na korzyść związków o większych drobinach pozwala na wysnucie przypuszczenia, że zmiany te są wynikiem biologicznej degradacji rop naftowych. W pierwszym etapie tego procesu następuje bowiem rozkład przez bakterie n-alkanów, obejmujący kolejno drobinę o coraz dłuższych łańcuchach. W drugim etapie, po odbudowie wszystkich węglowodorów o prostych łańcuchach, rozpoczyna się destrukcja izoprenoidów, początkowo również od mniejszych drobin. W końcowym etapie biodegradacji alkanów, ropy nie zawierają już ani n-alkanów, ani izoprenoidów i zaczyna się destrukcja innych izo-alkanów.

W zbadanych ropach karpackich zaobserwowano wszystkie przedstawione etapy biodegradacji. W niektórych próbkach wystąpiło obniżenie zawartości n-alkanów, z wyraźnym zmniejszeniem się ilości węglowodorów o krótszych łańcuchach i przesunięciu maksimum krzywej dystrybucji w stronę składników o większych drobinach (ryc. 3, tab. I). Natomiast zarówno ilość, jak dystrybucja izoprenoidów nie uległy zmianie i pozostały takie same jak

w typowych dla fliszu karpackiego, bogatych w n-alkany ropach o wspólnej genezie. Wskazuje to, że również ropy, które uległy częściowej degradacji, należą do tej samej grupy genetycznej.

W dość licznej grupie rop nasilające się procesy biodegradacji spowodowały niemal całkowity zanik n-alkanów i postępujące zmiany w dystrybucji izoprenoidów (ryc. 3, tab. I). W innej grupie rop stwierdzono, że zarówno n-alkany, jak i izoprenoidy występują jedynie w śladach.

Ponieważ proces degradacji biochemicznej jest – jak wspomniano – procesem ciągłym, objęte nim ropy naftowe ulegają stopniowym zmianom, dlatego też podany w tab. I podział na trzy podgrupy (IIIa, IIIb, IIIc) przyjęto dla ułatwienia interpretacji uzyskanego materiału analitycznego. Podział ten nie sugeruje więc istnienia między nimi ścisłego rozgraniczenia, a ilościowa charakterystyka składu zawartych w nich węglowodorów zmienia się bardzo płynnie. Zaobserwowana ciągłość procesów biodegradacji badanych rop karpackich pozwala wnioskować, że również i te ropy, które uległy znacznej destrukcji, należą do tej samej grupy genetycznej co pozostałe ropy karpackie.

Podobny wniosek można wysunąć z danych przytoczonych w tab. I, a dotyczących ilościowych zmian zawartości różnych składników węglowodorów w wydzielonych grupach rop. Z zestawienia graficznego (ryc. 4) widać, że zmniejszanie się ogólnej ilości węglowodorów ma wyraźny związek ze zmianami zachodzącymi w zawartości n-alkanów i izoprenoidów. Ilość węglowodorów

FORMACJA GEOLOGICZNA	POZIOMY LITOSTRATYGRAFICZNE																												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
OLIGOCEN	środkowe w-wy krośnieńskie	16-1	16-1	16-1	16-1																								
	dolne — " — " —																												
	warstwy przegięsione																												
	serie menilitowe																												
EOCEN	warstwy kłęzońskie																												
	łupki psre i w-wy hieroglif.																												
	I p-c ciężkowicki																												
	II p-c — " —																												
KREDA górną	warstwy inoceramowe																												
	warstwy górną																												
	warstwy dolne																												
	warstwy górną																												
KREDA dolną	warstwy igockie																												
	w-wy wierzonskie i węglow.																												
JURA	wapień szare																												

Ryc. 6. Zróżnicowanie składu chemicznego rop karpaccich w różnych poziomach litostratigraficznych. Objasnienia jak przy ryc. 5.

Fig. 6. Differentiation in chemical composition of Carpathian oils coming from individual lithostratigraphic horizons. Explanations as given in Fig. 5.

po odliczeniu n-alkanów i izoprenoidów jest w grupach IIIa, IIIb i I identyczna (w granicach błędu analitycznego) i zmniejsza się nieco dopiero w grupie IIIc, w której po całkowitym zniszczeniu n-alkanów i izoprenoidów zaczyna się degradacja kolejnych izo-alkanów. Przedstawiona zbieżność składu węglowodorów jest tak duża, że może stanowić istotną wskazówkę wspólnego pochodzenia wszystkich zbadanych rop.

Drugim czynnikiem powodującym zróżnicowanie składu chemicznego karpaccich rop naftowych są, jak to można wnosić z analizy węglowodorów, zmiany uwarunkowane własnościami złóż, np. wtórne powstawanie w zakumulowanej ropie substancji żywiczno-asfaltenowych. Takim procesem można wyjaśnić zmniejszanie się w niektórych ropach ilości n-alkanów i izoprenoidów, przy jednoczesnym zachowaniu ich pierwotnej dystrybucji (tab. I, ryc. 3). Wzrost ilości żywicy i asfaltenów zmienia bowiem ilościowe proporcje między składnikami ropy i zmniejsza relatywny udział badanych grup węglowodorów, nie ma jednak wpływu na skład tych ostatnich.

Podsumowując przedstawione uwagi, można przeanalizować ropy naftowe — występujące na obszarze fliszu karpacciego — podzielić na trzy, różniące się od siebie składem, grupy. Grupa I obejmuje ropy naftowe o składzie nie zmienionym przez czynniki wtórne. W skład grupy II wchodzi ropy naftowe, które uległy zmianom chemicznym w złożu. Charakteryzują się one mniejszą w stosunku do grupy I zawartością n-alkanów i izoprenoidów, przy nie zmienionej dystrybucji tych węglowodorów.

W grupie III, zawierającej ropy naftowe o składzie zmienionym przez działanie bakterii, wyróżniono trzy podgrupy, odpowiadające różnemu zaawansowaniu procesów biodegradacji (grupa IIIa odpowiada etapowi początkowemu, zaznaczającemu się zmniejszeniem ogólnej ilości n-alkanów, głównie o krótszych łańcuchach; grupa IIIb odpowiada etapowi drugiemu, w którym nastąpiła niemal pełna destrukcja n-alkanów i zostały zapoczątkowane zmiany składu izoprenoidów, przede wszystkim w obrębie i-C₁₄—i-C₁₆; grupa IIIc obejmuje ropy o silnie zaawansowanych zmianach spowodowanych biodegradacją, a przejawiających się dalszym rozkładem izoprenoidów, aż do ich całkowitej destrukcji).

INTERPRETACJA WYNIKÓW

Głównym wnioskiem wynikającym z przeprowadzonych badań jest stwierdzenie wspólnej genezy wszystkich przeanalizowanych rop naftowych z obszaru karpacciego, niezależnie od znacznych często różnic w ich składzie chemicznym, będących wynikiem wtórnych zmian zachodzących w niektórych złożach. Przyjęcie założenia, że ropy karpaccie powstały w jednej skale macierzystej nasuwa pytanie, które serie w obrębie badanego obszaru mogą być za tę skałę uznane.

Omawiane ropy są rozmieszczone dość równomiernie na całym obszarze fliszu karpacciego (ryc. 5). Znalaziono je w wielu ogniwach stratygraficznych, od jury do oligocenu: zaznacza się też duża rozpiętość głębokości zalegania ich złóż, od 3312 m w Jasieniu IG 1 do 131 m w kopalni Magdalena 4. Wszystkie wymienione cechy sugerują rozległość przestrzenną skały macierzystej i jej dużą jednorodność chemiczną, przy jednoczesnej znacznej miąższości. Wymaganiom tym odpowiadają w dużym stopniu bogate w substancję organiczną serie fliszowe. Jednak prowadzone w latach 1979—1980 badania wybranych próbek osadów fliszu karpacciego pochodzących z warstw krośnieńskich, jasielskich, tylawskich, łęckich, a także z łupków menilitowych i inoceramowych doprowadziły do stwierdzenia, że żadne z tych utworów nie mogą być uznane za skały macierzyste analizowanych rop karpaccich (2). Nasuwa się wobec tego wniosek, że skały macierzyste tych rop należy szukać wśród starszych ogniw, zalegających w podłożu fliszu karpacciego.

Szczegółowa analiza ilości i składu n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych dostarczyła również przesłanek wskazujących na przyczyny dużego zróżnicowania chemicznego rop karpaccich. Jedną z tych przyczyn były zmiany chemiczne zachodzące w złożu, powodujące wzrost w ropach zawartości substancji żywiczno-asfaltenowych i proporcjonalny spadek udziału badanych grup alkanów. Drugim czynnikiem, powodującym bardzo duże zmiany w składzie rop naftowych, jest degradacja rop zachodząca pod wpływem bakterii, która w ostatecznym efekcie prowadzi do całkowitego zniszczenia w ropie zarówno n-alkanów, jak i izoprenoidów.

Tabela II.

ZALEŻNOŚĆ MIĘDZY STOPNIEM DEGRADACJI ROP A GŁĘBOKOŚCIĄ POZIOMÓW WYDOBYWCZYCH
W POSZCZEGÓLNYCH ZŁOŻACH

Kopalnia	Głębokość m	n- %	n-C _{max}	i- %	i-C _{max}	$\frac{i-C_{20}}{i-C_{19}}$	Grupa
Grabownica 112	516	śl.	n.w.	śl.	n.w.	n.w.	IIIc
Wanda 80	679	0,6	n.w.	0,6	C ₂₀	1,5	IIIc
Grabownica 48	780	9,4	C ₁₆	2,6	C ₁₉	0,4	I
Klimkówka Iza 24	933	śl.	C ₂₁	śl.	C ₂₀	n.w.	IIIc
Klimkówka	1035	śl.	C ₂₁	śl.	C ₂₀	n.w.	IIIc
Klimkówka Iza 25	1118	8,6	C ₁₆	2,1	C ₁₉	0,3	II
Węglówka 191	671	śl.	C ₂₁	śl.	C ₂₀	n.w.	IIIc
Węglówka 178	990	śl.	C ₁₉	śl.	C ₂₀	n.w.	IIIc
Węglówka 285	1148	śl.	n.w.	0,9	C ₂₀	1,4	IIIc
Węglówka 308	1312	3,4	C ₁₉	1,6	C ₁₉	0,4	II

Wśród zbadanych rop karpaccich wydzielono ropy, których skład nie uległ wtórnym zmianom (grupa I), ropy pochodzące ze złóż, w których nastąpiła destrukcja chemiczna (grupa II) oraz ropy, które uległy procesom biodegradacji o różnym nasileniu (grupy IIIa, IIIb i IIIc). Przestrzenne rozmieszczenie wydzielonych grup wskazuje pewną rejonizację występujących na obszarze fliszowym czynników destrukcyjnych (ryc. 5 i 6).

W jednostce magurskiej jedynie na krańcach – zachodnim (Bystra IG 1) i wschodnim (złoża Magdalena i Sękowa) zaznaczają się procesy destrukcyjne. Pozostałe zbadane złoża, niezależnie od głębokości ich zalegania, zawierają ropę naftową grupy I, bez śladów wtórnych zmian. Podobne zjawisko występuje w jednostce podśląskiej, gdzie znaczną degradację ropy naftowej stwierdzono na samej granicy z jednostką śląską, w złożu Węglówka. Największe zróżnicowania wywołane zarówno biodegradacją, jak i chemiczną destrukcją złóż, występują w jednostce śląskiej. Szczególnie dokładnie można to prześledzić w jej środkowej części, w której przeanalizowano stosunkowo dużą liczbę próbek. Niemal wszystkie ropy noszą tu znamiona mniej lub bardziej zaawansowanego procesu destrukcyjnego.

W kilku przypadkach udało się przeprowadzić analizy rop naftowych z kilku kopalń, usytuowanych na jednym złożu. Uzyskane wyniki ukazały całą złożoność badanych problemów. W niektórych złożach ropy naftowe pochodzące z różnych kopalń wykazywały całkowite podobieństwo składu węglowodorów, mimo że poziomy wydobywcze czasami znacznie się między sobą różniły, np. złoża Wola Jasienicka (grupa I, gł. 1620 m i 804), złożo Osobnica (grupa IIIa, gł. 1218 m i 1202 m), złożo Turaszówka (grupa IIIb, gł. 301 m i 279 m), złożo Magdalena (grupa II, gł. 333 m, 304 m i 131 m). W innych natomiast złożach ropy pochodzące z różnych kopalń wykazywały czasem znaczne różnice w nasileniu procesów degradujących, jak to stwierdzono np. na złożach Węglówka, Klimkówka i Grabownica (tab. II). We wszystkich tych przypadkach o stopniu degradacji wyraźnie decydowała głębokość – im była ona mniejsza, tym silniej występowały procesy biodegradacji węglowodorów.

Jak widać z tab. II, w żadnym z trzech złóż nie wykryto pośrednich etapów biodegradacji rop (grupy IIIa i IIIb). Stało się tak – być może – wskutek zbyt małej liczby przeanalizowanych próbek. Należy przypuszczać, że szerzej zakrojone badania wykazą przyczynę tego zjawiska. Wyjaśnienie tego problemu ma tym większe znaczenie, że proces biodegradacji rop karpaccich powinien być, jak się wydaje, brany pod uwagę przy planowaniu prac po-

szukiwawczych zarówno w rejonach już eksploatowanych, jak i perspektywicznych (3).

W związku z różnicą poglądów na genezę karpaccich rop naftowych wydaje się słuszne kontynuowanie badań tych rop pod kątem geochemii naftowej i przy zastosowaniu właściwych jej metod (5). Przy obecnej technice analitycznej badania te nie nastęrczyłyby specjalnych trudności i można by je wykonać w stosunkowo krótkim czasie.

Równolegle z geochemiczną analizą rop należałoby rozpocząć geochemiczne badania utworów fliszowych pochodzących z dużych głębokości oraz różnowiekowych utworów podłoża fliszu. Badania te mają podstawowe znaczenie przy ustalaniu pochodzenia karpacciego rop naftowych, co uchodziło dotychczas uwadze geochemików, zajmujących się problematyką fliszu karpacciego.

L I T E R A T U R A

- G ł o g o c z o w s k i J. J., K a r p i ń s k i H., L e n k T., M i t u r a F., O l e w i c z Z. R. – Podstawowe kryteria oceny perspektyw ropo- i gazonośności w Polsce. 1978.
- G o n d e k B., P o m y k a ł a Z. – Geochemiczne badania substancji organicznej z osadów jednostki magurskiej i warstw krośnieńskich. Arch. IG 1980.
- K a r n k o w s k i P. – Poszukiwania gazu ziemnego i ropy naftowej w Polsce, ze szczególnym uwzględnieniem Karpat i ich Przedgórze. Materiały XCV Sesji Naukowej Instytutu Geologicznego, 19–21 maja 1980 r. Kraków.
- M a r z e c A., K o z i k o w s k i H. – Nowa metoda geochemicznej korelacji rop naftowych dla geologicznego określenia optymalnych stref poszukiwań w Karpatach i na ich Przedgórzu. Nafta 1971 nr 4–6.
- T i s s o t B. P., W e l t e D. H. – Petroleum formation and occurrence. 1978.
- S c a l a n R. S., S m i t h J. E. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. Geochim. Gosmoschim. Acta 1970 no. 34.

S U M M A R Y

The analysis of saturated hydrocarbons in 45 samples of oils from accumulations and macrotraces in various lithostratigraphic horizons throughout the area of the Carpathian Flysch showed common origin of these oils. The studies failed to identify parent rocks of the oils but, nevertheless, it may be stated that they should be looked for among rocks forming the basement of the Carpathian

Flysch. A high differentiation in chemical composition of Carpathian oils is most probably related to chemical changes proceeding in the deposits as well as to oil degradation by bacteria.

The studies showed regional differentiation in composition of oils. The oils do not display any effects of secondary alterations in some areas and fairly high advancement of biodegradation processes in other areas, especially those of the Silesian and Subsilesian units.

РЕЗЮМЕ

Анализ насыщенных углеводородов проведенный в 45 образцах нефтей и макропроявлений отобранных на территории Карпатского флиша из разных литостра-

тиграфических горизонтов, указывает на их общий генезис. В проведенных до сих пор исследованиях не была определена материнская порода этих нефтей, но кажется что эту породу следует искать среди старших звен, залегающих в основании Карпатского флиша.

Большая разность химического состава Карпатских нефтей вызвана вероятно химическими преобразованиями в месторождениях, а также деградацией нефтей, происходящей под влиянием бактерий. Исследованиями была доказана региональная разность состава нефтей. В некоторых районах нефти не подвергались вторичным преобразованиям, в других районах, а особенно в силезской и подсилезской единицах, наблюдается большая разность в интенсивности процессов биodeградации.