

IŁOŚCIOWE I JAKOŚCIOWE OZNACZANIE WĘGLOWODORÓW N-PARAFINOWYCH W ŚLADOWYCH BITUMINACH

UKD 550.84:543.061/.062:550.42:547.912:547.2:553.982

Od lat obserwuje się coraz większe zainteresowanie metodami chemicznymi w poszukiwaniach ropy naftowej i gazu. Badania te pozwalają poznać budowę różnych form substancji organicznej występujących w skałach, umożliwiając znacznie precyzyjniejsze niż dotychczas określanie najbardziej perspektywicznych obszarów poszukiwań.

Jedną z najnowszych metod badawczych geochemii naftowej polega na poznaniu ilości i składu węglowodorów n-parafinowych, występujących w śladowych ilościach w skałach. Znaczenie tych związków polega przede wszystkim na tym, że stopień zmetamorfizowania ropy naftowych i rozproszonych bituminów, a także rodzaj wyjściowej substancji macierzystej odbijają się bezpośrednio na ich ilości i składzie. Olbrzymi rozwój prac w tej dziedzinie w największych ośrodkach geochemicznych Francji, USA, ZSRR uwarunkowany postępem metod analitycznych (głównie chromatografii gazowocieczowej) spowodowany został właśnie przez możliwość uzyskiwania konkretnych odpowiedzi na wiele ważnych problemów geochemicznych. Wymienić tu należy przede wszystkim:

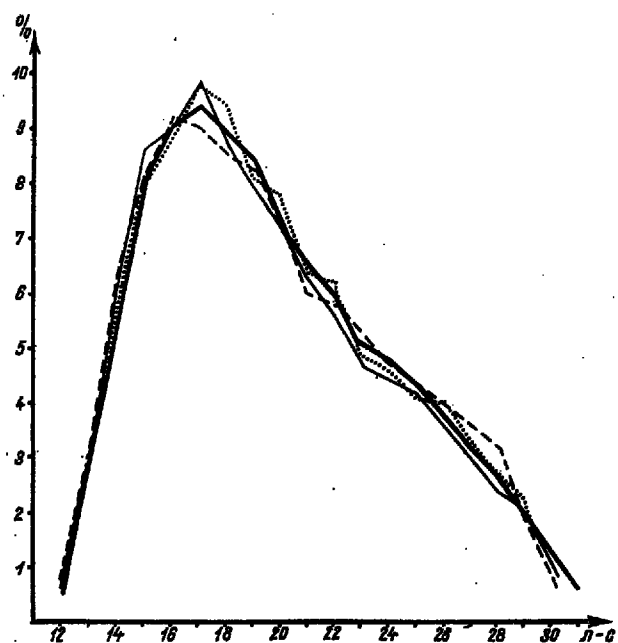
1. Możliwość interpretacji składu węglowodorów n-parafinowych jako wskaźnika stopnia zaawansowania przemian substancji organicznej w kierunku ropy naftowej, tzw. CPI (carbon preference index) (1—4, 7) względnie jako tzw. wskaźnika dojrzałości (8). Interpretacja ta opiera się na empirycznie stwierdzonych faktach, że przy przejściu od osadów współczesnych do osadów starszych notuje się charakterystyczne zróżnicowanie w występowaniu parzysto i nieparzystowęglowych łańcuchów n-parafinowych.

W osadach współczesnych wyraźnie przeważają związki nieparzystowęglowe; w miarę wzrostu wieku osadów przewaga ta stopniowo zanika, a w głę-

boko zalegających osadach starszych, podobnie jak w większości ropy naftowych stosunek obu typów n-parafinów jest bliski jedności. CPI oblicza się ze wzoru $\frac{2C_{29}}{C_{28}+C_{30}}$. Liczne badania wykazały, że CPI ropy wynosi około 1 (maks. 1,6), węglowodorów osadów współczesnych 2,4—8, węglowodorów osadów starszych 1—2.

Współczynnik CPI pozwala również na określenie „dojrzałości” ropy naftowych (10). Ropy o niskim stopniu dojrzałości zawierają małe ilości węglowodorów n-parafinowych, a krzywa dystrybucji tych ostatnich (stosunek udziału procentowego do ciężaru cząsteczkowego składników) wykazuje maksimum w obszarze wysokocząsteczkowym, z pewną przewagą nieparzystowęglowych łańcuchów. Ropy naftowe o wysokim stopniu dojrzałości mają maksimum w niższej cząsteczkowej części krzywej i równoważne ilości węglowodorów parzysto i nieparzystowęglowych.

2. Skład węglowodorów n-parafinowych może być również istotną wskazówką odnośnie do natury substancji organicznej, z której wytworzyły się węglowodory i w pewnym stopniu odnośnie do warunków sedymentogenezy. K. F. Rodionowa i in. (9) wykazała istnienie stałych zależności pomiędzy wielkością CPI, a rodzajem substancji organicznej w badanych skałach. I tak dla substancji organicznej typu sapropelowego CPI zmniejsza się wraz z głębokością (do 1500 m) i równocześnie z wiekiem osadów od 2,3 do 1,1, a z dalszym wzrostem głębokości nie zmienia się już prawie wcale, osiągając wielkość 1,0—0,9. Dla humusowego typu substancji organicznej zmniejszanie się wartości CPI z wiekiem osadów następuje znacznie wolniej (4,0—2,7), osiągając w utworach paleozoicznych najniższą wartość 1,56—1,26.



Rozmieszczenie n-alkanów w ropie naftowej z Kłodawy (cztery równoległe próby).

Distribution of n-alkanes in crude oil from Kłodawa (four parallel tests).

Zagadnieniem rodzaju pierwotnej substancji organicznej przy powstawaniu węglowodorów zajmował się również C. B. Koons (5). Badania CPI węglowodorów n-parafinowych zawartych w organizmach żywych, tj. w roślinach lądowych (5,1—9,2) i morskich (1,0—1,4) oraz założenie, że węglowodory w osadach współczesnych pochodzą głównie z węglowodorów żywych organizmów były podstawą dla wniosku, że wielkości CPI osadów współczesnych mogą świadczyć o mniejszym lub większym udziale w tworzeniu się n-alkanów organizmów morskich. Tak więc wielkości CPI mogą być uwarunkowane zarówno stopniem przemian substancji organicznej, jak też wyjściowym materiałem organicznym.

3. Oznaczenie ilości węglowodorów w skale oraz wielkości CPI dają również pewne wskazania przy określaniu macierzystości skał (4). Ogółem obserwuje się generalny związek pomiędzy niskim CPI a wysoką zawartością węglowodorów. W pewnych jednak przypadkach, przy dużej ilości węglowodorów występował wysoki CPI, co podkreśla znaczenie tych skał jako macierzystych dla ropy naftowej. W innych próbkach, mimo niskiej zawartości węglowodorów niski CPI zwraca uwagę na te skały (z racji małej ilości węglowodorów uważane dotychczas za niemacierzyste).

Przytoczone możliwości interpretacyjne skłoniły nas do wprowadzenia oznaczeń ilości i składu węglowodorów n-parafinowych rop naftowych i bituminów śladowych do całokształtu badań geochemicznych, prowadzonych w Instytucie Geologicznym. Badanie węglowodorów n-parafinowych obejmuje dwa niezależne od siebie cykle analityczne. Pierwszy z nich, to wydzielenie węglowodorów n-parafinowych z całości węglowodorów nasyconych, drugi — oznaczenie składu n-parafinów metodą chromatografii gazowej.

Spośród wielu przytaczanych w literaturze metod analitycznych, po przeprowadzeniu wstępnych badań, wybrano dla wydzielenia węglowodorów n-parafinowych metodę J. R. Marquatta (6), izolującą n-parafiny na drodze addukcji z mocznikiem. Chromatograficzny rozdział wydzielonych węglowodorów przeprowadzono według metody przekazanej nam uprzednio przez Instytut Technologii Nafty w Warszawie.

Zarówno w pierwszym, jak w drugim etapie analizy wprowadzono pewne modyfikacje, wynikające ze specyfiki pracy ze śladowymi ilościami substancji.

METODA ANALITYCZNA

Wydzielanie węglowodorów n-parafinowych poprzez addukcję z mocznikiem.

Do kolbki o poj. 50 ml odważa się taką ilość węglowodorów nasyconych, by zawierały one około 0,3 g n-parafinów (w przypadku badań węglowodorów pochodzących ze śladowych bituminów ilość ta może być znacznie mniejsza, zapewniająca obecność około 3 mg n-parafinów). Dodaje się 8 g mocznika (cz.d.a) i 25 ml metanolu (cz.d.a), a w przypadku bituminów odpowiednio 1 g mocznika i 3 ml metanolu. Mieszaninę należy wstrząsać około 30 min. w temperaturze 55—60°C. Następnie przerywa się ogrzewanie i wstrząsa mieszaninę jeszcze przez okres 1 godz., przy czym następuje ochłodzenie próbki do temp. około 25°C. Kryształy adduktu oddziela się przez odsączenie na lejku Büchnera (na średnim sączku), w temperaturze pokojowej. Sączek zwilża się uprzednio ketonem metylo-etylowym (MEK) (cz.d.a) nasyconym mocznikiem w temperaturze pokojowej. Addukt przemywa się czterokrotnie porcjami 20 ml MEK nasyconego mocznikiem. Osad przenosi się do kolbki z długą szyjką i doszlifowanym korkiem, o poj. 25—50 ml, a przywarte do sączka i ścian lejka pozostałości adduktu zmywa się do kolbki wodą destylowaną. Kolbkę dopełnia się wodą do szyjki i upewnia się, że addukt został całkowicie rozpuszczony. Następnie dodaje się 2 ml (w przypadku małych ilości próbki, 0,5—0,3 ml) izooktanu, zawierającego znaną ilość wzorca wewnętrznego (squalanu), zamyka kolbkę korkiem i miesza aż do całkowitego rozpuszczenia się węglowodorów n-parafinowych.

Chromatograficzne oznaczanie ilości i składu węglowodorów n-parafinowych.

Oznaczenia wykonywane były na chromatografii gazowej typu Fractovap-G f-my Carlo Erba, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny oraz programowanie wzrostu temperatury; gazem nośnym był argon. Warunki pomiaru ustalono następująco: przepływ gazu nośnego 60 ml/min, program temperatury — początek analizy 150°C, do 300°C wzrost temperatury z szybkością 7°C/min, następnie ogrzewanie izotermiczne 15—30 min. Kolumna długości 2 m, ϕ_w 4 mm, wypełniona została silanizowanym Chromosorbem W (60—80 mesh) pokrytym polimerem metylo-silikonowym SE-30 (3^o/₁₀₀ wagowe). Czas trwania analizy około 1 godz.

Roztwór badanych węglowodorów n-parafinowych wprowadza się mikrostrzykawką na kolumnę w ilości 5—150 μ l. Całkowitą zawartość węglowodorów n-parafinowych oblicza się z sumarycznej powierzchni maksimów absorpcji, odpowiadających badanym związkom. Dystrybucję poszczególnych składników oblicza się z udziału powierzchni maksimum danego składnika w powierzchni sumarycznej. Wzory dla obliczeń podane zostaną w dalszej części opracowania. Wzorzec wewnętrzny służy do przyporządkowania maksimów odpowiednim węglowodom n-parafinowym, występuje on bowiem zawsze na ramieniu n-heptakozanu (n-C₂₇).

Sprawdzanie doświadczalne wybranych metod

Brak odpowiednich wzorców wysoko cząsteczkowych węglowodorów n-parafinowych utrudnił w znacznym stopniu sprawdzenie ilościowego wydzielenia n-parafinów metodą addukcyjną, a także kalibrowanie chromatografu gazowego. Do celów tych można się było posługiwać jedynie dostępnym dla nas obecnie n-oktadekanem (n-C₁₈) f-my BDH, An-glia, o nieznanym stopniu czystości.

SPRAWDZENIE METODY WYDZIELANIA WĘGLOWODORÓW N-PARAFINOWYCH METODĄ ADDUKTU MOCZNIKOWEGO
wg J. K. MARQUARTA NA PRZYKŁADZIE N-OKTADEKANU

Ilość próbki	Oznaczenie wagowe		Oznaczenie chromatograficzne				
	g	%	pobrano roztwór μl	czułość pomiaru	powierzchnia absorpcji cm ²	odzyskana substancja*	
						g	%
0,1352	0,1250	92	100	10 ³ . 32	30,3	0,1062	78
0,0476	0,0400	84	100	10 ³ . 16	22,6	0,0390	82
0,0224	0,0175	78	50	10 ³ . 8	109,0	0,0188	84
0,0178	0,0148	83	50	10 ³ . 8	83,5	0,0144	81
0,0046	0,0028	61	100	10 ³ . 4	81,2	0,0035	77
0,0041	0,0035	86	100	10 ³ . 4	79,0	0,0034	82
0,0034	0,0030	80	100	10 ³ . 4	60,4	0,0026	76
0,0030	0,0024	80	100	10 ³ . 4	51,0	0,0022	74
0,0026	0,0019	77	200	10 ³ . 4	92,8	0,0020	76
0,0016	0,0012	75	100	10 ³ . 4	28,0	0,0012	75

*Ilość substancji obliczono ze wzoru:

$$A = \frac{B \cdot 2 \cdot 10^4}{C \cdot k} 2C_{29} C_{28} + C_{30}$$

gdzie: A—ilość substancji w g,

B—powierzchnia absorpcji w cm²,

C—ilość roztworu pobrana do analizy,

K—współczynnik określający ilość cm², odpowiadający 0,01 mg substancji przy danej czułości.

Tabela II

ILOŚCIOWE OZNACZANIE SQUALANU DROGĄ
CHROMATOGRAFII GAZOWO-CIECZOWEJ

Ilość squalanu mg	Czułość pomiaru	Powierzchnia absorpcji cm ²	Ilość cm ² na 0,01 mg squalanu
0,10	10 ³ . 32	5,80	0,58
0,07	10 ³ . 32	4,00	0,57
0,05	10 ³ . 32	2,90	0,58
0,05	10 ³ . 32	2,80	0,56
0,03	10 ³ . 32	1,70	0,57
0,10	10 ⁴ . 16	1,14	0,11
0,10	10 ⁴ . 16	1,17	0,12
0,03	10 ³ . 16	3,50	1,17
0,03	10 ³ . 16	3,48	1,16
0,02	10 ³ . 16	2,30	1,15
0,02	10 ³ . 16	2,32	1,16
0,01	10 ³ . 16	1,16	1,16

Przeprowadzono 10 równoległych cykli analitycznych, stosując różne wyjściowe ilości n-oktadekanu. Odzyskiwaną substancję oznaczano wagowo oraz chromatograficznie. Wyniki badań przedstawione zostały w tab. I.

Jak widać z tabeli uzyskane wyniki są niższe średnio o 20% od ilości wprowadzonego n-oktadekanu. Zaniżenie to może być częściowo spowodowane zanieczyszczeniami odczynnika, usuwanymi dopiero w czasie addukcji. Do problemu tego będzie można powrócić dopiero po uzyskaniu odczynników o dużym stopniu czystości.

Drugim istotnym problemem przy badaniu metodyki analitycznej było sprawdzenie powtarzalności i proporcjonalności powierzchni pół absorpcji w sto-

sunku do ilości badanego związku. Prace te prowadziły jednocześnie do ustalenia współczynników przeliczeniowych, niezbędnych do ilościowej interpretacji chromatogramów. Wykonano je przy użyciu squalanu o wysokiej czystości (odczynnik dla chromatografii gazowej). Wyniki zestawione zostały w tab. II.

Powyższe zestawienie wskazuje na dostateczną powtarzalność analizy chromatograficznej i może być podstawą dla ilościowej interpretacji chromatogramów węglowodorów n-parafinowych. Dane przedstawione w ostatniej kolumnie tabeli są używane w dalszych pracach jako współczynniki obliczeniowe. Przy zastosowaniu innych czułości pomiaru przeprowadzać należy każdorazowo kalibrację roztworem squalanu. Przy zmianie wypełnienia kolumny chromatograficznej wzorcowanie musi być ponownie przeprowadzone w całym zakresie czułości, gdyż należy uwzględnić ewentualną zmianę parametrów przepływu.

Ostatnie ze sprawdzających badań było ustalenie powtarzalności rozdzielania mieszaniny węglowodorów n-parafinowych. Wobec braku odpowiednich zestawów wzorców prace przeprowadzono na jednej próbce węglowodorów, pochodzących z ropy naftowej. Powtarzalność wielkości powierzchni poszczególnych maksimów w chromatogramach, wykonanych z tego samego roztworu badanej mieszaniny n-parafinów w izooktanie, była duża i sięgała, podobnie jak w przypadku squalanu 96—98%. Natomiast pewne, choć niezbyt duże odchylenia zanotowano przy zastosowaniu pełnego cyklu analitycznego, tj. począwszy od wydzielania węglowodorów n-parafinowych drogą addukcji. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń podane są w tab. III oraz na wykresie.

Oznaczenie ilości i składu węglowodorów n-parafinowych, oparte na wyżej omówionych metodach zostało już włączone do prac geochemicznych instytutu, a nawet pozwoliło w pewnych wątpliwych przypadkach na sprecyzowanie konkretnych przesłanek.

Tabela III

ROZMIESZCZENIE WĘGLOWODORÓW N-PARAFINOWYCH W ROPIE NAFTOWEJ Z OTWORU KŁODAWA

Próbka	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁
1	0,5	2,7	5,5	8,0	9,1	9,4	8,9	8,4	7,2	6,5	6,0	5,1	4,8	4,4	3,8	3,2	2,7	2,0	1,3	0,6
2	0,7	3,0	6,3	8,1	9,2	9,0	8,5	8,2	7,3	6,0	5,8	5,3	4,7	4,4	4,0	3,6	3,2	1,9	0,8	0,1
3	0,6	2,9	6,2	8,6	9,0	9,9	8,7	7,9	7,2	6,2	5,6	4,7	4,4	4,2	3,6	3,0	2,4	2,0	1,0	0,2
4	0,5	2,7	5,7	7,9	9,1	9,8	9,4	8,1	7,7	6,4	6,2	4,9	4,6	4,1	4,0	4,3	2,7	2,2	0,8	0,1

Miało to miejsce m. in. w otworze wiertniczym Kock IG-2, gdzie na podstawie badań węglowodorów n-parafinowych ustalono, że znajdujące się w różnych horyzontach ropy naftowe nie są z sobą genetycznie związane. Innym przykładem mogą być badania bituminów i rop naftowych w obniżeniu podlaskim. Tu porównanie składu węglowodorów n-parafinowych, występujących w rozproszonych bituminach i w przejawach ropy naftowej, dało możliwość wydzielenia serii macierzystych dla ropy, a także stwierdzenia występowania dwóch odmiennych genetycznie typów rop naftowych na tym obszarze.

W pracach eksperymentalnych brała udział kol. Małgorzata Podedworna-Solecka, której pragnę w tym miejscu złożyć podziękowanie za zainteresowanie i pomoc.

LITERATURA

1. Bray E. E., Evans E. D. — Hydrocarbon in non-reservoir-rock source beds. *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.*, 1965, nr 3.
2. Brooks J. D., Smith J. W. — The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas — I. Changes in the n-paraffin hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1967, 31.
3. Brooks J. D., Smith J. W. — The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas — II. Coalification and the formation of oil and gas in the Gipsland Basin. *Ibidem*, 1969, 33.
4. Evans E. D., Kenny G. S., Meinschein W. G., Bray E. E. — Distribution of n-paraffins and separation of saturated hydrocarbons from recent marine sediments. *Analyt. Chem.* 1957, nr 12.
5. Koons C. E., Jamieson G. W., Ciereszko L. S. — Normal alkane distributions in marine organisms; possible significance to petroleum origin. *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.* 1965, nr 3.
6. Marquart J. R., Dellow G. B., Freitas E. R. — Determination of normal paraffins in petroleum heavy distillates by urea adduction and gas chromatography. *Analyt. Chem.* 1968, nr 11.
7. Martin R. L., Winters J. C., Williams J. A. — Composition of crude oils by gas chromatography geological significance of hydrocarbons distribution. VI Kongres Naftowy, Sekcja V, referat 13, 1963.
8. Philippi G. T. — On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1965, nr 9.
9. Rodinowa E. F., Ilinskaja W. W., Maksimow S. P., Tiekowa M. S. — K charakteristyk parafinowych uglewodorodow organiczeskiego wieszczestwa porod i nieftiej metodom gazo-zhdkostnoj chromatografii. *Gieol. Niefti i Gaza* 1968, nr 12.
10. Welte D. — Zur Entwicklungsgeschichte von Erdölen auf Grund geochemisch-geologischer Untersuchung. *Erdöl u. Kohle*, 1967, nr 2.

SUMMARY

Since both quantitative and qualitative determinations of n-paraffin hydrocarbons are highly valuable in geochemical interpretation, a method of separating n-paraffins by adduction with urea has been adopted in analysis of trace bitumens. Both quantitative and qualitative determinations of bitumen composition have been made using gas chromatograph.

The results of the analysis of n-paraffin hydrocarbons found in bitumens have already been used in the Geological Institute to determine perspectives of crude oil contents in the geological strata of Poland.

РЕЗЮМЕ

В связи с важным значением количественного и качественного определения n-парафиновых углеводородов в геохимической интерпретации применен метод извлечения n-парафинов путем аддукции с мочевиной для определения рассеянных битумов. Количественное и качественное определение их состава проводилось на газовом хроматографе.

Результаты анализов n-парафиновых углеводородов в битумах были использованы в прогнозировании нефтеносности в Геологическом институте.