

Wojciech Bielań

*Instytut Nafty i Gazu, Kraków*

## Diamondoidy jako nowe wskaźniki stopnia dojrzałości termicznej

Dojrzałość termiczna jest ważnym parametrem określającym stopień ewolucji ropy naftowej w basenie naftowym. Celem niniejszej pracy była identyfikacja diamondoidów w próbkach rop naftowych i ekstraktów bitumicznych pochodzących z materii organicznej, będącej na różnym etapie przeobrażeń termicznych i deponowanych w różnych warunkach środowiska redoks. Na podstawie rozkładu związków z grupy diamondoidów, obliczono wskaźniki dojrzałości termicznej.

### Diamondoids as new thermal maturity indicators

Thermal maturity is important parameter determining level of crude oil evolution in petroleum basin. The purpose of this work was to identify diamondoids in the crude oils and bitumens samples. This samples represented organic matter from different environmental deposition with the different thermal maturity. Thermal maturity indicators were calculated on the basis of diamondoids distribution.

### Wprowadzenie

Geochemia molekularna zyskuje coraz szersze zastosowanie zarówno w poszukiwaniach naftowych, jak i w inżynierii złożowej. W ostatniej dekadzie wprowadzono cały szereg nowych znaczników biologicznych, mających znaczenie wskaźnikowe dla określenia genezy i stopnia dojrzałości termicznej rozproszonej substancji organicznej i mediów złożowych. W geochemii organicznej do określenia stopnia dojrzałości substancji organicznej, przy którym ropy były generowane, używa się wskaźników obliczonych na podstawie rozkładu odpowiednich grup biomarkerów (identyfikowanych we frakcji nasyconej) oraz węglowodorów aromatycznych, w tym aromatycznych połączeń siarkowych. Ze wzrostem stopnia dojrzałości, wiele wskaźników oszacowanych na podstawie biomarkerów osiąga graniczne wartości, stąd dany parametr ma zastosowanie tylko w określonym przedziale przeobrażeń termicznych, ponadto zawartość biomarkerów w ropie naftowej maleje ze wzrostem stopnia dojrzałości termicznej.

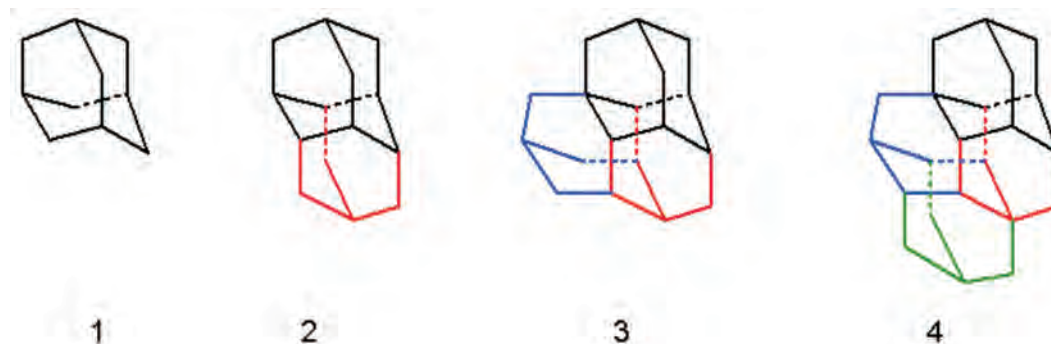
Diamondoidy, węglowodory o sztywnej, trójwymiarowej strukturze, podobnej do struktury diamentu, nie mają swoich biologicznych prekursorów. Najprawdopodobniej powstają z policyklicznych węglowodorów podczas stresu termicznego w obecności silnych kwasów Lewisa (jako katalizatorów). Ich złożona i specyficzna budowa związana jest zarówno ze składem substancji macierzystej, jak również z określonymi stadiami jej przemiany w ropę naftową. Zawartość diamondoidów w ropie naftowej gwałtownie rośnie ze wzrostem temperatury. Są one odporne na dalsze krakowanie termiczne i biologiczną degradację, co powoduje, że mogą służyć do obliczania wskaźników w ropach wysoko dojrzałych, gdzie nie da się korzystać z tradycyjnych wskaźników, opartych na biomarkerach.

Na podstawie rozkładu odpowiednich grup związków należących do diamondoidów, zidentyfikowanych na podstawie analiz GC/MS frakcji nasyconej (wyodrębnionej z rop naftowych), oblicza się wskaźniki geochemiczne – służące do oceny stopnia dojrzałości termicznej.

### Znaczenie diamondoidów w geochemii naftowej

Diamondoidy tworzą szereg homologiczny o wzorze ogólnym  $C_{4n+6}H_{4n+12}$ , a w skład tych związków wchodzi: adamantany, diamantany, trimantany, tetramantany i wyższe polimantany, a także alkiloadamantany, które powstają w procesie izomeryzacji cholestanu.

W roku 1996 Chen wraz ze współpracownikami [1] użył dwóch wskaźników diamondoidowych do określenia dojrzałości termicznej rop z kilku rejonów Chin. Wcześniej proponowano różne diamondoidowe wskaźniki dojrzałości, ale ich stosowanie były określone nieprecyzyjnie. Chen



Rys. 1. Wzory strukturalne diamondoidów: 1 – adamantan, 2 – diamantan, 3 – triamantan, 4 – tetramantan

zastosował wskaźniki: MAI (wskaźnik metyloadamantanu) i MDI (wskaźnik metylodiamantanu).

$$\text{MAI} = \frac{1\text{-MA}}{1\text{-MA} + 2\text{-MA}} [\%]$$

1-MA – 1-metyloadamantan

2-MA – 2-metyloadamantan

$$\text{MDI} = \frac{4\text{-MD}}{1\text{-MD} + 3\text{-MD} + 4\text{-MD}} [\%]$$

1-MD – 1-metylodiamantan

3-MD – 3-metylodiamantan

4-MD – 4-metylodiamantan

Chen stwierdził, że wraz ze wzrostem stopnia dojrzałości termicznej rosną wskaźniki MAI i MDI; od początkowych wartości równych w przybliżeniu 50% (MAI) i 30% (MDI), co jest równoważne wartości ok. 0,9% refleksyjności wityrynytu. Wartość wskaźnika MDI zmieniała się od 40% do 65% dla ekstraktów bitumicznych pochodzących z dolnych utworów ordowiku. Chen stwierdził, że zmiany wartości wskaźnika MDI dla bardzo wysoko dojrzałej sekcji złoża ( $R_0 > 2,0\%$ ) były niewielkie, natomiast nie stwierdził on liniowej korelacji zarówno pomiędzy MDI i  $R_0$ , jak i pomiędzy MDI a głębokością – co może świadczyć o ograniczeniach dla MDI, jako wskaźnika dojrzałości [4].

Schulz i inni w 2001 roku wykorzystali diamondoidy do obliczania wskaźników określających typ środowiska sedymentacji skał macierzystych. Zaproponowali oni trzy wskaźniki geochemiczne, które są wykorzystywane do rozróżniania organicznych facji.

$$\text{EAI} = \frac{2\text{-EA}}{1\text{-EA} + 2\text{-EA}} [\%]$$

1-EA – 1-etyloadamantan

2-EA – 2-etyloadamantan

$$\text{DMDI-1} = \frac{3,4\text{-DMD}}{3,4\text{-DMD} + 4,9\text{-DMD}} [\%]$$

3,4-DMD – 3,4-dimetylodiamantan

4,9-DMD – 4,9-dimetylodiamantan

$$\text{DMDI-2} = \frac{4,8\text{-DMD}}{4,8\text{-DMD} + 4,9\text{-DMD}} [\%]$$

4,8-DMD – 4,8-dimetylodiamantan

4,9-DMD – 4,9-dimetylodiamantan

Wskaźniki diamondoidowe mogą służyć również do określania stopnia biodegradacji rop naftowych [3]. Stosunek metyloadamantanu do adamantanu MA/A rośnie wraz ze wzrostem stopnia biodegradacji. Zależność ta jest stosowana do identyfikacji mieszaniny ostro zbiodegradowanych rop naftowych z niezbiodegradowanymi, oraz do oszacowania stopnia biodegradacji. Także wskaźnik MA/n-C<sub>11</sub> (stosunek metyloadamantanu do n-C<sub>11</sub>) służy do określania stopnia biodegradacji i wraz z jej wzrostem również rośnie [3].

$$\text{MA/A} = \frac{1\text{-MA} + 2\text{-MA}}{A} [\%]$$

1-MA – 1-metyloadamantan

2-MA – 2-metyloadamantan

A – adamantan

$$\text{MA/n-C11} = \frac{1\text{-MA} + 2\text{-MA}}{n\text{-C11}} [\%]$$

1-MA – 1-metyloadamantan

2-MA – 2-metyloadamantan

n-C11 – undekan

$$\text{MDIA/DIA} = \frac{1\text{-MD} + 3\text{-MD} + 4\text{-MD}}{\text{DIA}} [\%]$$

1-MD – 1-metylodiamantan

3-MD – 3-metylodiamantan

4-MD – 4-metylodiamantan

DIA – diamantan

### Metodyka badania

Analizowanych było łącznie 35 próbek rop i ekstraktów bitumicznych, reprezentujących utwory dolomitu głównego, utwory jurajskie i kredowe przedgórze Karpat oraz

warstwy zaliczane do kredy węglowieckiej z jednostki podśląskiej. Analizy przeprowadzono na chromatografii gazowym sprzężonym ze spektrometrem masowym MD 800

oraz chromatografie gazowym sprzężonym ze spektrometrem masowym (pułapka jonowa) Polaris Q. Do oznaczeń GC/MS stosowano kolumnę chromatograficzną kapilarną RTX-5 MS. Podczas analiz stosowano następujący program temperaturowy:

- temperatura początkowa: 60°C,
- izoterma w temp. początkowej: 1 minuta,
- przyrost temperatury: 3°C/min,
- temperatura końcowa: 300°C,
- izoterma w temp. końcowej: 10 minut.

### Identyfikacja diamondoidów i wyniki badań

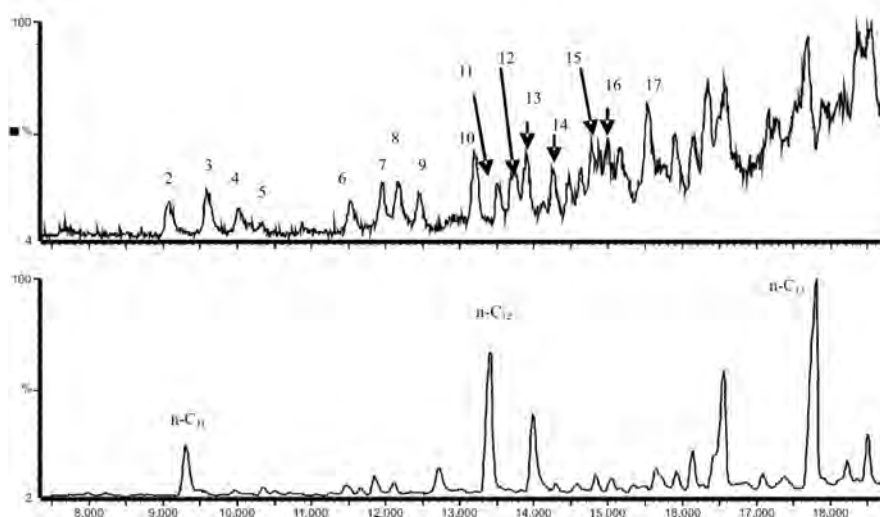
#### Adamantany

Piki adamantanów na chromatogramie przedstawiającym analizę GC/MS znajdują się pomiędzy pikami n-C<sub>10</sub> a n-C<sub>13</sub> (n-alkanami). Istnieją dwa izomery metyloadaman-

tanu: 1-metyloadamantan i 2-metyloadamantan, z których bardziej stabilnym termicznie jest ten pierwszy. Adamantan identyfikuje się przy stosunku masy jonu do ładunku m/z 136 (zarówno jon macierzysty jak i potomny przy m/z 136). Charakterystycznym jonem fragmentacyjnym

Tablica 1. Adamantany

Nr piku	Nazwa	Wzór sumaryczny	m/z jon fragmentacyjny	M <sup>+</sup> m/z jon macierzysty
1	Adamantan	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136 (M <sup>+</sup> )	136
2	1-metyloadamantan	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	135 (M-CH <sub>3</sub> )	150
3	1,3-dimetyloadamantan	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	149 (M-CH <sub>3</sub> )	164
4	1,3,5-trimetyloadamantan	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	163 (M-CH <sub>3</sub> )	178
5	1,3,5,7-tetrametyloadamantan	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>	177 (M-CH <sub>3</sub> )	192
6	2-metyloadamantan	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	135 (M-CH <sub>3</sub> )	150
7	1,4-dimetyloadamantan, <i>cis</i>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	149 (M-CH <sub>3</sub> )	164
8	1,4-dimetyloadamantan, <i>trans</i>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	149 (M-CH <sub>3</sub> )	164
9	1,3,6-trimetyloadamantan	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	163 (M-CH <sub>3</sub> )	178
10	1,2-dimetyloadamantan	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	149 (M-CH <sub>3</sub> )	164
11	1,3,4-trimetyloadamantan, <i>cis</i>	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	163 (M-CH <sub>3</sub> )	178
12	1,3,4-trimetyloadamantan, <i>trans</i>	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	163 (M-CH <sub>3</sub> )	178
13	1,2,5,7-tetrametyloadamantan	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>	177 (M-CH <sub>3</sub> )	192
14	1-etyloadamantan	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	135 (M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	164
15	1-etylo-3-metyloadamantan	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	149 (M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	178
16	1-etylo-3,5-dimetyloadamantan	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>	163 (M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	192
17	2-etyloadamantan	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	135 (M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	164



Rys. 2. Rozkład adamantanów (chromatogram górny) we frakcji nasyconej ropy naftowej z odwiertu Sowa Góra-4, chromatogram dolny przedstawia zakres węglowodorów n-C<sub>10</sub>–n-C<sub>13</sub> w skali pełnego skanowania (piki ponumerowane zgodnie z tablicą 1)

(potomnym) metyloadamantanów jest ten przy  $m/z$  135. Dimetyloadamantany są identyfikowane przy  $m/z$  149, trimetyloadamantany przy  $m/z$  163, natomiast 1,3,5,7-tetrametyloadamantan przy  $m/z$  177.

**Diamantany**

Diamantan posiada charakterystyczny jon macierzysty i fragmentacyjny przy stosunku masy jonu do ładunku  $m/z$  188. Diamantany są wymywane z kolumny chromatograficznej między n-alkanami: n-C<sub>15</sub> a n-C<sub>17</sub>. Metylodiamantany identyfikowane są przy jonie fragmentacyjnym  $m/z$  187, natomiast dimetylodiamantany identyfikowane są przy jonie  $m/z$  201. Trimetylodiamantan posiada charakterystyczny jon potomny przy stosunku masy jonu do ładunku  $m/z$  215.

**Podsumowanie uzyskanych wyników badań**

W 10 próbkach rop naftowych i ekstraktów bitumicznych zidentyfikowano diamondoidy (16 adamantanów, 8 diamantanów i 1 triamantan). Wśród diamondoidów nie

wykryto obecności adamantanu – przyczyną tego mogła być jego utrata przy wstępnym przygotowaniu próbek do analizy GC/MS.

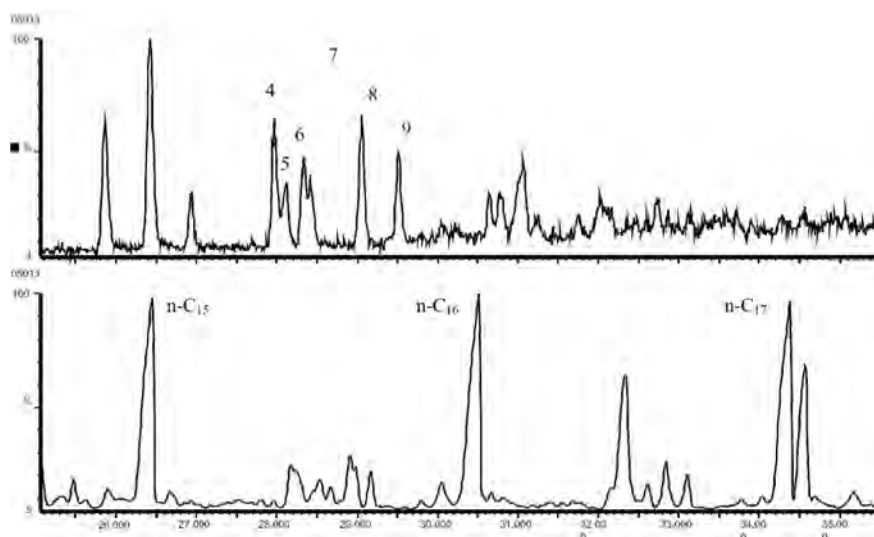
W tablicy 3 przedstawiono wyniki badań diamondoidów dla próbek, w których zostały one wykryte. W przypadku, gdy jakiś związek występował w zbyt małej koncentracji lub też rozdział związków był niezadowalający – nie obliczano wskaźników.

W ropach zbiodegradowanych nie zidentyfikowano (lub co najwyżej wykryto w śladowych ilościach) węglowodorów z grupy diamondoidów i z tego względu nie obliczono wskaźników mówiących o stopniu biodegradacji tych rop naftowych.

Wartość wskaźnika MAI oscyluje w granicach 50%, poza jednym wyjątkiem – 60% dla próbki frakcji nasyconej ropy naftowej z odwiertu Lubiaków-6H, natomiast wartość wskaźnika MDI mieści się w granicach 37-57%. Odpowiada to dojrzałości termicznej substancji macierzystej (R<sub>0</sub>) powyżej 1,0% (refleksyjność wityrytu). Wartości pozostałych wskaźników mieszczą się w zakresie: EAI – 53-79%, DMDI-1 – 54-71%, a DMDI-2 – 55-73%.

**Tablica 2.** Diamantany

Nr piku	Nazwa	Wzór sumaryczny	$m/z$ jon fragmentacyjny	$M^+ m/z$ jon macierzysty
1	Diamantan	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub>	188 (M <sup>+</sup> )	188
2	4-metylodiamantan	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	187 (M-CH <sub>3</sub> )	202
3	4,9-dimetylodiamantan	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	201 (M-CH <sub>3</sub> )	216
4	1-metylodiamantan	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	187 (M-CH <sub>3</sub> )	202
5	1,4- i 2,4-dimetylodiamantan	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	201 (M-CH <sub>3</sub> )	216
6	4,8-dimetylodiamantan	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	201 (M-CH <sub>3</sub> )	216
7	Trimetylodiamantan	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub>	215 (M-CH <sub>3</sub> )	230
8	3-metylodiamantan	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	187 (M-CH <sub>3</sub> )	202
9	3,4-dimetylodiamantan	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	201 (M-CH <sub>3</sub> )	216



**Rys. 3.** Rozkład diamantanów (chromatogram górny) we frakcji nasyconej ropy naftowej z odwiertu Sowie Góra-4, chromatogram dolny przedstawia zakres węglowodorów n-C<sub>15</sub>-n-C<sub>17</sub> w skali pełnego skanowania (piki ponumerowane zgodnie z tablicą 2)



**Tablica 3.** Wskaźniki obliczone na podstawie rozkładu diamondoidów i określające stopień dojrzałości termicznej

Odwiert	Rodzaj próbek	Głębokość [m] (bituminy)	MAI [%]	MDI [%]	EAI [%]	DMDI-1 [%]	DMDI-2 [%]
Sowia Góra-4	Ropa		51	49	79	63	64
Sowia Góra-2k	Bituminy	3328,30	–	37	–	71	73
Lubiatów-6H	Ropa		60	50	68	56	58
Lubiatów-1	Ropa		–	–	–	56	55
Międzychód-4	Bituminy	3120,10	–	45	–	58	55
Międzychód-4	Bituminy	3127,60	–	49	–	65	59
Międzychód-5	Bituminy	3161,45	48	47	53	64	56
Buszewo-16	Ropa		47	52	56	63	66
Lubaczów	Ropa		–	57	–	54	61
Grotów-6	Ropa		52	51	66	59	63

### Wnioski

Po zidentyfikowaniu diamondoidów w próbkach rop naftowych i ekstraktów bitumicznych, w oparciu o poszczególne grupy diamondoidów, obliczono wskaźniki określające stopień dojrzałości termicznej. Badane ropy naftowe podzielono umownie na 3 grupy: normalne, kondensaty i ropy zbiodegradowane.

W ropach zbiodegradowanych na ogół nie występują omawiane związki, a w przypadkach gdzie występują (np. Węglówka-188) ich stężenia są tak niskie, że nie pozwalają na określenie wskaźników. Najwyższymi parametrami stopnia dojrzałości termicznej odznaczają się ropy naftowe z rejonu Sowia Góra-Lubiatów, co koreluje z parametrami obliczonymi na podstawie innych badań geochemicznych.

Obliczone parametry dojrzałościowe pozwalają sądzić, iż stopień dojrzałości termicznej mierzonej w skali refleksyjności wityritu osiągnął wartość powyżej 1,0% R<sub>0</sub>, a więc przekroczył wartość odpowiadającą głównej fazie okna ropnego.

Dla części próbek, w których zidentyfikowano diamondoidy nie można było obliczyć wszystkich wskaźników dojrzałościowych, ze względu na brak niektórych związków z tej grupy – co najprawdopodobniej jest spowodowane ich stratą podczas przygotowania próbek do analizy. Z wyżej wymienionej przyczyny w przyszłości należałoby dopracować etap przygotowania próbek do analizy GC/MS.

Recenzent: mgr Anna Krasieńska

### Literatura

- [1] Chen Junhong, Fu Jiamo, Sheng Guoying, Dehan Liu: *Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oils*. Org. Geochem., vol. 25, no. 3/4, pp. 179-190, 1996).
- [2] Dahl J., Moldowan J.M., Peters K.E., et.al.: *Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking*. Nature, 399, pp. 54-57, 1999.
- [3] Grice Kliti, Alexander Robert, Kagi Robert I.: *Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils*. Org. Geochem., vol. 31, pp. 67-73, 2000.
- [4] Kenneth E. Peters, Clifford C. Walters, J. Michael Moldowan: *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and Earth history*.
- [5] Sassen Roger, Post Paul: *Enrichment of diamondoids and <sup>13</sup>C in condensate from Hudson Canyon, US Atlantic*. Org. Geochem., vol. 39, pp. 147-151, 2008.
- [6] Schoel M., Carison R.M.K.: *Diamondoids and oil are not forever*. Nature, 399, pp. 15-16.
- [7] Wei Zhibin, Moldowan Michael, Peters Kenneth, Wang Ye, Xiang Willie: *The abundance and distribution of diamondoids in biodegraded oils from San Joaquin Valley: Implications for biodegradation of diamondoids in petroleum reservoirs*. Org. Geochem., vol. 38, pp. 1910-1926, 2007.
- [8] Wei Zhibin, Moldowan Michael, Zhang Shuichang, et.al.: *Org. Geochem.*, vol. 38, pp. 227-249, 2007.



Mgr inż. Wojciech BIELEŃ – absolwent WIiTCH na Politechnice Krakowskiej. Pracuje w Zakładzie Geologii i Geochemii INiG na stanowisku asystenta. Zajmuje się analizami w zakresie GC i GC/MS.