

Małgorzata Kania, Marek Janiga

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Wpływ wykształcenia litofacjalnego na ilość i skład molekularny gazu desorbowanego i resztkowego

W artykule przedstawiono zależność różnego typu parametrów geochemicznych od wykształcenia litofacjalnego badanych skał, pochodzących przede wszystkim z utworów miedzionośnych. Określenie tego typu prawidłowości oraz rozpoznanie poszczególnych gazowych produktów generacji z różnego typu skał (między innymi: piaskowca, dolomitu wapnistego, anhydrytu, soli) pozwoli na przewidywanie miejsc występowania ekshalacji gazowych, a w przyszłości może przyczynić się do zwiększenia bezpieczeństwa w kopalniach. W ramach badań przeanalizowano zarówno skład molekularny gazów pod kątem obecności azotu nadmiarowego, helu, wodoru, związków siarki i węglowodorów, jak też dokładną ilość wydzielonego gazu. Badania były prowadzone na próbkach gazu swobodnego, reprezentującego tę część gazu, która znajduje się w przestrzeni porowej skały i która może swobodnie migrować (tzw. gaz desorbowany), oraz na próbkach reprezentujących tę część gazu, która jest uwolniona ze skały po rozdrobnieniu próbki w trakcie procesu degazacji (gaz resztkowy). Ilość i skład molekularny gazów pobranych „head space” oraz gazów wydzielonych w trakcie degazacji rdzeni skalnych są mocno skorelowane z wykształceniem litofacjalnym badanych rdzeni. Na podstawie uzyskanych wyników badań, skały takie jak: dolomit wapnisty, piaskowiec oraz anhydryt można zaklasyfikować jako miejsca o wysokim potencjale akumulacyjnym dla gazów. Świadczą o tym duże ilości gazu resztkowego wydzielonego w trakcie procesu degazacji oraz wysoka zawartość różnego typu składników gazowych (zwłaszcza węglowodorów oraz dwutlenku węgla, azotu nadmiarowego i siarkowodoru). Sól kamienną, ze względu na wydzielone małe ilości gazu resztkowego, należy zaklasyfikować jako skałę o niskim potencjale akumulacyjnym. Natomiast wysoka zawartość azotu nadmiarowego i wodoru w próbkach gazu desorbowanego z soli kamiennej może być związana z migracyjnym charakterem gazu.

Słowa kluczowe: gaz desorbowany, gaz resztkowy, chromatografia gazowa, skład molekularny.

The influence of lithofacial variation on the amount and molecular composition of desorbed and residual gas

The article presents the dependence of various types of geochemical parameters on the lithofacial variation of the studied rocks, mainly from copper-bearing deposits. Determination of this type of regularity and identification of individual gas generation products from various types of rocks (for example: sandstone, dolomite, anhydrite, salt) will allow to predict the occurrence of gas exhalations, and in the future may contribute to safety in mines. As part of research the molecular gas composition for the presence of excess nitrogen, helium, hydrogen, sulfur compounds and hydrocarbons, as well as the exact amount of evolved gas, were examined. The study was conducted on free gas samples, representing that part of the gas, which is located in the pore space of the rock, and which is free to migrate (so-called “desorbed gas”) and on samples representing the part of the gas which is released from the rock sample after crushing, during the degassing process (residual gas). The amount and molecular composition of “head space” gases and gases emitted during the degassing of rock cores are strongly correlated with the lithofacial variation of the studied cores. Based on the obtained research results, rocks such as limy dolomite, sandstone and anhydrite can be classified as places with high accumulation capacities for gases. This is evidenced by the large amounts of residual gas emitted during the degassing process and the high content of various types of gaseous components (especially hydrocarbons, as well as carbon dioxide, excess nitrogen and hydrogen sulphide). Rock salt, due to the small amounts of residual gas, should be classified as a rock with low accumulation potential. On the other hand, the high content of excess nitrogen and hydrogen in desorbed gas samples from rock salt may be related to the migratory nature of the gas.

Key words: desorbed gas, residual gas, gas chromatography, molecular composition.

Wstęp

Poszukiwanie i rozpoznanie złóż rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej

Górnictwem rudy miedzi w naszym kraju zajmuje się spółka KGHM Polska Miedź S.A., która przez ponad pięćdziesiąt lat swojej działalności osiągnęła wysoki poziom kompetencji w zakresie technologii wydobycia, przerobu i hutnictwa miedzi. Roczny wolumen produkcji KGHM na poziomie około 500 tys. ton miedzi elektrolitycznej i 1200 ton srebra metalicznego plasuje spółkę w czołówce światowych producentów tych metali [7]. Możliwość odkrycia złoża miedzi zasugerował jako pierwszy prof. dr inż. Józef Zwierzycki w 1951 roku. Jego przypuszczenia potwierdziły się w 1957 roku, gdy w otworze wiertniczym w okolicy wsi Sieroszowice, wykonywanym pod nadzorem geologicznym dr. inż. Jana Wyżykowskiego, natrafiono na piaskowce z bogatym okruszczeniem miedziowym. Rozpoznawanie i eksploatacja odkrytego blisko 50 lat temu złoża trwa do dziś, a baza zasobowa jest stale rozszerzana na nowe, coraz głębsze pokłady cechsztyńskiej serii miedzionośnej [5]. W sąsiedztwie obecnie eksploatowanych złóż miedzi występują perspektywiczne obszary możliwej eksploatacji (do 1500 m), szacowane na ponad 950 mln ton rudy miedzi [12, 13].

Ogromna ilość wyników badań geologicznych wykonanych w celu odkrycia i udokumentowania złoża rud miedzi w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym (LGOM) stanowi bardzo rozbudowaną bazę danych. Informacje geologiczne uzyskane na przestrzeni blisko 50 lat posłużyły do opracowania licznych prac naukowych dotyczących budowy i genezy złoża. Prace te są wykorzystywane przy rozpoznaniu obszarów przyszłej eksploatacji, gdyż baza surowcowa rud miedzi powinna być stale rozszerzana [5]. Aktywa zasobowe, będące głównym źródłem przychodów spółki, maleją, a koszty pozyskania rudy z przyczyn naturalnych i technicznych są coraz większe. Ponadto KGHM, jako firma górnicza, narażony jest na wysoki stopień ryzyka zewnętrznego, wynikającego między innymi z cykliczności i dużej zmienności cen metali, z wahań kursów walut, a także z uwagi na pogarszające się warunki geologiczno-górnice – na coraz głębszą eksploatację i nowe zagrożenia naturalne oraz na wzrastające ceny energii elektrycznej w Polsce (ze względu na przyjętą politykę klimatyczno-energetyczną UE) [5].

Celem podjętych badań było określenie zależności różnego typu parametrów geochemicznych od wykształcenia litofajalnego badanych skał. Dotychczasowe badania prowadzone dla kopalni miedzi skłoniły nas do usystematyzowania informacji o gazonośności, a tym samym do przeprowadzania korelacji pomiędzy ilością i składem molekularnym gazów wydzielonych „head space” oraz gazów zamkniętych w porach

skalnych i uwolnionych dopiero w trakcie procesu degazacji rdzeni. Dla formacji miedzionośnych określenie tego typu prawidłowości oraz poznanie gazowych produktów generacji poszczególnych ich składników z różnego typu skał (między innymi anhydrytu, dolomitu wapnistego, soli, piaskowca) pozwoli na przewidywanie kierunków ekshalacji gazowych, a w przyszłości może przyczynić się do utrzymania bezpieczeństwa w kopalniach.

Zagrożenia naturalne w zakładach górniczych

Główne zagrożenia naturalne w zakładach górniczych związane są z:

- tapaniami,
- wyrzutami gazów i skał,
- wybuchami pyłu węglowego,
- osuwiskami,
- obecnością metanu, siarkowodoru, substancji promieniotwórczych lub wody.

Oceny zagrożeń dokonuje się zależnie od rodzaju kopaliny, natężenia zagrożeń, przestrzeni występowania zagrożeń oraz rodzaju zakładu górniczego (zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 29 stycznia 2013 roku [15]).

Wszystkie z tego typu zagrożeń mogą wystąpić w podziemnych zakładach górniczych wydobywających rudy miedzi, jednak zdecydowanie najczęściej zdarzają się wyrzuty gazów i skał. Zagrożenie wyrzutami gazów i skał związane jest z naturalną skłonnością do występowania zjawisk gazogodynamicznych w postaci wyrzutu gazów i skał lub nagłego wypływu gazów z górotworu do wyrobiska. Zagrożenie wyrzutowe jest zagrożeniem bardzo niebezpiecznym dla ruchu zakładu górniczego [16].

Przez zagrożenie wyrzutami gazów i skał rozumie się potencjalny stan poszczególnych wyrobisk, rejonów eksploatacji, wszystkich wyrobisk dołowych, a nawet na podszybiach, szybach, nadszybiach i w ich bezpośrednim sąsiedztwie na powierzchni kopalni – zagrażający życiu ludzkiemu, ruchowi górnictwu i prowadzonym procesom technologicznym. Zagrożenie to powstaje w wyniku zasypania wyrobisk masami wyrzutowymi, pod którymi mogą znaleźć się ludzie, przy czym szanse ich uratowania są najmniejsze, oraz w wyniku wypełnienia wyrobisk górniczych gazem towarzyszącym wyrzutowi. Wpływy azotu lub dwutlenku węgla grożą uduszeniem się, siarkowodoru – zatruciem, a gazy wybuchowe (wodór i metan) stwarzają dodatkowo możliwość katastrofy wybuchu, który zwykle następuje wskutek oczywistych zakłóceń wentylacji, uszkodzenia sieci elektrycznej, zniszczenia urządzeń, powstawania iskier mechanicznych przy przemieszczaniu mas wyrzutowych do wyrobisk i innych czynników [2].

W górnictwie światowym występują wyrzuty:

- gazów (metanu, dwutlenku węgla, azotu lub mieszaniny tych gazów) i węgla,
- gazów (metanu, dwutlenku węgla lub mieszaniny tych gazów) i skały płonnej – piaskowców,
- gazów (metanu, dwutlenku węgla, azotu, siarkowodoru i innych) oraz soli,
- gazów (azotu i innych) oraz piaskowca w kopalniach rud miedzi.

Zagrożenie wyrzutami węgla i gazu jest tematyką bardzo aktualną i wymagającą nakładu sił i środków dla jej rozpo-

znania zarówno od strony fizycznej natury zjawiska, jak i metod oceny poziomu zagrożenia w kopalniach [1]. Tego typu zjawisko może być jednak kontrolowane zarówno na etapie prognozy, jak i na etapie zwalczania zagrożenia aktywnymi i pasywnymi metodami profilaktycznymi. Do oceny stanu zagrożenia wykorzystuje się: wyniki pomiarów gazonośności i wskaźnika zwięzłości węgla, informacje o zaistniałych zjawiskach oraz dane geologiczne. Szczególne znaczenie ma szacowanie gazonośności ośrodka skalnego na podstawie pomiarów ilości gazu desorbowanego i resztkowego w próbkach rdzeni wiertniczych [2, 4].

Analiza składu molekularnego gazu

Próbki gazowe (zarówno gazu desorbowanego i resztkowego) poddano analizie chromatograficznej, określając zawartość następujących składników: O₂, N₂, CO₂, CO, C₁, C₂, C₃, i-C₄, n-C₄, neo-C₅ i-C₅, n-C₅ oraz sum węglowodorów C₆, C₇, C₈, C₉ i C₁₀. Do analizy GC zastosowano dwukanałowy, zaworowy chromatograf gazowy Agilent 7890A oraz układ kolumn i detektorów [6]:

- detektor TCD i FID (FRONT) – kolumny kapilarne:
 - HP-PLOT/Q, długość: 15 m, średnica wewnętrzna: 0,53 mm,
 - HP-PLOT/Q, długość: 30 m, średnica wewnętrzna: 0,53 mm,
 - HP-MOLESIEVE 5A, długość: 30 m, średnica wewnętrzna: 0,53 mm;
- detektor FID (BACK) – kolumna kapilarna:
 - HP-PONA, długość: 50 m, średnica wewnętrzna: 0,200 mm.

W trakcie analizy jako gazu nośnego użyto argonu z gradientem przepływu od 3 ml/min do 6 ml/min. Zastosowano program temperaturowy kolumny od 35°C do 260°C, temperaturę katalizatora niklowego: 375°C, temperaturę detek-

torów FID: 300°C oraz temperaturę dozownika i detektora TCD: 200°C.

Do oznaczenia zawartości H₂ i He zastosowano chromatograf gazowy Agilent 7890A oraz detektor ciepłoprzewodnościowy (TCD – *thermal conductivity detector*) i kolumnę pakowaną Molecular Sieve 5A Ultimet 9 ft × 1/8 in × 2,00 mm. Gazem nośnym podczas oceny zawartości H₂ i He był argon o stałym przepływie 3 ml/min. Zastosowano gradient temperaturowy kolumny od 30°C do 240°C, temperaturę dozownika i detektora TCD: 200°C.

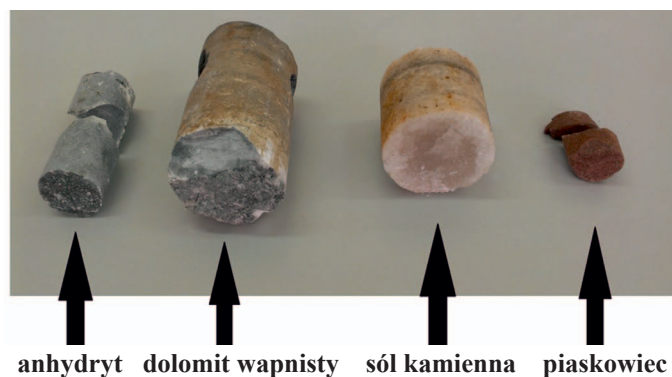
Natomiast do oznaczenia zawartości H₂S oraz innych związków siarki (merkaptan metylowy, merkaptan etylowy, siarczek dimetylowy, merkaptan i-propylowy, merkaptan n-propylowy, merkaptan i-butyłowy, merkaptan n-butyłowy) wykorzystano chromatograf gazowy Agilent 7890A oraz detektor płomieniowo-fotometryczny (FPD – *flame photometric detector*) i kolumnę kapilarną DB-1, długość: 60 m, średnica wewnętrzna: 0,32 mm, a gazem nośnym był argon o stałym przepływie 3 ml/min. Zastosowano gradient temperaturowy kolumny od 30°C do 240°C, temperaturę dozownika: 200°C oraz temperaturę detektora FPD: 250°C.

Część doświadczalna

Charakterystyka próbek i wyniki badań

Przedmiotem badań były próbki skał pochodzących przede wszystkim z utworów miedzionośnych o różnym wykształceniu litofacjalnym, reprezentujących między innymi anhydryt, dolomit wapnisty, sól kamienną oraz piaskowiec (fotografia 1).

Przestudiowano wyniki badań składu molekularnego i ilości wydzielonych gazów (zarówno desorbowanych, jak i resztkowych) dla licznej grupy próbek reprezentujących różne typy skał. Do szczegółowych badań wytypowano 24 próbki piaskowca, 32 próbki soli kamiennej, 49 próbek dolomitu wapnistej i 87 próbek anhydrytu, dla których przeprowadzono analizę statystyczną (tablica 1). Tak liczna populacja próbek



Fot. 1. Przykłady rdzeni skalnych o różnym wykształceniu litofacjalnym

Tablica 1. Analiza statystyczna wyników badań składu gazu desorbowanego i resztkowego dla różnego typu skał

Oznaczany składnik gazu	Cl	Σ CH	Σ zw. S	CO ₂	N ₂ nadm.	H ₂	He
Dolomit wapnisty – gaz desorbowany							
Max. [μl/kg skały]	129,7	285,9	0,0	1 174,1	75 025,8	1 016,9	0,0
Min. [μl/kg skały]	0,6	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Średnia [μl/kg skały]	12,5	36,5	0,0	272,0	2 792,5	201,5	0,0
Mediana [μl/kg skały]	8,2	18,6	0,0	179,9	0,0	105,0	0,0
Rozstęp [μl/kg skały]	129,1	284,1	0,0	1 174,1	75 025,8	1 016,9	0,0
Liczba próbek	49	49	49	49	49	49	49
Dolomit wapnisty – gaz resztkowy							
Max. [μl/kg skały]	3 355,4	6 673,4	0,1	22 060,4	42 670,3	653,6	0,0
Min. [μl/kg skały]	137,5	229,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Średnia [μl/kg skały]	1 446,8	2 714,6	0,0	10 469,0	3 183,6	155,3	0,0
Mediana [μl/kg skały]	1 346,2	2 437,4	0,0	11 371,7	0,0	140,8	0,0
Rozstęp [μl/kg skały]	3 217,9	6 444,1	0,1	22 060,4	42 670,3	653,6	0,0
Liczba próbek	49	49	49	49	49	49	49
Anhydryt – gaz desorbowany							
Max. [μl/kg skały]	695,1	1 006,6	0,0	3 868,8	57 716,0	1 243,4	0,0
Min. [μl/kg skały]	0,1	0,6	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0
Średnia [μl/kg skały]	40,4	81,0	0,0	572,2	1 034,3	117,7	0,0
Mediana [μl/kg skały]	11,3	30,6	0,0	242,8	0,0	46,7	0,0
Rozstęp [μl/kg skały]	695,0	1 006,0	0,0	3 863,8	57 716,0	1 243,4	0,0
Liczba próbek	87	87	87	87	87	87	87
Anhydryt – gaz resztkowy							
Max. [μl/kg skały]	2 725,8	11 987,6	30,4	20 971,8	33 892,9	1 312,9	0,0
Min. [μl/kg skały]	33,0	46,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Średnia [μl/kg skały]	518,6	1 254,3	0,5	1 681,8	1 176,7	116,9	0,0
Mediana [μl/kg skały]	338,8	638,7	0,0	0,0	0,0	76,4	0,0
Rozstęp [μl/kg skały]	2 692,8	11 941,4	30,4	20 971,8	33 892,9	1 312,9	0,0
Liczba próbek	87	87	86	87	87	87	87
Sól kamienna – gaz desorbowany							
Max. [μl/kg skały]	356,0	1 145,7	0,3	5 281,1	1 565 945,7	56 856,4	0,0
Min. [μl/kg skały]	0,9	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Średnia [μl/kg skały]	30,1	90,5	0,0	531,8	199 280,3	3 203,0	0,0
Mediana [μl/kg skały]	7,7	34,1	0,0	133,1	0,0	166,0	0,0
Rozstęp [μl/kg skały]	355,1	1 144,5	0,3	5 281,1	1 565 945,7	56 856,4	0,0
Liczba próbek	32	32	32	32	32	32	32
Sól kamienna – gaz resztkowy							
Max. [μl/kg skały]	251,9	1 026,2	0,2	2 542,7	15 290,9	913,1	0,0
Min. [μl/kg skały]	5,8	6,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Średnia [μl/kg skały]	51,4	233,7	0,0	446,2	1 547,0	179,8	0,0
Mediana [μl/kg skały]	26,3	117,2	0,0	302,7	0,0	100,5	0,0
Rozstęp [μl/kg skały]	246,1	1 019,7	0,2	2 542,7	15 290,9	913,1	0,0
Liczba próbek	32	32	32	32	32	32	32

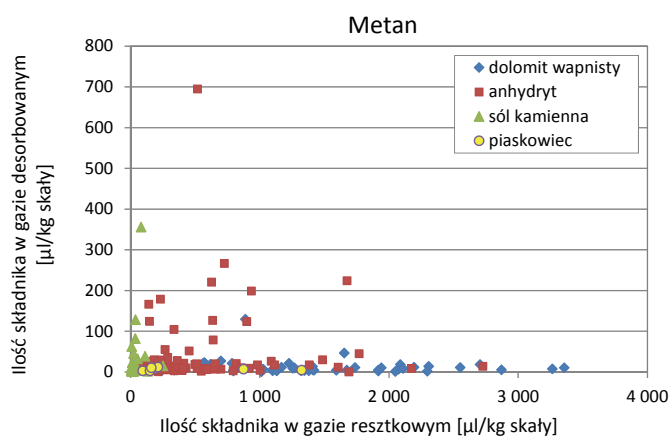
cd. Tablica 1

Oznaczany składnik gazu	C1	∑ CH	∑ zw. S	CO ₂	N ₂ nadm.	H ₂	He
Piaskowiec – gaz desorbowany							
Max. [μl/kg skały]	218,7	234,2	0,8	2 068,9	58 470,1	1 265,4	0,0
Min. [μl/kg skały]	1,2	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Średnia [μl/kg skały]	13,7	20,2	0,0	198,1	8 881,5	113,8	0,0
Mediana [μl/kg skały]	3,8	8,2	0,0	13,4	0,0	0,0	0,0
Rozstęp [μl/kg skały]	217,5	233,0	0,8	2 068,9	58 470,1	1 265,4	0,0
Liczba próbek	24	24	24	24	24	24	24
Piaskowiec – gaz resztkowy							
Max. [μl/kg skały]	1 324,4	3 749,0	0,6	17 731,1	783 276,1	10 180,7	133,6
Min. [μl/kg skały]	18,4	24,5	0,0	1 598,0	0,0	0,0	0,0
Średnia [μl/kg skały]	250,3	657,1	0,1	6 798,8	144 912,2	1 061,5	5,6
Mediana [μl/kg skały]	146,4	189,0	0,0	6 329,4	77 968,7	352,5	0,0
Rozstęp [μl/kg skały]	1 306,0	3 724,5	0,6	16 133,1	783 276,1	10 180,7	133,6
Liczba próbek	24	24	24	24	24	24	24

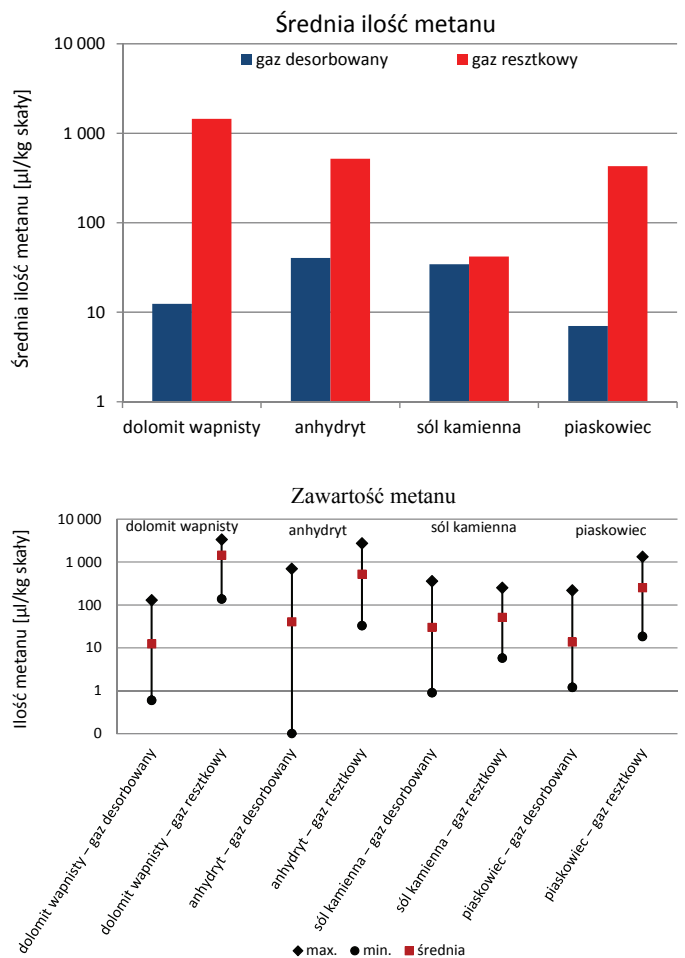
rdzeniowych powinna być wystarczająca dla lepszego usystematyzowania informacji o gazonośności, a tym samym do skorelowania różnych parametrów między sobą.

Zależność pomiędzy ilością węglowodorów a wykształceniem litofacjalnym

Gazy węglowodorowe mogą być wytworzone na drodze biogenicznej podczas procesów mikrobialnych i termogenicznych. W ostatnich trzech dekadach do wyjaśnienia genezy gazów węglowodorowych używa się badań składu trwałych izotopów węgla w metanie, etanie, propanie, butanach i pentanach oraz trwałych izotopów wodoru w metanie [8]. Wielu cennych informacji odnośnie wyjaśnienia genezy gazów węglowodorowych, a także wskazania miejsc o zwiększonym nagromadzeniu gazów może dostarczyć wnikliwa analiza gazu



Rys. 1. Zawartość metanu w gazie desorbowanym i resztkowym dla różnych typów skał



Rys. 2. Zależność: a) średnich ilości metanu (po lewej), b) zawartości metanu (wraz z wartościami max., min. i średnimi) (po prawej) w gazie desorbowanym i resztkowym od wykształcenia litofacjalnego

desorbowanego i resztkowego próbek o różnym wykształceniu litofacjalnym.

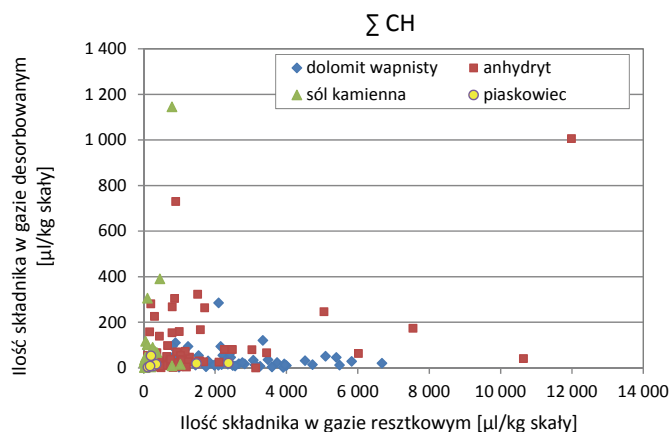
Ilości metanu dla próbek reprezentujących anhydryt są mocno zróżnicowane (rysunek 1). Podwyższoną zawartość metanu możemy zauważyć zarówno w gazie desorbowanym, jak i resztkowym. Zdecydowanie największe ilości metanu wydzielili się w próbkach dolomitu wapnistego gazu resztkowego, jednocześnie przy bardzo niskich jego ilościach w gazie desorbowanym (rysunki 1 i 2). Podobny trend można zauważyć w przypadku próbek piaskowca, dla których przy stosunkowo małych ilościach metanu w gazie desorbowanym – jego ilość znacznie zwiększa się w gazie resztkowym, który został uwolniony dopiero w procesie degazacji. Zależność ta może sugerować, że zamknięty w porach gaz został wygenerowany i uwięziony w skale *in situ*. Z kolei próbki soli kamiennej charakteryzują się stosunkowo niską zawartością metanu, przede wszystkim w gazie resztkowym. Na tej podstawie można je zaklasyfikować do skał o niskim potencjale akumulacyjnym.

Według Kotarby gaz ziemny wytworzony w karbońskiej skale macierzystej migrował przez gruboklastyczne utwory czerwonego spągowca do utworów węglanowych Ca1 (wapień cechsztyński – cykl PZ1) [8]. Strefa tektoniczna Świnina na obszarach górniczych ZG Rudna i Polkowice–Sieroszowice (z którego zostały pobrane próbki) może być zakorzeniona w utworach czerwonego spągowca i pozwalać na przepływ gazu do pułapek w węglanach Ca1 [8]. Ilości gazu resztkowego wydzielonego w trakcie procesu degazacji oraz zawarta w nich duża ilość węglowodorów może potwierdzać tego typu teorię, świadcząc tym samym o dobrych właściwościach akumulacyjnych skał takich jak: dolomit wapnisty, anhydryt oraz piaskowiec (rysunki 3 i 4).

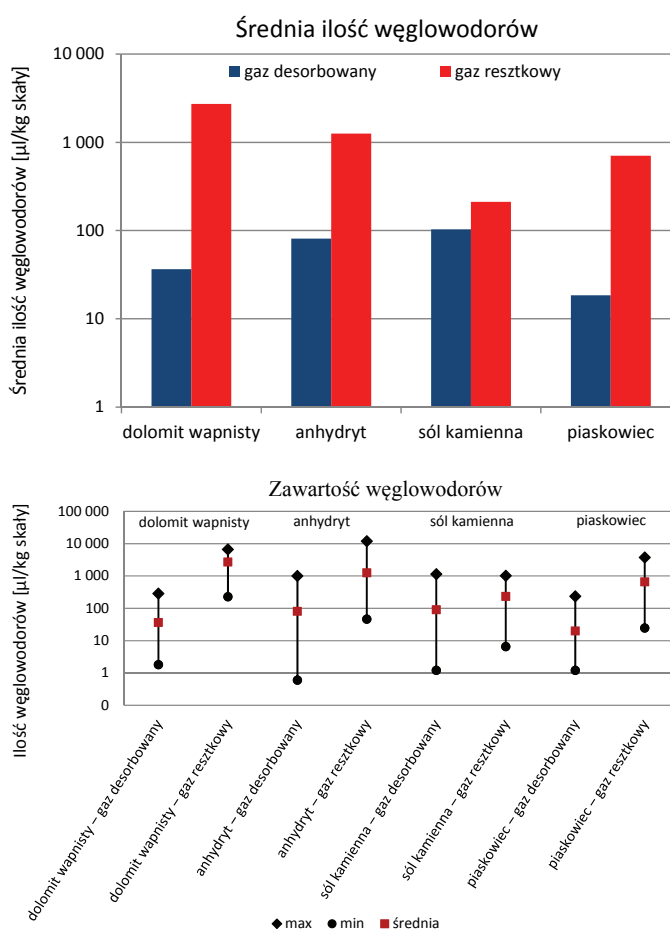
Zależność pomiędzy ilością dwutlenku węgla a wykształceniem litofacjalnym

Dwutlenek węgla jest wytwarzany w czasie różnych naturalnych procesów biogenicznych i abiogenicznych, takich jak: utlenienie kopalnej substancji organicznej, dekarboksylacja lipidów, mikrobialne i termogeniczne przeobrażenie kopalnej substancji organicznej, równowaga chemiczna pomiędzy skaleniem, ilami i minerałami węglanowymi w obrębie skał zbiornikowych zarówno silikoklastycznych, jak i węglanowych, utlenienie węglowodorów przez wody zmineralizowane, termalna (metamorficzna) dekarbonizacja węglanów, mikrobialna i termochemiczna redukcja siarczanów, hydroliza węglanów oraz aktywność endogeniczna (magmatyczna) [8, 9, 10].

Podobną zależność jak w przypadku węglowodorów (z przeważającą ilością metanu) możemy zauważyć dla dwutlenku węgla (rysunki 5 i 6). Największa ilość tego składnika gazu wydzielona została w gazie resztkowym, zarówno w próbkach dolomitu

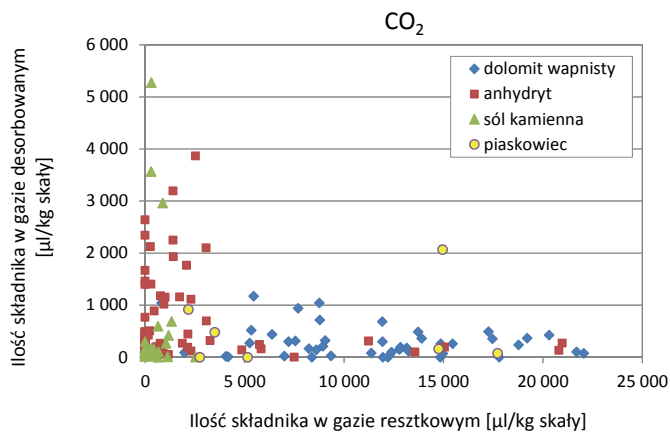


Rys. 3. Sumaryczna zawartość węglowodorów w gazie desorbowanym i resztkowym dla różnych typów skał

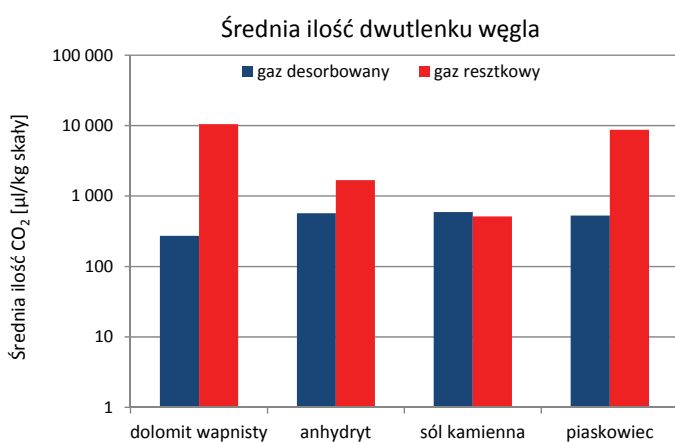


Rys. 4. Zależność: a) średnich ilości węglowodorów (po lewej), b) zawartości węglowodorów (wraz z wartościami: max., min. i średnimi) (po prawej) w gazie desorbowanym i resztkowym od wykształcenia litofacjalnego

wapnistego, jak i piaskowca, co potwierdza założenie, że gaz w tych utworach litologicznych mógł zostać wygenerowany *in situ*. Natomiast dla próbek anhydrytowych zawartość CO₂ jest mocno zróżnicowana zarówno w gazie desorbowanym, jak i resztkowym (analogicznie jak w przypadku węglowodorów). Z kolei próbki soli kamiennej charakteryzują się



Rys. 5. Zawartość dwutlenku węgla w gazie desorbowanym i resztkowym dla różnych typów skał



Rys. 6. Zależność średnich ilości CO₂ w gazie desorbowanym i resztkowym od wykształcenia litofacjalnego

najniższą ilością dwutlenku węgla w gazie resztkowym, tym samym potwierdzając fakt, że tego typu skały posiadają niski potencjał akumulacyjny.

Zależność pomiędzy ilością siarkowodoru i innych związków siarki a wykształceniem litofacjalnym

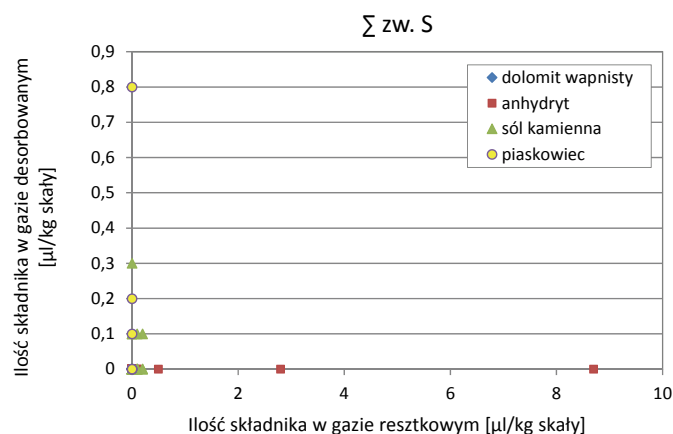
Geneza siarkowodoru jest jednym z najbardziej skomplikowanych problemów geochemii. Może się on wytwarzać w wielu procesach, takich jak [8, 10, 11]:

- mikrobialna redukcja siarczanów,
- termochemiczna (abiogeniczna) redukcja siarczanów (TSR – *thermochemical sulphate reduction*),
- termiczny rozkład organicznych związków siarki ropy naftowej i kopalnej substancji organicznej,
- reakcja siarki elementarnej z substancją organiczną (węglowodorami),
- emanacje wulkaniczne i juwenilne (proces abiogeniczny). Siarkowódor doskonale rozpuszcza się w wodzie. Niekiedy jego zawartość jest tak duża, że wody te można uznać za

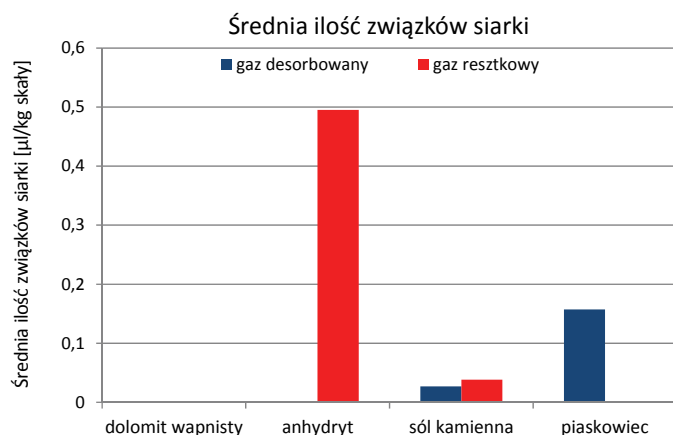
siarkowodorowe lub siarczkowe. W wodach siarkowódor może się znajdować w formie gazu wolnego lub rozpuszczonego, a także w postaci zdysocjowanej z wytworzeniem jonów HS⁻, a rzadziej S²⁻ [8].

Siarkowódor występujący w serii złożowej ZG Polkowice–Sieroszowice i Rudna w strefie głębokości eksploatacji rud i soli od 900 m do około 1200 m (temperatura 35÷45°C) może powstawać w procesie mikrobialnej redukcji anhydrytu dolnego (A1d) cyklu PZ1 (Werra) bądź mógł migrować, szczególnie z wodami złożowymi, do strefy eksploatacji [8].

Największe ilości siarkowodoru oraz innych związków siarki (takich jak: merkaptany i siarczek dimetylowy) stwierdzono w próbkach anhydrytu gazu resztkowego (rysunki 7 i 8), co może być potwierdzeniem pochodzenia H₂S z procesu mikrobialnej redukcji siarczanów. Niewielkie ilości związków siarki, które pojawiły się w próbkach piaskowca w gazie desorbowanym, mogą z kolei świadczyć o migracyjnym pochodzeniu gazu.



Rys. 7. Sumaryczna zawartość związków siarki w gazie desorbowanym i resztkowym dla różnych typów skał



Rys. 8. Zależność średnich ilości związków siarki w gazie desorbowanym i resztkowym od wykształcenia litofacjalnego

Zależność pomiędzy ilością azotu a wykształceniem litofacjalnym

Azot cząsteczkowy może pochodzić [8]:

- z praatmosfery i zostać uwięziony w skałach osadowych podczas sedymentacji,
- z rozpadu heterogenicznych związków w kopalnej substancji organicznej (w formie rozproszonej lub węgla) lub w ropie naftowej,
- z rozpadu NH_4 w minerałach ilastych i skaleniach,
- z wód formacyjnych w skałach magmowych, metamorficznych lub z soli.

Azot cząsteczkowy może też być wytworzony w procesach abiogenicznych w płaszczu Ziemi [3].

Największe ilości azotu nadmiarowego (niezwiązanego z zanieczyszczeniem próbki powietrzem) wydzielili się w gazie resztkowym piaskowców (rysunki 9 i 10). Zależność ta może sugerować, że zamknięty w porach gaz został wygenerowany i uwięziony w skale *in situ*. Natomiast największą zawartość tego składnika stwierdzono w próbkach gazu desorbowanego z soli kamiennej, co można wiązać z migracyjnym

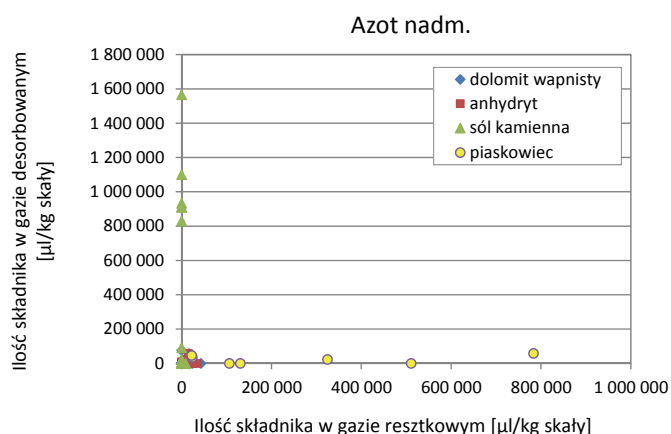
charakterem gazu bądź panującym w kopalniach złota i miedzi środowiskiem bogatym w azot, który najprawdopodobniej powstał na drodze następujących przemian chemicznych [14]:

1. $2\text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
2. $8\text{NH}_3 + 3\text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ = 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$
3. $8\text{NH}_4^+ + 3\text{HSO}_4^- = 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{S} + 12\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}^+$

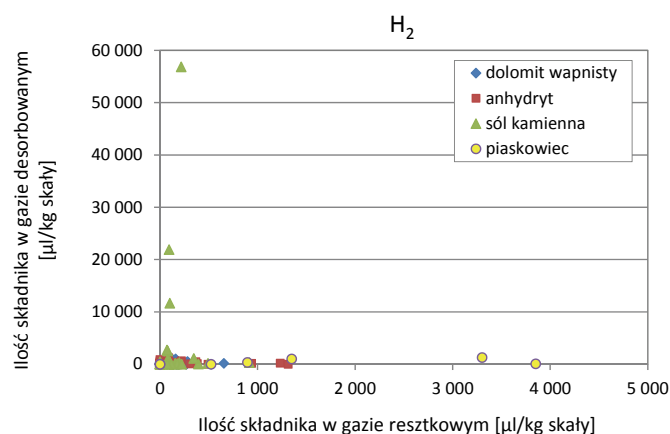
Badania gazu resztkowego pod kątem ilości azotu nadmiarowego potwierdziły wysokie zdolności akumulacyjne piaskowców, natomiast nieco gorsze dolomitów i anhydrytów.

Zależność pomiędzy ilością wodoru a wykształceniem litofacjalnym

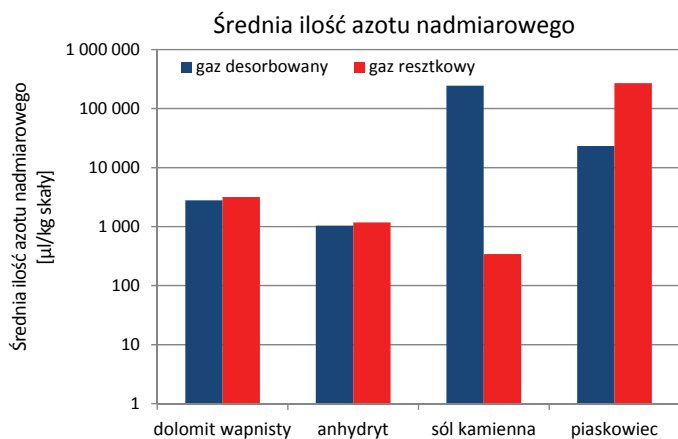
Podobne zależności dla próbek o różnym wykształceniu litofacjalnym jak w przypadku azotu nadmiarowego zaobserwowano dla wodoru. Największe ilości tego składnika wydzielili się w gazie desorbowanym dla próbek soli kamiennej (rysunki 11 i 12), zaś w gazie resztkowym – dla piaskowców (prawdopodobnie wygenerowany *in situ*).



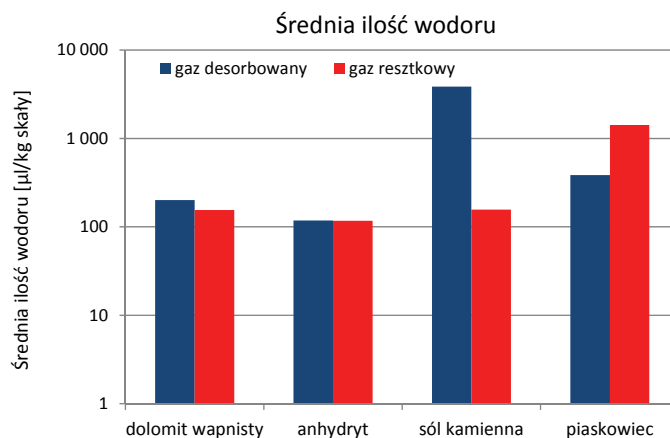
Rys. 9. Zawartość azotu nadmiarowego w gazie desorbowanym i resztkowym dla różnych typów skał



Rys. 11. Zawartość wodoru w gazie desorbowanym i resztkowym dla różnych typów skał



Rys. 10. Zależność średnich ilości azotu nadmiarowego w gazie desorbowanym i resztkowym od wykształcenia litofacjalnego



Rys. 12. Zależność średnich ilości wodoru w gazie desorbowanym i resztkowym od wykształcenia litofacjalnego

Podsumowanie

W artykule przedstawiono zależność różnego typu parametrów geochemicznych od wykształcenia litofacjalnego badanych skał, pochodzących przede wszystkim z utworów miedzionośnych. W związku z tym przeanalizowano skład molekularny gazów pod kątem obecności węglowodorów, dwutlenku węgla, azotu nadmiarowego, helu, wodoru oraz związków siarki. Badania przeprowadzono na próbkach gazu desorbowanego oraz na próbkach gazu resztkowego i na tej podstawie zostały określone pewne prawidłowości zmian jakościowo-ilościowych, co w konsekwencji pozwala na przewidywanie lokalizacji miejsc kumulacji poszczególnych składników gazowych.

Wyniki badań wykonanych w ramach realizacji niniejszej pracy pozwoliły zatem wysnuć następujące wnioski:

1. Wielu cennych informacji odnośnie wyjaśnienia genezy gazów węglowodorowych i ich związków z miejscami zwiększonej akumulacji może dostarczyć wnikliwa analiza gazu desorbowanego i resztkowego próbek o różnym wykształceniu litofacjalnym.
2. Ilość i skład molekularny gazów pobranych *head space* oraz gazów wydzielonych w trakcie degazacji rdzeni skalnych są mocno skorelowane z wykształceniem litofacjalnym badanych rdzeni.
3. Ilości gazu resztkowego wydzielonego w trakcie procesu degazacji oraz zawarta w nim duża ilość różnego typu składników gazowych (zwłaszcza węglowodorów, z największym udziałem metanu, oraz dwutlenek węgla) świadczą o dobrych właściwościach akumulacyjnych skał takich jak: dolomit wapnisty, anhydryt oraz piaskowiec. Natomiast próbki soli kamiennej należy zaklasyfikować do skał o niskim potencjale akumulacyjnym.
4. Wysoka zawartość dwutlenku węgla (podobnie jak w przypadku węglowodorów) w gazie resztkowym badanych próbek dolomitów i piaskowców może sugerować, że gaz w tych utworach litologicznych mógł zostać wygenerowany *in situ*.
5. Największe ilości siarkowodoru oraz innych związków siarki (takich jak merkaptany i siarczek dimetylowy) stwierdzono w próbkach anhydrytu gazu resztkowego, co może być potwierdzeniem pochodzenia H₂S z procesu mikrobialnej redukcji siarczanów i jego generacji w skale *in situ*.
6. Największe ilości azotu nadmiarowego, wodoru i helu wydzielili się w gazie resztkowym piaskowców. Zależność ta może sugerować, że zamknięty w porach gaz został wygenerowany i uwięziony w skale *in situ*.
7. Wysoka zawartość azotu nadmiarowego i wodoru w próbkach gazu desorbowanego z soli kamiennej może być związana z migracyjnym charakterem gazu bądź ze środowiskiem kopalnianym bogatym w azot.
8. Wykonane prace potwierdzają celowość prowadzenia badań składu gazu desorbowanego i resztkowego w celu przewidywania kierunków ekshalacji gazowych, co może przyczynić się do utrzymania bezpieczeństwa w kopalniach.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2018, nr 12, s. 884–893, DOI: 10.18668/NG.2018.12.02

Artykuł nadesłano do Redakcji 5.01.2018 r. Zatwierdzono do druku 22.05.2018 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Zależność pomiędzy wykształceniem litofacjalnym a ilością i składem molekularnym gazów pochodzących z degazacji rdzeni skalnych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 33/SG/2017, nr archiwalny: DK-4100-20/2017.

Literatura

- [1] Dutka B., Kudasik M., Wierzbicki M.: *Nowe metody i narzędzia dla badania zjawiska nagłego wyrzutu węgla i gazu*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN 2007, t. 9, nr 1–4, s. 137–147.
- [2] Gogolewska A.: *Analiza zagrożenia wyrzutami gazów i skał w złożu węgla kamiennego w niecce walbrzyskiej z zastosowaniem narzędzi GIS*. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej 2011, nr 133, s. 49–73.
- [3] Gold T., Held M.: *Helium–nitrogen–methane systematics in natural gases of Texas and Kansas*. J. Petrol. Geol. 1987, vol. 10, nr 4, s. 415–424.
- [4] Janiga M., Kania M.: *Degazacja próbek skał – ocena ilościowa i jakościowa gazu resztkowego*. Nafta-Gaz 2014, nr 1, s. 8–13.
- [5] Kaczmarek W., Rożek R.: *Historia poszukiwań i rozpoznania złóż rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej w okresie powojennym*. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej 2006, nr 117, Studia i Materiały nr 32, s. 113–121.
- [6] Kania M., Janiga M.: *Elementy walidacji metody analitycznej oznaczania w mieszaninie gazowej związków węglowodorowych oraz N₂, O₂, CO i CO₂ za pomocą dwukanałowego, zaworowego chromatografu gazowego AGILENT 7890A*. Nafta-Gaz 2011, nr 11, s. 812–824.
- [7] Kasztelewicz Z., Ptak M., Patyk M., Sikora M.: *Dylematy polskiego górnictwa podziemnego na progu 2015 roku*. Przegląd Górniczy 2015, nr 4, s. 8–21, UKD 622.333:622.34:622.363.1.
- [8] Kotarba M.J., Bilkiewicz E., Manecki M., Pawlik W., Ciesielczyk A., Selerowicz T.: *Pochodzenie i zagrożenia siarkowodorem i wysokociśnieniowym gazem ziemnym w złożu kopalń rud miedzi Polkowice-Sieroszewice i Rudna – wstępne badania izotopowe i mineralogiczne*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 2017, nr 469, s. 9–34, DOI: 10.5604/01.3001.0010.0068.
- [9] Liu Q.Y., Worden R.H., Jin Z.J., Liu W.H., Li J., Gao B.,

- Zhang D.W., Hu A.P., Yang C.: *TSR versus non-TSR processes and their impact on gas geochemistry and carbon stable isotopes in Carboniferous, Permian and Lower Triassic marine carbonate gas reservoirs in the Eastern Sichuan Basin, China*. Geochim. Cosmochim. Acta 2013, vol. 100, s. 96–115.
- [10] Machel H.G.: *Bacterial and thermochemical sulphate reduction in diagenetic settings: old and new insights*. Sedim. Geol. 2001, vol. 140, nr 1–2, s. 143–175.
- [11] Mankiewicz P.J., Pottorf R.J., Kozar M.G., Vrolijk P.: *Gas geochemistry of the Mobile Bay Jurassic Norphlet Formation: thermal controls and implications for reservoir connectivity*. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 2009, vol. 93, nr 10, s. 1319–1346.
- [12] Wirth H.: *Bezpieczeństwo surowcowe Polski w globalnej gospodarce – nowa era rozwoju KGHM*. Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, 2013.
- [13] Wirth H., Kubacki K., Zienkiewicz J.: *Strategia KGHM Polska Miedź SA na lata 2009–2018*. Górnictwo i Geologia 2010, t. 5, z. 3.
- [14] Zaw K., Huston D.L., Large R.R., Mernagh T., Hoffmann C.F.: *Microthermometry and geochemistry of fluid inclusions from the Tennant Creek gold-copper deposits: implications for ore deposition and exploration*. Mineral. Deposita 1994, vol. 29, nr 3, s. 288–300.

Akty prawne i normatywne

- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 stycznia 2013 r. w sprawie zagrożeń naturalnych w zakładach górniczych (Dz.U. z 2015 r., poz. 1702 i 2204 oraz z 2016 r., poz. 949).
- [16] Stan bezpieczeństwa i higieny pracy w górnictwie w 2005 roku. Wyższy Urząd Górniczy, Katowice 2006.



Mgr Małgorzata KANIA
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: kaniam@inig.pl



Mgr inż. Marek JANIGA
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: marek.janiga@inig.pl

OFERTA

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: bio-markerów, chromatograficzne, GC/MS, GC/MS/MS, składu izotopowego GC-IRMS;
- interpretacja danych geofizyki wiertniczej.



Kierownik: dr inż. Grzegorz Leśniak
Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
Telefon: 12 617 76 87
Faks: 12 430 38 85
E-mail: grzegorz.lesniak@inig.pl

