

POMIARY EMISJI METANU W WYBRANYCH REJONACH POLSKICH KARPAT ZEWNĘTRZNYCH

Methane emission measurements in selected areas of the Polish Outer Carpathians

Henryk SECHMAN & Marek DZIENIEWICZ

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Surowców Energetycznych;
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: sechman@agh.edu.pl*

Treść: W pracy przedstawiono wyniki pomiarów dynamiki stężeń metanu oraz jego emisji. Badania wykonano metodą komór statycznych na wybranych 16 stanowiskach położonych na obszarze polskich Karpat Zewnętrznych. Mierzono zmiany stężeń gazów węglowodorowych oraz dwutlenku węgla naturalnie uchodzących do atmosfery z powierzchni terenu, a także z głębokości 1 metra. Zmiany stężeń analizowano w różnych interwałach czasowych: od kilku minut do prawie 30 godzin. Stężenia metanu wahały się od ok. 1.6 ppm do prawie 8000 ppm. Dynamika zmian tych stężeń była najwyraźniejsza, kiedy metan wypływał z otworu o głębokości 1 m i zmieniała się w przedziale od -0.23 do $100.7 \text{ ppm}\cdot\text{min}^{-1}$. Obliczone wielkości emisji wahały się od -24.5 do $10\,606.9 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, przy średniej $304.5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ i medianie $0.21 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Wyniki badań pozwoliły na zoptymalizowanie metodyki pomiarów terenowych, a także na szacunkową ocenę ilości metanu uwalnianego z jednostki powierzchni orogenu karpackiego w jednostce czasu.

Słowa kluczowe: powierzchniowe badania geochemiczne, Karpaty, gaz glebowy, metoda komór statycznych, emisja metanu

Abstract: The paper presents measurement results of dynamics of methane concentrations and its emission. The investigations were carried out with application of the method of static chambers in 16 stations located in the Polish Outer Carpathians. The measurements included changes of concentrations of hydrocarbon gases and carbon dioxide, which naturally escape to the atmosphere from the land surface and flow from the depth of 1 m. The concentration changes were analyzed in various time intervals: from a few minutes up to almost 30 hours. Methane concentrations ranged from approximately 1.6 ppm up to nearly 8000 ppm. Dynamics of its concentrations was most distinct when it was flowing from the depth of 1 m and it was changing within the range of -0.23 to $100.7 \text{ ppm}\cdot\text{min}^{-1}$. The calculated emission quantities ranged from -24.5 to $10\,606.9 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, with the mean value equal to $304.5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ and median of $0.21 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. The results of the investigations enabled the authors to optimize the methodology of field measurements and to estimate the quantity of methane which escapes from an area unit of the Carpathian orogen during a time unit.

Key words: surface geochemical survey, Carpathians, soil gas, static chambers method, emission of methane

WPROWADZENIE

Powierzchniowe badania geochemiczne metodą gazu wolnego prowadzone są od kilkadziesiąt lat na obszarze polskich Karpat Zewnętrznych. Badania te wykonywano głównie pod kątem prospekcji naftowej. Należy zaznaczyć, że do badań wykorzystywano stopniowo udoskonalaną metodykę opróbowania terenowego, a także coraz to nowszą aparaturę pomiarową. Wyniki powierzchniowych badań geochemicznych na obszarze Karpat fliszowych zawsze pozwalały na wykartowanie stref, w których stwierdzano anomalne stężenia węglowodorów w powietrzu glebowym. Obecność anomalii wskazywała na występowanie aktywnego przenikania do powierzchni zakumulowanych w głębi składników (np. Szura & Klewski 1949, Strzetelski 1955, Celary *et al.* 1961, Głogoczowski 1963, Olewicz 1965, Dzieńiewicz *et al.* 1978, 1979a, b, Dzieńiewicz & Rusta 1979, Górecki *et al.* 1997, Dzieńiewicz & Sechman 2008a, b).

Powierzchniowe badania geochemiczne przeprowadzone w roku 2007 i 2008 (Dzieńiewicz & Sechman 2008a, b) w wybranych strefach polskich i ukraińskich Karpat fliszowych miały na celu uściślenie rozpoznania modelu geologiczno-złożowego. Wyniki tych badań pozwoliły na zarejestrowanie efektów migracji (przenikania) węglowodorów ze źródeł o różnym składzie i zalegających na różnych głębokościach. Mechanizm przenikania węglowodorów do powierzchni jest zróżnicowany i warunkowany procesami dyfuzji i efuzji. W literaturze światowej efekty tych procesów są określane mianem mikrowycieków (*microseepage*) (Etiope & Klusman 2002, Etiope 2008). Zjawiska takie, podobnie jak makrowycieki ropy naftowej na powierzchnię terenu lub ekshalacje gazowe, występowały i nadal występują na obszarze Karpat Zewnętrznych (Link 1952, Kuśmerek *et al.* 2007, Kuśmerek & Machowski 2008). Powierzchniowe wycieki węglowodorów z jednej strony potwierdzają istnienie procesów wgłębego generowania węglowodorów oraz miejsc ich akumulacji, a z drugiej wskazują na ciągły, powolny proces ich destrukcji. W związku z tym określenie ilości węglowodorów uwalnianych współcześnie z jednostki powierzchni orogenu karpackiego może stanowić przyczynek do oszacowania strat ich pierwotnego potencjału węglowodorowego (Kuśmerek *et al.* 2007).

Należy zaznaczyć, że obserwowane makroskopowo naturalne objawy węglowodorów (makrowycieki) występują w określonych miejscach. Są one najbardziej rozpowszechnione w kulminacjach struktur fałdowych i strefach zdyslokowanych uskokiemi bądź nasunięciami (Kuśmerek *et al.* 2007, Kuśmerek & Machowski 2008). Natomiast strefy mniej lub bardziej aktywnego mikroprzenikania do powierzchni lekkich składników węglowodorowych mają znacznie szerszy zasięg. Wynika to z faktu, że w sprzyjających warunkach mogą one pojawiać się wszędzie tam, gdzie występują drobne szczeliny, a nawet mikrospeknięcia nadkładu skalnego (Saunders *et al.* 1999, Brown 2000). Potwierdzają to badania wykonane w wielu prowincjach naftowych Świata (np. Sokołow & Grigoriew 1962, Philp 1987, Klusman 1993, Tedesco 1995, Schumacher 2000, Sechman & Dzieńiewicz 2005, Dzieńiewicz & Sechman 2008a). Spośród składników węglowodorowych największą mobilnością charakteryzuje się metan, który jest uznawany przez niektórych badaczy za swego rodzaju „gaz nośny” odgrywający dominującą rolę w transporcie i dystrybucji śladowych ilości innych składników gazowych (np. He, Rn) przenikających z głębi skorupy ziemskiej do powierzchni (Etiope & Martinelli 2002).

W pracy podjęto próbę oszacowania ilości metanu uwalnianego z jednostki powierzchni orogenu karpackiego w jednostce czasu. W tym celu wykonano badania jego emisji do atmosfery. Poza wstępną oceną wielkości emisji badania miały również na celu optymalizację metodyki pomiarowej.

ZAKRES I METODYKA BADAŃ TERENOWYCH I LABORATORYJNYCH

Do przeprowadzenia badań wytypowano 16 stanowisk (Fig. 1), które usytuowano w miejscach, gdzie w latach 2007–2008 pobierano próbki gazu podglebowego, realizując powierzchniowe badania geochemiczne (Dzieniewicz & Sechman 2008, Sechman & Dzieniewicz 2009).

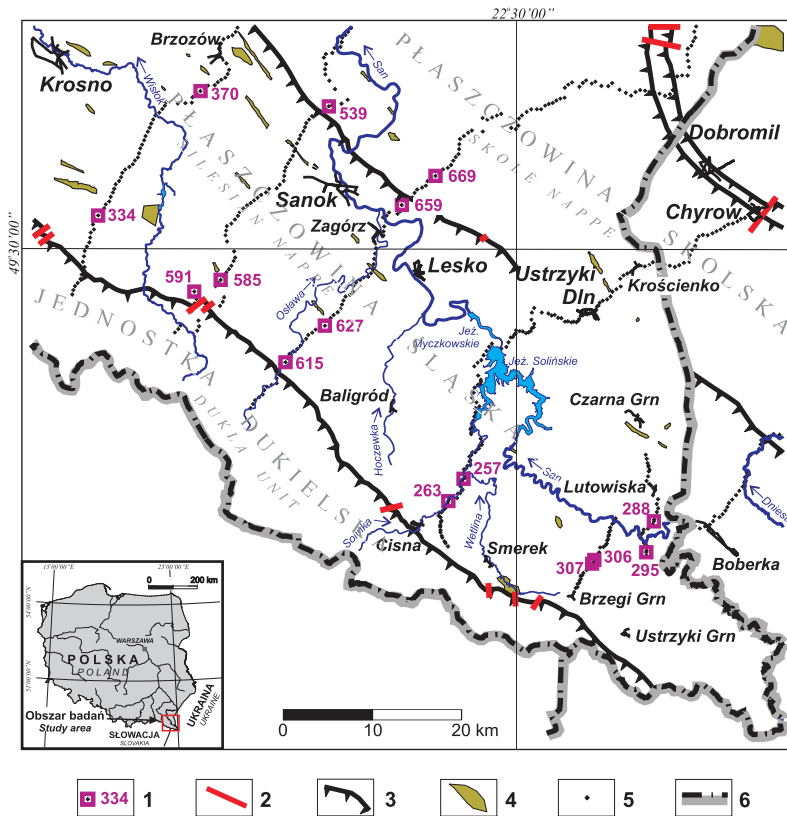


Fig. 1. Lokalizacja stanowisk badawczych: 1 – stanowiska badawcze, 2 – uskoki, 3 – nasunięcia, 4 – udokumentowane złoża węglowodorów, 5 – punkty pomiarów geochemicznych wykonanych w latach 2007–2008, 6 – granica państwa

Fig. 1. Location of the investigation stations: 1 – investigation stations, 2 – faults, 3 – overthrusts, 4 – documented hydrocarbon deposits, 5 – points of geochemical measurements conducted in the years 2007–2008, 6 – state border

14 stanowisk zostało rozmieszczonych w obrębie zasięgu płaszczowiny śląskiej pomiędzy południkiem przebiegającym przez Krosno a wschodnią granicą państwa. Natomiast dwa stanowiska usytuowano nieco na północ od brzegu nasunięcia płaszczowiny śląskiej (Fig. 1). Spośród 16 wytypowanych do badań stanowisk 13 zlokalizowano w miejscach, gdzie wcześniej stwierdzono podwyższone stężenia alkanów gazowych w strefie przypowierzchniowej, natomiast trzy w miejscach, gdzie stężenia tych składników nie przekraczały wyznaczonego poziomu tła (Dzieńiewicz & Sechman 2008a, b, Sechman & Dzieńiewicz 2009). Na każdym stanowisku rozmieszczano 2–5 tzw. komór statycznych. Ich liczba była uzależniona od warunków topograficznych występujących na stanowiskach pomiarowych. Następnie z każdej komory pobierano próbki gazu w określonych interwałach czasowych. Ogółem pobrano 207 próbek z 47 komór statycznych.

Badania terenowe

Badania terenowe zostały przeprowadzone w okresie październik – listopad 2008 r.

Do badań wybrano następujące stanowiska badawcze: 257, 263, 288, 295, 306, 307, 334, 370, 539, 585, 591, 615, 627, 659, 669 (Fig. 1). Numeracja stanowisk badawczych jest zgodna z numeracją punktów, w których w latach 2007–2008 wykonano pomiary geochemiczne (Dzieńiewicz & Sechman 2008a, b). Ich lokalizację w terenie określono na podstawie współrzędnych geograficznych, wykorzystując urządzenie GPSmap-76S.

W pomiarach terenowych wykorzystano metodę komór statycznych (Leventhal 1992, Korus *et al.* 2005, Dzieńiewicz *et al.* 2006, Sechman *et al.* 2006). Metoda ta polega na poborze próbek gazu w określonych interwałach czasowych z wewnętrznej przestrzeni zamkniętej komory zainstalowanej na powierzchni terenu. Komorę stanowiła czasza wykonana ze stali nierdzewnej o objętości 10.8 dm³. Umożliwiała ona odizolowanie od atmosfery powierzchni terenu w kształcie koła o polu 7.1 dm² (Fig. 2A).

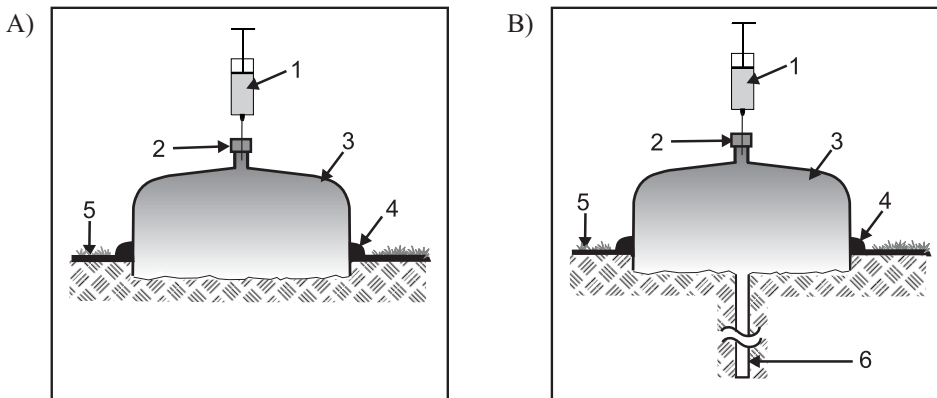


Fig. 2. Sposób pomiarów emisji naturalnej (A) oraz z wykorzystaniem otworu (B): 1 – gazoszczelna strzykawka, 2 – gumowa przepona, 3 – czasza komory statycznej, 4 – uszczelnienie, 5 – powierzchnia terenu, 6 – otwór

Fig. 2. Measurement methods for natural emission (A) and with the use of a well (B): 1 – gas-tight syringe, 2 – rubber diaphragm, 3 – cap of the static chamber, 4 – seal, 5 – land surface, 6 – well

Z uwagi na fakt, że badania te miały charakter pilotażowy (eksperymentalny), zrealizowano je w dwóch wariantach metodycznych (etapach). Najpierw wykonano pomiary naturalnej emisji na powierzchni terenu, a następnie z wykorzystaniem otworu o średnicy 1 cm i głębokości ok. 1.0 m. Należy zaznaczyć, że pomiar emisji na powierzchni terenu pozwala na oszacowanie jedynie tej ilości metanu, która nie uległa bakteryjnej destrukcji i jest uwalniana do atmosfery (Etiope & Klusman 2002). Przyjmuje się, że największa aktywność bakterii metanotrofowych, w zależności od warunków ekologicznych, występuje do głębokości ok. 0.8 m (Kunicki-Goldfinger 1994). Warstwa ta uważana jest przez niektórych badaczy za specyficzny „filtr bakteryjny”, który może znacząco zmniejszać lub całkowicie niwelować wpływ metanu do atmosfery (Klusman 2005). W związku z tym na wybranych stanowiskach porównano wyniki pomiarów emisji na powierzchni oraz z wykorzystaniem otworu.

Pomiary emisji naturalnej

W pierwszym etapie pomiary wykonano na stanowiskach 334, 370 (Fig. 1). Na każdym stanowisku zainstalowano po pięć komór statycznych, rozmieszczając je zgodnie z kierunkiem rozciągłości wytyczonego wcześniej profilu (Dzieniewicz & Sechman 2008a, b, Sechman & Dzieniewicz 2009). Jedną z komór zainstalowano dokładnie w miejscu wcześniej wykonanego pomiaru geochemicznego, oznaczając ją numerem tego punktu (np. 334). Następne komory rozmieszczano wzdłuż rozciągłości wyznaczonego wcześniej profilu, oznaczając je dodatkowo literami alfabetu (np. 334-A, 334-B itd.). Odległości pomiędzy komorami pomiarowymi wynosiły od 80 do 130 m i były uzależnione od warunków topograficznych. Lokalizację każdej komory pomiarowej określono dodatkowo za pomocą urządzenia GPSmap-76S.

Instalacja komór polegała na usunięciu trawy i wierzchniej warstwy gleby do głębokości ok. 10 cm, a następnie wciśnięciu krawędzi komory w podłoże. Dodatkowo uszczelniano powierzchnię ścianek komory bezpośrednio przylegających do gleby (Fig. 2A). Następnie z każdej komory pobierano próbki gazu o objętości 50 ml w określonych odstępach czasowych. Z komory o numerze 334 pobrano siedem próbek gazu – po 60, 120, 180, 960, 1140, 1320 i 1500 minutach od momentu zainstalowania komory. Natomiast z pozostałych komór (334-A, 334-B, 334-C, 334-D, 370, 370-A, 370-B, 370-C i 370-D) pobrano po trzy próbki – po 180, 360 i 540 minutach od momentu zainstalowania komory. Dodatkowo przed zainstalowaniem każdej z komór pobierano próbki powietrza atmosferycznego z nad powierzchni terenu. Podczas poboru każdej próbki gazu mierzono ciśnienie atmosferyczne i określano temperaturę gleby na głębokości 10 cm. Pobrane próbki gazu przetwarzano do pojemników wypełnionych uprzednio nasyconym roztworem NaCl i transportowano do laboratorium w pozycji „do góry dnem”. Objętość pojemników na próbki (ok. 60 ml) pozwalała na pozostawienie części solanki, która stanowiła dodatkowe zabezpieczenie pobranej próbki gazu przed ewentualną ingerencją atmosfery.

Ogółem pobrano 54 próbki gazu z dziesięciu komór statycznych.

Pomiary emisji z wykorzystaniem otworu

Badania wykonano na stanowiskach odpowiadających następującym punktom pomiarowym: 257, 263, 288, 295, 307, 539, 585, 591, 615, 659 i 669. Na każdym ze stanowisk zainstalowano po trzy komory statyczne. Rozmieszczano je najczęściej wzdłuż wytyczonego

wcześniej kierunku (profilu). Jedną z komór instalowano dokładnie w miejscu wcześniej wykonanego pomiaru geochemicznego, oznaczając ją numerem tego punktu (np. 257). W promieniu ok. 20 m od niej instalowano kolejne dwie komory, oznaczając je numerem stanowiska i symbolami literowymi (np. 257-A, 257-B). Przed zainstalowaniem komory wykonywano otwór do głębokości ok. 1 m za pomocą rurki o średnicy 10 mm (Fig. 2B). Utworzona przez otwór pobocznica walca o wymiarach 100×3.14 cm stanowiła dodatkową powierzchnię emisji, którą uwzględniono w obliczeniach.

Z każdej komory pobierano po trzy próbki gazu (po 10, 30 i 60 minutach) o objętości 50 ml każda. Podobnie jak w pierwszym etapie badań, przed zainstalowaniem każdej komory dodatkowo pobierano tzw. próbkę „zerową”. Prowadzono również pomiary ciśnienia atmosferycznego i określano temperaturę gleby na głębokości 10 cm.

Ogółem w tym etapie badań pobrano 132 próbki gazu z 33 komór statycznych.

Dodatkowe badania porównawcze

Stosując analogiczną metodykę opróbowań terenowych, na wybranych dwóch stanowiskach (306 i 627) wykonano badania mające na celu porównanie zmienności stężeń metanu będącego efektem naturalnej emisji oraz uwalnianego z dodatkowego otworu. Na stanowisku 306 w roku 2007 zarejestrowano anomalne stężenie metanu wynoszące prawie 20% obj. oraz ponad 68 ppm cięższych alkanów. Natomiast na stanowisku 627 w roku 2008 stwierdzono tylko 5.6 ppm metanu oraz śladowe stężenie sumy cięższych alkanów – 0.03 ppm. Na każdym ze wspomnianych stanowisk zainstalowano po dwie komory statyczne w odległości ok. 1.5 m od siebie. W jednej badano emisję naturalną (N), a w drugiej z wykorzystaniem otworu (O). W ten sposób z komór o symbolach 306-N i 306-O pobrano po siedem próbek gazu (po 10, 30, 90, 150, 405, 1415 i 1705 minutach). Podobnie z komór o symbolach 627-N i 627-O pobrano po siedem próbek gazu (po 10, 30, 60, 126, 482, 1397 i 1777 minutach). Istniejące różnice czasowe dotyczące pomiarów na powyższych stanowiskach wynikały z logistyki prowadzonych badań.

Badania laboratoryjne

Pobrane próbki gazu analizowano pod kątem zawartości metanu i jego gazowych homologów (etan, propan, i-butan, n-butan), gazowych alkenów (etylen, propylen, 1-buten) oraz dwutlenku węgla. Zawartość wyższych alkanów, gazowych alkenów i dwutlenku węgla oraz wzajemne relacje pomiędzy nimi pozwalają na eliminację zaburzających (nienaturalnych) emisji. Dotyczy to np. efektów współczesnych procesów biochemicznych lub zanieczyszczeń antropogenicznych (Lundegard *et al.* 2000).

Ogółem przeanalizowano 207 próbek gazu, wykonując na nich 1656 jednostkowych oznaczeń. Analizy pobranych próbek realizowano metodą chromatografii gazowej.

Oznaczenia węglowodorów przeprowadzono na aparacie GC 8160 firmy FISOONS Instruments z wykorzystaniem detekcji płomieniowo-jonizacyjnej, stosując następujące parametry pracy: kolumna metalowa (średnica wew. 4 mm) o długości 1.3 m wypełniona Activated Alumina (mesh 100/120), przepływ gazu nośnego (hel) – 60 ml/min, programowana temperatura termostatu: 90°C – 3 min, przyrost 90°C do 200°C (30°C/min), 200°C – 3 min,

temperatura pracy detektora FID – 270°C, temperatura pracy komory nastrzykowej – 120°C. Objętość analizowanej próbki wynosiła 1 ml.

Oznaczenia dwutlenku węgla wykonano, na aparacie firmy CARLO ERBA Instruments z wykorzystaniem detekcji cieplno-przewodnościowej, stosując następujące parametry pracy: kolumna metalowa (średnica wew. 4 mm) o długości 2.5 m wypełniona porowatym polimerem HaySep, przepływ gazu nośnego (argon) – 30 ml/min, temperatura termostatu – 65°C – stała, temperatura detektora TCD (baza – 60°C, włókna – 180°C), objętość analizowanej próbki – 2 ml (przy użyciu dziesięciodrożnego, automatycznego zaworu dozującego firmy VALCO).

Cyfrową obróbkę chromatogramów wykonano, stosując program integrujący Peak-Simple. Interpretację jakościowo-ilościową przeprowadzono przy użyciu gazów kalibracyjnych firmy SUPELCO i ALLTECH metodą standardu zewnętrznego. Oszacowany błąd wynosił $\pm 2\%$ wyznaczanej wartości.

METODYKA ANALIZ STATYSTYCZNYCH ZBIORÓW POMIERZONYCH STĘŻEŃ

W celu wstępnej charakterystyki zbiorów uzyskanych stężeń węglowodorów gazowych i dwutlenku węgla policzono i wyznaczono ich parametry statystyczne. Parametry te policzono i zestawiono oddzielnie dla tzw. „emisji naturalnej” – pomiar na powierzchni terenu, oraz oddzielnie dla emisji pomierzonej z wykorzystaniem dodatkowego otworu. Z uwagi na niewielką liczbę próbek, w których stwierdzono śladowe ilości cięższych homologów metanu oraz węglowodorów nienasyconych, w dalszej części analizowano tylko zbiory stężeń metanu i dwutlenku węgla.

W celu przeprowadzenia ogólnej oceny postaci rozkładów wartości analizowanych zbiorów stężeń metanu i dwutlenku węgla skonstruowano histogramy, które uzupełniono wykresami prawdopodobieństwa. Liczbę klas na histogramach policzono jako zaokrągloną wartość pierwiastka kwadratowego z liczby danych, pozostawiając ostatnie klasy jako otwarte (Piłatowska 2006).

W celu przeprowadzenia oceny zależności pomiędzy pomierzonymi stężeniami metanu a dwutlenku węgla skonstruowano wykresy korelacyjne w kartezjańskim układzie współrzędnych XY. Wykresy te wykonano dla zbiorów wielkości uzyskanych przy pomiarach emisji naturalnej i oddzielnie dla pomiarów emisji uzyskanych z wykorzystaniem otworu. W przypadku tego ostatniego, z uwagi na duży zakres zmienności pomierzonych stężeń, przed wykonaniem wykresu wielkości te zlogarytmowano. Na wykresach zaznaczono wygenerowaną komputerowo liniową zależność, dla której policzono współczynnik determinacji R^2 .

Wykonano również korelacje zmian kierunkowych pomiędzy metanem a dwutlenkiem węgla. W przypadku gdy pomiędzy kolejnymi pomiarami wykonanymi w danej komorze statycznej stężenia metanu i dwutlenku węgla wzrastały, zmiany pomiędzy nimi określano jako zgodne. Natomiast gdy np. stężenie metanu malało, a stężenie dwutlenku węgla rosło, zmiany te określano jako przeciwne. Wyniki wykonanych korelacji przedstawiono graficznie

w formie diagramów obrazujących udziały procentowe zgodnych i przeciwnych kierunków zmian. Diagramy takie skonstruowano oddzielnie dla zbiorów wielkości uzyskanych przy pomiarach emisji naturalnej i oddzielnie dla pomiarów emisji uzyskanych z wykorzystaniem otworu.

W celu porównania zmienności stężeń metanu będącego efektem naturalnej jego emisji oraz uwalnianego z wykorzystaniem dodatkowego otworu wykonano wykres liniowy obrazujący dynamikę zmian stężeń zarejestrowanych na stanowiskach 306-N, 306-O, 627-N i 627-O.

METODYKA OBLICZANIA WIELKOŚCI EMISJI METANU

Wielkość emisji metanu obliczono, opierając się na założeniach teoretycznych i metodyce szczegółowo przedstawionych w pracach dotyczących tego typu pomiarów na obszarach zlikwidowanych kopalń węgla kamiennego (Korus *et al.* 2002, Dzieńiewicz *et al.* 2006).

Do obliczeń naturalnej emisji metanu oraz emisji z wykorzystaniem otworu wykorzystano zależność (Korus *et al.* 2002, Dzieńiewicz *et al.* 2006), którą nieco zmodyfikowano

$$E^{\text{CH}_4} = \frac{V_p}{A} \cdot \frac{M_W \cdot T_0 \cdot p}{M_W \cdot p_0 \cdot (T_0 + t_{gl})} \cdot n^{\text{CH}_4} \quad (1)$$

gdzie:

- E^{CH_4} – emisja metanu [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$],
- $\frac{V_p}{A}$ – parametr komory (V_p – objętość w dm^3 , A – powierzchnia emisji w dm^2),
- M_W – ciężar cząsteczkowy gazu (dla metanu $M_W = 16 \text{ g}$),
- M_V – objętość 1 mola gazu w warunkach normalnych ($p_0 = 1013 \cdot 10^2 \text{ Pa}$, $T_0 = 273 \text{ K}$) (dla metanu $M_V = 22.4 \text{ dm}^3$),
- t_{gl} – temperatura gleby w czasie pomiaru [$^{\circ}\text{C}$] ($T_0 = 273 \text{ K}$),
- p – ciśnienie atmosferyczne w czasie pomiaru [Pa],
- $n^{\text{CH}_4} = \frac{dc}{dt}$ – dla $t \rightarrow 0$ (szybkość narostu stężenia CH_4 w komorze [$\text{ppm} \cdot \text{min}^{-1}$] uzyskana na podstawie funkcji narostu stężenia).

Zależność (1) posłużyła do wykonania obliczeń wielkości emisji naturalnej ($E_n^{\text{CH}_4}$) i emisji z wykorzystaniem otworu ($E_{n+o}^{\text{CH}_4}$). W pierwszym przypadku parametr komory $\frac{V_p}{A}$ wynosił 1.52 ($V_p = 10.8 \text{ dm}^3$, $A = 7.1 \text{ dm}^2$), natomiast w drugim parametr ten był równy 1.06. Zmiana ta wynikała z faktu, że po wykonaniu otworu powiększyły się objętość i powierzchnia odpowiednio o wartości 0.079 dm^3 (objętość wykonanego otworu) i 3.15 dm^2 (powierzchnia wykonanego otworu).

Wykorzystywane w zależności (1) wielkości temperatury gleby i ciśnienia atmosferycznego przyjmowano jako wartości uśrednione z pomiarów wykonanych podczas opróbowań. Wynikało to z niewielkiego zakresu zmienności mierzonych wielkości.

W celu oceny dynamiki zmian stężeń metanu skonstruowano wykresy liniowe obrazujące zmiany pomierzonych stężeń w funkcji czasu. Naniesiono na nich, wyznaczony komputerowo, liniowy trend zmian stężeń metanu. Dla wyznaczonej linii trendu podano współczynnik determinacji R^2 oraz równanie prostej. Na podstawie wyznaczonych parametrów prostej policzono dynamikę zmian (narostu lub spadku) stężenia metanu w komorach ($E_n^{\text{CH}_4}$, $E_{n+o}^{\text{CH}_4}$). Spośród skonstruowanych wykresów zaprezentowano dwa przykłady, które uzupełniono zmianami stężeń dwutlenku węgla. Policzone wielkości zmian stężeń metanu podano w ppm na minutę ($\text{ppm}\cdot\text{min}^{-1}$) i zestawiono tabelarycznie, oddzielnie dla pomiarów emisji naturalnej i oddzielnie dla pomiarów emisji wykonanych z wykorzystaniem otworu. W tabelach tych zestawiono również policzone, wg algorytmu (1), wartości emisji metanu ($E_n^{\text{CH}_4}$, $E_{n+o}^{\text{CH}_4}$). Wielkości te podano w miligramach na metr kwadratowy na dobę ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$). Dodatkowo zestawiono w nich również podstawowe parametry statystyczne zmian stężeń metanu i policzonych wartości emisji.

W celu ustalenia optymalnego czasu poboru próbek gazu z komór statycznych przeanalizowano gradienty zmian stężeń metanu. W związku z tym policzono różnice pomiędzy stężeniami zarejestrowanymi w następujących czasach: 10–0 min, 30–10 min i 60–30 min. W ten sposób uzyskano trzy zbiory gradientów stężeń. Dla zbiorów tych policzono podstawowe parametry statystyczne i przedstawiono je graficznie.

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Charakterystyka statystyczna zbiorów stężeń pomierzonych metodą komór statycznych (emisja naturalna)

W strumieniu węglowodorów gazowych naturalnie uchodzących z litosfery do atmosfery w rejonie badań zarejestrowano przede wszystkim metan. Jego stężenia wahały się w zakresie od ok. 1.5 do ok. 3.7 ppm. Spośród cięższych alkanów sporadycznie stwierdzano śladowe ilości etanu (do ok. 0.07 ppm) i propanu (do ok. 0.01 ppm). Natomiast wśród węglowodorów nienasyconych w kilku próbkach stwierdzono śladową obecność etylenu (do ok. 0.02 ppm). Rejestrowane stężenia dwutlenku węgla wahały się w granicach od ok. 0.1% obj. do ok. 0.8% obj. (Tab. 1).

Rozkład pomierzonych stężeń metanu ma charakter dwumodalny (Fig. 3A). Na przedstawionym histogramie można zauważyć dwa ząbujące się podzbiory bez wyróżniających się wartości anomalnych. Potwierdza to wykres prawdopodobieństwa, na którym punkty układają się wzdłuż jednej prostej (Fig. 3C).

Rozkład pomierzonych stężeń dwutlenku węgla ma charakter więcej niż jednomodalny (Fig. 4A). Na wykresie prawdopodobieństwa (Fig. 4C) zaznaczają się dwie populacje stężeń. Pierwsza obejmuje wartości do ok. 0.2% obj., natomiast druga – powyżej 0.2% obj.

Tabela (Table) 1

Podstawowe parametry statystyczne obliczone dla stężeń alkanów, alkenów i dwutlenku węgla oznaczonych w próbkach gazu pobranych z komór statycznych usytuowanych na stanowiskach: 334, 370 i 627-N. Min – wartość minimalna, Max – wartość maksymalna, M_e – mediana, X_{gr} – wartość średnia, S – odchylenie standardowe, U – procentowy udział próbek z pomierzonym składnikiem >0

Basic statistical parameters calculated for concentrations of alkanes, alkenes and carbon dioxide determined in gas samples taken from static chambers located in stations 334, 370 and 627-N. Min – minimum value, Max – maximum value, M_e – median, X_{gr} – mean value, S – standard deviation, U – percentage of samples with a measured constituent >0

Parametr statystyczny Statistical parameter	Alkany / Alkanes				Alkeny / Alkenes			Dwutlenek węgla Carbon dioxide	
	metan methane	etan ethane	propan propane	i-butan i-butane	n-butan n-butane	etylen ethylene	propylen propylene		1-buten 1-butene
Min [ppm]	1.52	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.08*
Max [ppm]	3.68	0.065	0.013	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.81*
X_{gr} [ppm]	2.50	0.005	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.37*
S [ppm]	0.52	0.012	0.002	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.22*
M_e [ppm]	2.59	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.35*
U [%]	100.0	21.7	3.3	0.0	0.0	15.0	0.0	0.0	100.0

* – wartość minimalną, maksymalną, średnią, odchylenie standardowe i medianę podano w % obj.

* – minimum value, maximum value, mean value, standard deviation and median were given in vol. %

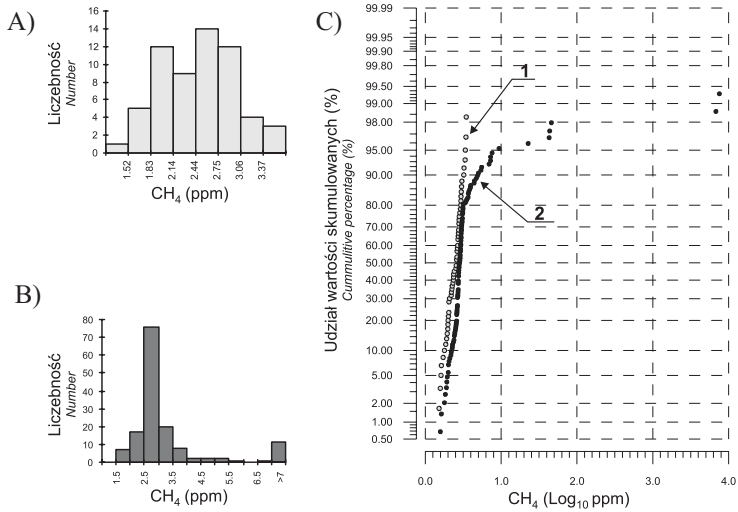


Fig. 3. Histogramy stężeń metanu pomierzonych metodą komór statycznych (A), metodą komór statycznych z wykorzystaniem otworu (B) oraz rozkłady prawdopodobieństwa (C): 1 – pomiary emisji naturalnej, 2 – pomiary emisji z wykorzystaniem otworu

Fig. 3. Histograms of methane concentrations measured with application of the method of static chambers (A), method of static chambers with the use of a well (B), and probability distributions (C): 1 – measurements of natural emission, 2 – measurement of emission with the use of a well

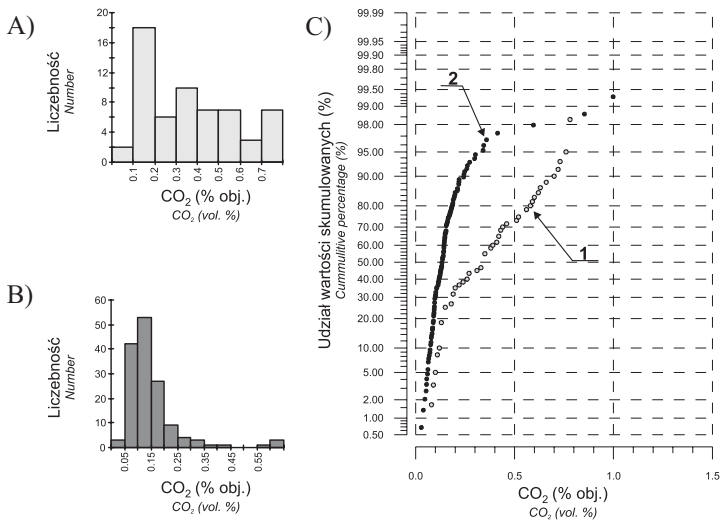


Fig. 4. Histogramy stężeń dwutlenku węgla pomierzonych metodą komór statycznych (A), metodą komór statycznych z wykorzystaniem otworu (B) oraz rozkłady prawdopodobieństwa (C): 1 – pomiary emisji naturalnej, 2 – pomiary emisji z wykorzystaniem otworu

Fig. 4. Histograms of carbon dioxide concentrations measured with application of the method of static chambers (A), method of static chambers with the use of a well (B), and probability distributions (C): 1 – measurements of natural emission, 2 – measurement of emission with the use of a well

Charakterystyka statystyczna zbiorów stężeń pomierzonych metodą komór statycznych z wykorzystaniem otworu

W strumieniu węglowodorów gazowych uchodzących do atmosfery powstałym z połączenia naturalnej emisji oraz z wykonanego dodatkowego otworu rejestrowano wszystkie alkanany (od C_1 do C_4), alkeny (od C_2 do C_4) oraz dwutlenek węgla. Wśród alkanów przeważał metan, którego stężenia wahały się od ok. 1.6 ppm do prawie 8000 ppm. Etan zarejestrowano prawie w co piątej próbce w ilości do ok. 0.2 ppm. Propan pomierzono w ok. 9% badanych próbek w ilościach do ok. 0.1 ppm, i-butan stwierdzono w ok. 4% próbek, a jego stężenie dochodziło do ok. 0.05 ppm; n-butan pomierzono w ponad 5% próbek, a maksymalne stężenie wyniosło ok. 0.03 ppm (Tab. 2). Wśród węglowodorów nienasyconych obecność etylenu stwierdzono w 7.5% badanych próbek. Jego stężenia dochodziły do ok. 0.02 ppm. Propylen zarejestrowano statystycznie w co dziesiątej próbce (maksymalnie 0.131 ppm), a 1-buten pomierzono w ponad 3% badanych próbek o stężeniach do ok. 0.1 ppm. Rejestrowane stężenia dwutlenku węgla wahały się w granicach od ok. 0.03% obj. do ok. 1.1% obj. (Tab. 2).

Należy stwierdzić, że pomierzone stężenia składników alkanowych i alkenowych są wyraźnie wyższe w przypadku pomiarów emisji z wykorzystaniem otworu. Taki stan rzeczy wynika z „ekranującego” charakteru przypowierzchniowej warstwy gleby – utrudniającej naturalną emisję tych gazów do atmosfery.

Rozkład stężeń metanu ma charakter jednomodalny z prawostronną asymetrią i widocznym ogonem anomalnym. Główna populacja zawarta jest w przedziale od ok. 1.5 do ok. 4 ppm, natomiast wartości powyżej 4 ppm można uznać za anomalne (Fig. 3B). Na wykresie prawdopodobieństwa, w obrębie populacji wartości anomalnych, można wyróżnić kilka podzbiorów (4–6.3 ppm, 6.3–10 ppm i powyżej 10 ppm) (Fig. 3C).

Rozkład pomierzonych stężeń dwutlenku węgla ma również charakter jednomodalny z wyraźną asymetrią prawostronną. W tym przypadku główną populację określa przedział od ok. 0.05% obj. do ok. 0.25% obj. Od 0.25% obj. do ok. 0.45% obj. zaznacza się anomalny „ogon”. Powyżej 0.55% obj. wyodrębnia się zbiór wartości anomalnych o niewielkiej liczebności (Fig. 4B, 4C).

Relacje i zależności pomiędzy stężeniami metanu a dwutlenku węgla

Stężenia metanu i dwutlenku węgla nie wykazują zależności korelacyjnych. Współczynnik determinacji R^2 dla stężeń uzyskanych z pomiarów emisji naturalnej wynosi 0.14 (Fig. 5A), natomiast współczynnik ten dla zlogarytmowanych wartości stężeń uzyskanych z pomiarów emisji z wykorzystaniem otworu wynosi 0.03 (Fig. 5B). Jednak naniesione komputerowo linie trendów wskazują na pewne tendencje. W przypadku wyników uzyskanych z pomiarów emisji naturalnej wzrostom stężeń metanu odpowiadają spadki stężeń dwutlenku węgla. (Fig. 5A). Może to wynikać z działalności mikroorganizmów utleniających metan do dwutlenku węgla (Waleńczak 1987, Klusman 1993, 2003). Zgodne trendy zmian pomiędzy zlogarytmowanymi stężeniami metanu i dwutlenku węgla, w przypadku pomiarów emisji z wykorzystaniem otworu, sugerują mniejszy udział procesów mikrobialnych. Powyższe sugestie potwierdzają korelacje zmian kierunkowych (Fig. 5C, D).

Tabela (Table) 2

Podstawowe parametry statystyczne obliczone dla stężeń alkanów, alkenów i dwutlenku węgla oznaczonych w próbkach gazu pobranych z komór statycznych usytuowanych na stanowiskach: 257, 263, 288, 295, 307, 539, 585, 591, 615, 659, 669, 306-W i 627-W. Min – wartość minimalna, Max – wartość maksymalna, M_e – mediana, X_{sr} – wartość średnia, S – odchylenie standardowe, U – procentowy udział próbek z pomierzonym składnikiem >0

Basic statistical parameters calculated for concentrations of alkanes, alkenes and carbon dioxide determined in gas samples taken from static chambers located in stations 257, 263, 288, 295, 307, 539, 585, 591, 615, 659, 669, 306-W, and 627-W. Min – minimum value, Max – maximum value, M_e – median, X_{sr} – mean value, S – standard deviation, U – percentage of samples with a measured constituent >0

Parametr statystyczny Statistical parameter	Alkany / Alkanes					Alkeny / Alkenes			Dwutlenek węgla Carbon dioxide
	metan methane	etan ethane	propan propane	i-butan i-butane	n-butan n-butane	etylen ethylene	propylen propylene	1-buten 1-butene	
Min [ppm]	1.6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.03*
Max [ppm]	7880.0	0.202	0.080	0.048	0.034	0.022	0.131	0.070	1.14*
X_{sr} [ppm]	155.0	0.006	0.002	0.001	0.001	0.001	0.006	0.001	0.16*
S [ppm]	1052.0	0.021	0.009	0.005	0.005	0.004	0.022	0.006	0.14*
M_e [ppm]	2.8	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.14*
U [%]	100.0	19.0	8.8	4.1	5.4	7.5	10.2	3.4	100.0

* – wartość minimalną, maksymalną, średnią, odchylenie standardowe i medianę podano w % obj.

* – minimum value, maximum value, mean value, standard deviation and median were given in vol. %

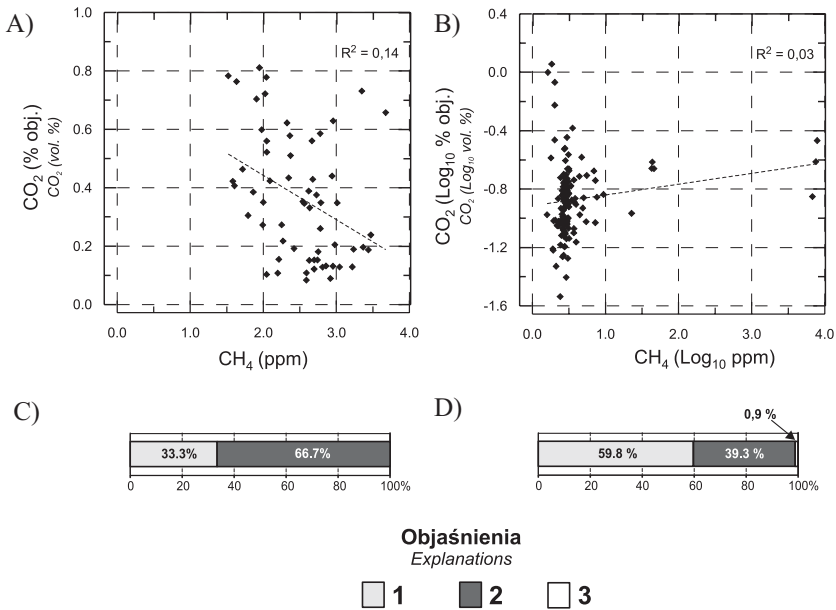


Fig. 5. Wykresy korelacyjne pomiędzy stężeniami metanu i dwutlenku węgla pomierzonymi metodą komór statycznych (A), metodą komór statycznych z wykorzystaniem otworu (B). Diagramy korelacji kierunkowych pomiędzy stężeniami metanu i dwutlenku węgla pomierzonymi metodą komór statycznych (C), metodą komór statycznych z wykorzystaniem otworu (D): 1 – zgodne kierunki zmian, 2 – przeciwnie kierunki zmian, 3 – brak zmian jednego z parametrów

Fig. 5. Diagrams of correlation between methane and carbon dioxide concentrations measured with application of the method of static chambers (A) and method of static chambers with the use of a well (B). Diagrams of directional correlations between methane and carbon dioxide concentrations measured with application of the method of static chambers (C) and method of static chambers with the use of a well (D): 1 – conformable directions of changes, 2 – opposite directions of changes, 3 – absence of changes of one of the parameters

Badania porównawcze na stanowiskach 306 i 627

Na stanowisku 306 pomierzono wyższe stężenia metanu niż na stanowisku 627 (Fig. 6). Jest to konsekwencją ich lokalizacji, ponieważ pierwszy usytuowano w miejscu, gdzie wcześniej zarejestrowano anomalne stężenie metanu, a drugi w miejscu, gdzie oscylowało ono w granicach tła (Sechman & Dzieńiewicz 2009).

Na stanowisku 627 pomierzone stężenia metanu fluktuują w granicach od ok. 2 ppm do prawie 3 ppm. Dotyczy to wyników uzyskanych z pomiarów emisji naturalnej (Fig. 6A), a także z wykorzystaniem otworu (Fig. 6B). Zupełnie inny charakter ma rozkład stężeń pomierzonych na stanowisku 306. Stężenia uzyskane podczas pomiarów emisji z wykorzystaniem otworu charakteryzują się wyraźną dynamiką (Fig. 6B). Wzrastają one ponadczterokrotnie w interwale 0–150 minut. Natomiast stężenia uzyskane podczas pomiarów emisji naturalnej zmieniają się w zakresie od ok. 2 ppm do ok. 3 ppm, osiągając najwyższą wartość po 405 minutach (Fig. 6A). Uzyskane wyniki potwierdziły obecność wcześniej zarejestrowanych anomalnych stężeń metanu (Dzieńiewicz & Sechman 2008b, Sechman & Dzieńiewicz 2009),

a równocześnie wskazują, że w tym przypadku strefa przypowierzchniowa hamuje wypływ metanu do atmosfery. Stanowi ona „ekran” utrudniający migrację, w obrębie którego dodatkowo zachodzą współczesne procesy biochemiczne powodujące destrukcję metanu (Waleńczak 1987, Klusman 1993, 2005).

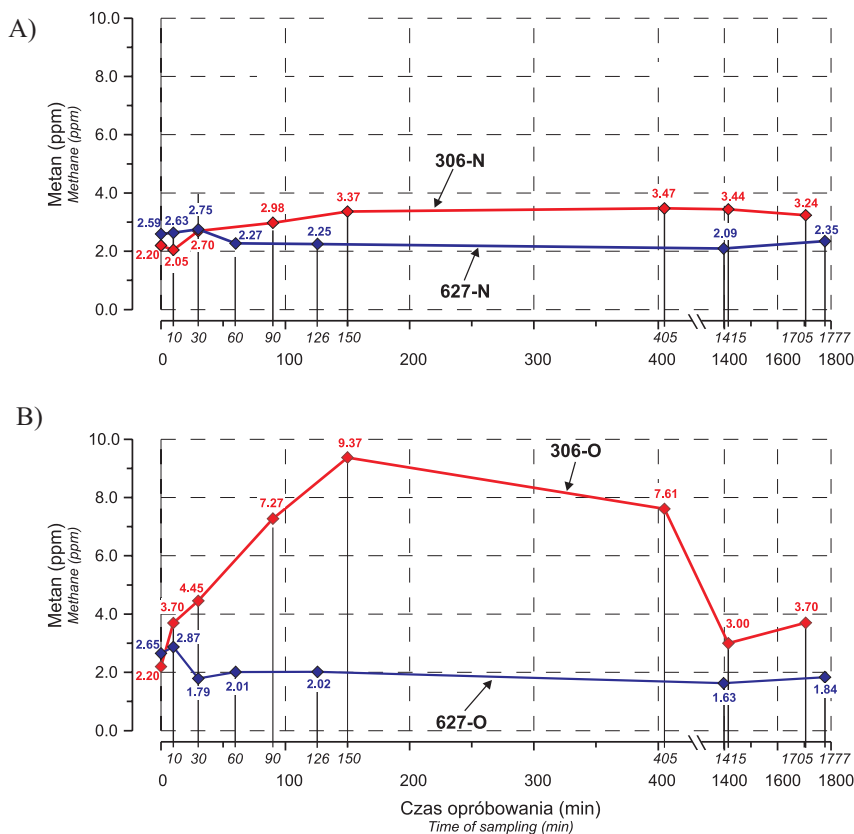


Fig. 6. Dynamika stężeń metanu pomierzonych na stanowiskach 306 i 627: A) emisja naturalna; B) emisja z wykorzystaniem otworu

Fig. 6. Dynamics of methane concentrations measured in stations 306 and 627: A) natural emission; B) emission with the use of a well

Dynamika zmian stężeń metanu

Dynamikę zmian stężeń metanu naturalnie ulatniającego się z powierzchni terenu do atmosfery ($n_n^{\text{CH}_4}$) określa przedział od -0.002 do 0.0005 ppm·min⁻¹. W przeważającej ilości zarejestrowano spadki stężeń (ok. 83%) (Fig. 7, Tab. 3). Natomiast dynamika zmian stężeń metanu naturalnie ulatniającego się z powierzchni terenu oraz z wykonanego otworu ($n_{n+o}^{\text{CH}_4}$) jest znacznie większa. Jej rozpiętość określa przedział od -0.23 do 100.7 ppm·min⁻¹. W tym przypadku ok. 66% zmian stanowią wzrosty stężeń (Fig. 8, Tab. 4).

Analizując dynamikę zmian stężeń metanu, zaobserwowano, że jest ona największa w interwale od 0 do 10 minut, natomiast najmniejsza w czasie od 30 do 60 minut (Fig. 9A). Największy procentowy udział wzrostów stężeń w odniesieniu do wszystkich analizowanych zmian występował również w czasie od 0 do 10 minut, a najmniejszy także w czasie od 30 do 60 minut (Fig. 9B). W związku z tym można przyjąć, że optymalny czas wystarczający do pomierzenia dynamiki zmian stężeń zawiera się w przedziale do 30 minut. Należy dodać, że czasy opróbowań w tego typu badaniach prowadzonych na świeczie są podobne (Drewitt *et al.* 2002, Klusman 2003, Nakano *et al.* 2004, Livingston *et al.* 2006, Baciū *et al.* 2007, Tang *et al.* 2008).

Tabela (Table) 3

Wartości zmian stężeń i emisji metanu policzonych na podstawie pomiarów metodą komór statycznych. Min – wartość minimalna, Max – wartość maksymalna, X_{sr} – wartość średnia, S – odchylenie standardowe, V_s – współczynnik zmienności, M_e – mediana

Values of changes of methane concentrations and emission calculated on the basis of measurements with application of the method of static chambers. Min – minimum value, Max – maximum value, X_{sr} – mean value, S – standard deviation, V_s – coefficient of variation, M_e – median

Lp. <i>Item number</i>	Numer stanowiska <i>Number of site</i>	Zmiana stężenia <i>Change of concentration</i> $n_n^{\text{CH}_4}$ [ppm·min ⁻¹]	Wartość emisji metanu <i>Value of methane emission</i> $E_n^{\text{CH}_4}$ [mg·m ⁻² ·d ⁻¹]
1	334	-0.0005	-0.075
2	334-A	-0.002	-0.301
3	334-B	-0.002	-0.300
4	334-C	-0.00007	-0.011
5	334-D	0.00006	0.009
6	370	-0.0005	-0.075
7	370-A	-0.0009	-0.134
8	370-B	-0.0005	-0.075
9	370-C	-0.0018	-0.269
10	370-D	-0.0016	-0.239
11	306-N	0.0005	0.076
12	627-N	-0.00002	-0.003
Statystyka / <i>Statistics</i>			
	Min	-0.002	-0.301
	Max	0.0005	0.076
	X_{sr}	-0.00078	-0.116
	S	0.00087	0.131
	V_s	-111.5	-112.9
	M_e	-0.0005	-0.075

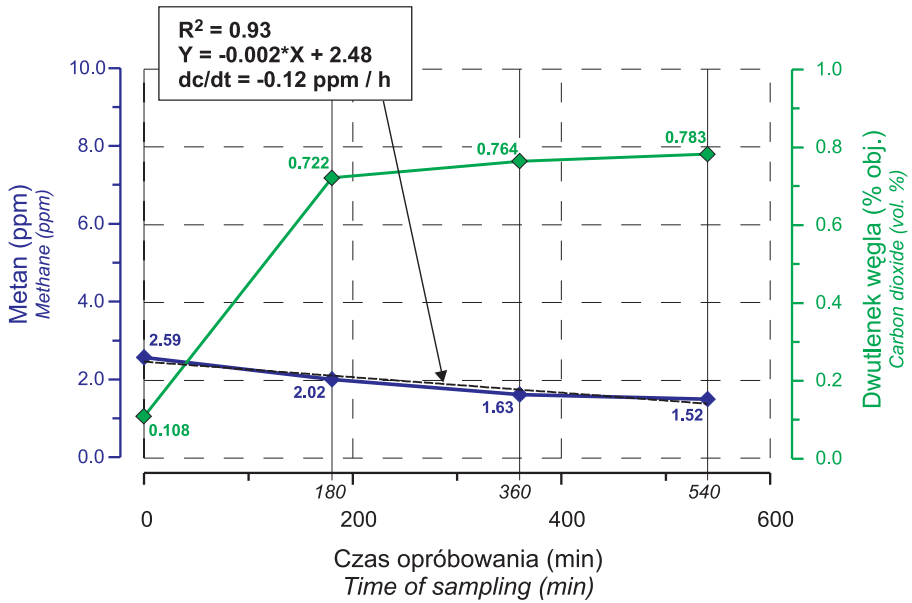


Fig. 7. Dynamika stężeń metanu i dwutlenku węgla pomierzonych na stanowisku 334-A

Fig. 7. Dynamics of methane and carbon dioxide concentrations measured in station 334-A

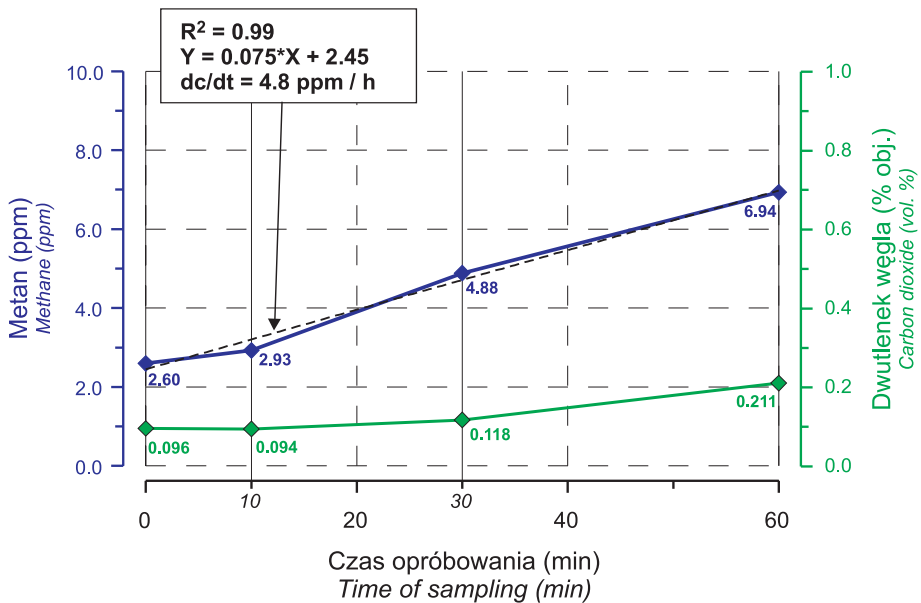


Fig. 8. Dynamika zmian stężeń metanu i dwutlenku węgla pomierzonych na stanowisku 288-B

Fig. 8. Dynamics of methane and carbon dioxide concentrations measured in station 288-B

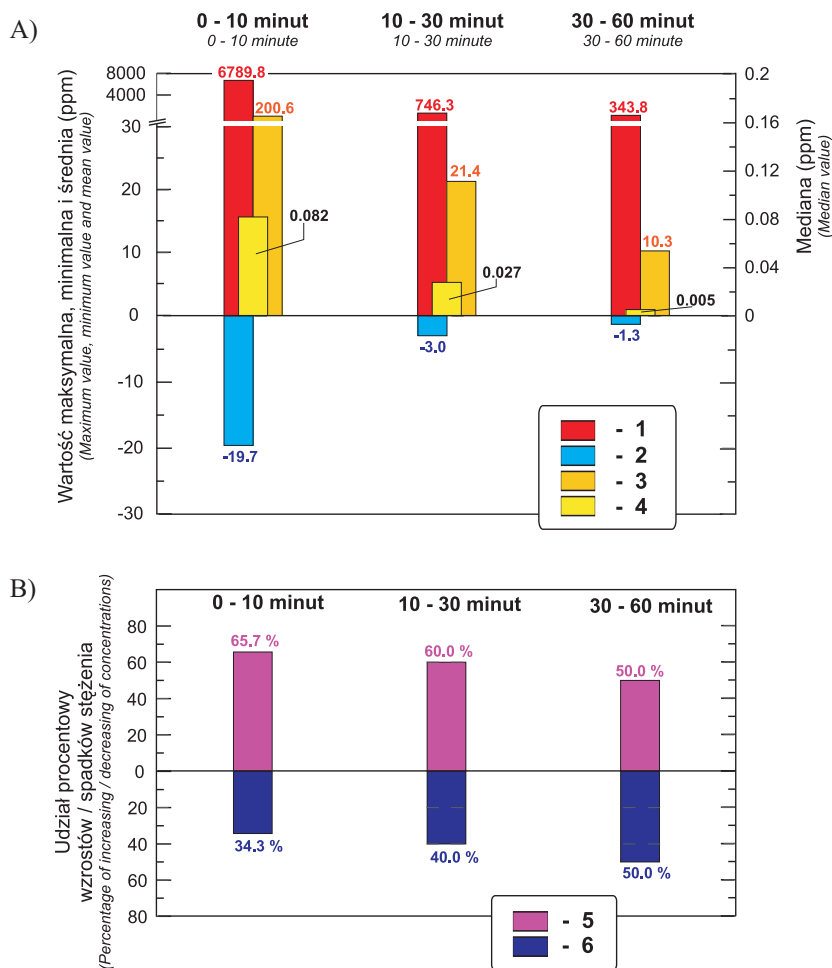


Fig. 9. Statystyka zmian stężeń metanu w interwałach czasowych (A) oraz udziały procentowe wzrostów i spadków stężeń (B): 1 – wartość maksymalna, 2 – wartość minimalna, 3 – wartość średnia, 4 – wartość mediany, 5 – udział procentowy wzrostów stężeń, 6 – udział procentowy spadków stężeń

Fig. 9. Statistics of changes of methane concentrations in time intervals (A) and percentages of concentration increases and decreases (B): 1 – maximum value, 2 – minimum value, 3 – mean value, 4 – median value, 5 – percentage of concentration increases, 6 – percentage of concentration decreases

Wielkości naturalnej emisji metanu ($E_n^{\text{CH}_4}$) są znikome i wahają się w granicach od -0.301 do $0.076 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Jedynie w dwóch komorach statycznych zarejestrowano emisje dodatnie (Tab. 3). Emisja dodatnia wskazuje na wypływ metanu do atmosfery, natomiast emisja ujemna oznacza jego bakteryjną destrukcję w strefie przypowierzchniowej.

Wielkości emisji metanu policzone na podstawie pomiarów komór statycznych z wykorzystaniem otworu ($E_{n+o}^{\text{CH}_4}$) w 65.7% są dodatnie (Tab. 4). Zakres zmienności policzonych emisji obejmuje kilka rzędów wielkości i jest określony przedziałem od -24.5 do $10\ 606.9 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.

Wartość średnia wynosi $304.5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ i jest większa o trzy rzędy wielkości od mediany. Najwyższą wartość emisji pomierzono na stanowisku 539-B (Tab. 4). Policzone wielkości emisji są porównywalne z wielkościami uzyskiwanymi w różnych obszarach przez innych badaczy, w tym również w Karpatach (Christensen *et al.* 1995, Klusman 2005, Tang *et al.* 2008, Etiopie 2009).

Tabela (Table) 4

Wartości zmian stężeń i emisji metanu policzonych na podstawie pomiarów metodą komór statycznych z wykorzystaniem otworu. Min – wartość minimalna, Max – wartość maksymalna, \bar{X}_{sr} – wartość średnia, S – odchylenie standardowe, V_s – współczynnik zmienności, M_e – mediana

Values of changes of methane concentrations and emission calculated on the basis of measurements with application of the method of static chambers with the use of a well. Min – minimum value, Max – maximum value, \bar{X}_{sr} – mean value, S – standard deviation, V_s – coefficient of variation, M_e – mediana

Lp. Item number	Numer stanowiska Number of site	Zmiana stężenia Change of concentration $n_{n+o}^{\text{CH}_4}$ [ppm·min ⁻¹]	Wartość emisji metanu Value of methane emission $E_{n+o}^{\text{CH}_4}$ [mg·m ⁻² ·d ⁻¹]
1	257	0.006	0.643
2	257-A	0.47	50.5
3	257-B	-0.007	-0.747
4	263	0.07	7.46
5	263-A	-0.23	-24.5
6	263-B	-0.03	-3.20
7	288	0.002	0.213
8	288-A	-0.001	-0.106
9	288-B	0.08	8.52
10	295	0.02	2.10
11	295-A	0.004	0.425
12	295-B	0.004	0.422
13	307	0.007	0.745
14	307-A	0.0006	0.064
15	307-B	0.009	0.951
16	539	0.0009	0.095
17	539-A	0.02	2.105
18	539-B	100.7	10606.9
19	585	0.02	2.11

Tabela (Table) 4 cd.

Lp. <i>Item number</i>	Numer stanowiska <i>Number of site</i>	Zmiana stężenia <i>Change of concentration</i> $n_{n+o}^{\text{CH}_4}$ [ppm·min ⁻¹]	Wartość emisji metanu <i>Value of methane emission</i> $E_{n+o}^{\text{CH}_4}$ [mg·m ⁻² ·d ⁻¹]
20	585-A	0.004	0.422
21	585-B	0.02	2.107
22	591	0.001	0.106
23	591-A	0.0004	0.042
24	591-B	0.0007	0.074
25	615	0.005	0.530
26	615-A	0.01	1.06
27	615-B	0.002	0.211
28	659	-0.002	-0.211
29	659-A	-0.003	-0.318
30	659-B	-0.005	-0.529
31	669	-0.002	-0.209
32	669-A	-0.002	-0.211
33	669-B	-0.003	-0.317
34	306-O	-0.002	-0.212
35	627-O	-0.0003	-0.032
Statystyka / <i>Statistics</i>			
	Min	-0.23	-24.5
	Max	100.7	10606.9
	X_{sr}	2.89	304.5
	S	17.02	1792.7
	V_s	99.3	588.7
	M_e	0.002	0.21

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Stanowiska do badań emisji metanu wybrano na podstawie wyników powierzchniowych pomiarów geochemicznych przeprowadzonych w latach 2007–2008 w polskich Karpatach Zewnętrznych. Wytypowano 16 stanowisk badawczych: 13 z nich zlokalizowano w miejscach, gdzie wcześniej stwierdzono podwyższone stężenia alkanów gazowych w strefie przypowierzchniowej, natomiast 3 w miejscach, gdzie stężenia tych składników nie

przekraczały wyznaczonego poziomu tła. W badaniach wykorzystano metodę komór statycznych. Ogółem pobrano 207 próbek z 47 komór. Pomiary wykonano w okresie od października do listopada 2008 r. Mierzono zmiany stężeń gazowych alkanów, gazowych alkenów i dwutlenku węgla naturalnie wypływających na powierzchnię terenu, a także z głębokości 1 metra. Wśród gazów węglowodorowych przeważał metan, którego stężenia wahały się od ok. 1.6 ppm do prawie 8000 ppm. Wyznaczona dynamika zmian jego stężeń była najwyraźniejsza, kiedy wypływał on zarówno z powierzchni, jak i z dodatkowo wykonanego otworu, i zmieniała się w przedziale od -0.23 do 100.7 ppm·min⁻¹. Wielkości jego emisji wahają się od -24.5 do $10\ 606.9$ mg·m⁻²·d⁻¹, przy średniej 304.5 mg·m⁻²·d⁻¹ i medianie 0.21 mg·m⁻²·d⁻¹. Ze względu na duży zakres zmienności, a także znaczącą różnicę pomiędzy średnią a medianą, najbardziej reprezentatywną wartością charakteryzującą przeciętną wielkość emisji jest w tym przypadku mediana. Uzyskane wielkości należy traktować jako szacunkowe. W celu otrzymania bardziej wiarygodnych danych badania tego typu należy przeprowadzić na zdecydowanie większej liczbie stanowisk rozmieszczonych równomiernie w badanym obszarze oraz w różnych warunkach fizjograficznych.

W świetle uzyskanych wyników należy również stwierdzić, że w odróżnieniu od badań emisji w aspekcie ekologicznym (np. gazów cieplarnianych), badania wielkości strumienia emisji metanu uwalnianego z górotworu należy prowadzić z pominięciem „ekranującej” strefy przypowierzchniowej. Zastosowana metodyka polegająca na pomiarach emisji z wykorzystaniem otworu do głębokości 1 m znacząco eliminuje wpływ wspomnianego ekranu. Należy dodać, że zmiany stężeń metanu w komorze statycznej są możliwe do zarejestrowania już po kilkunastu minutach.

Uwzględniając fakt poligenetycznego pochodzenia metanu, w tego typu badaniach należy wybrane próbki poddać analizie pod względem składu trwałych izotopów węgla i wodoru (Kotarba 1995).

Składamy serdeczne podziękowania dr. inż. Dariuszowi Więclawowi za cenne uwagi krytyczne i korektę tekstu oraz mgr. inż. Julianowi Krachowi za wykonanie tłumaczeń abstraktu i streszczenia.

Badania zostały sfinansowane ze środków projektu badawczego specjalnego PBS/PUPW/6/2005 pt. „Badania transgraniczne wglębnych struktur geologicznych brzeżnej strefy Karpat w aspekcie odkryć i udostępnienia nowych złóż ropy naftowej i gazu ziemnego”, realizowanego przez Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

LITERATURA

- Baciu C., Caracausi A., Etiope G. & Italiano F., 2007. Mud volcanoes and methane seeps in Romania: main features and gas flux. *Annales of Geophysics*, 50, 4, 501–511.
- Brown A., 2000. Evaluation of possible gas microseepage mechanisms. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 84, 11, 1775–1789.
- Celary M., Lenk T. & Szura T., 1961. Przykład powierzchniowego zdjęcia gazowego w warunkach karpaccich. *Nafta*, 8, 209–211.

- Christensen T.R., Jonasson S., Callaghan T.V. & Havsttom M., 1995. Spatial variation in high-latitude methane flux along a transect across Siberian and European tundra environments. *Journal of Geophysical Research*, 100, D10, 21035–21045.
- Drewitt G.B., Black T.A., Nesic Z., Humphreys E.R., Jork E.M., Swanson R., Ethier G.J., Griffis T. & Morgenstern K., 2002. Measuring forest floor CO₂ fluxes in a Douglas-fir forest. *Agricultural and Forest Meteorology*, 110, 299–317.
- Dzieńiewicz M. & Rusta T., 1979. *Możliwości prospekcyjne powierzchniowych metod geochemicznych dla określenia w Karpatach ropogazonośności stref o skomplikowanej budowie geologicznej*. Biblioteka AGH, Kraków (praca doktorska).
- Dzieńiewicz M. & Sechman H., 2008a. *Powierzchniowe badania geochemiczne w wybranych obszarach polskich i ukraińskich Karpat Fliszowych (część II)*. Archiwum KSE AGH, Kraków (praca niepublikowana).
- Dzieńiewicz M. & Sechman H., 2008b. Powierzchniowe badania geochemiczne w wybranych obszarach polskich i ukraińskich Karpat Fliszowych. *Geologia* (kwartalnik AGH), 34, 3, 489–502.
- Dzieńiewicz M., Kuśmierk J., Potera J. & Semyrka R., 1978. Perspektywy naftowe fałdu Suchych Rzek w świetle badań geochemicznych (Bieszczady). *Geologia* (kwartalnik AGH), 4, 3, 37–51.
- Dzieńiewicz M., Kuśmierk J. & Rusta T., 1979a. Optymalizacja techniki prowadzenia zdjęć gazowych w świetle badań eksperymentalnych. *Technika Poszukiwań Geologicznych*, 1, 37–42.
- Dzieńiewicz M., Kuśmierk J. & Rusta T., 1979b. Porównanie wyników powierzchniowych badań geochemicznych z budową struktur podmagurskich w południowo-zachodnim obrzeżeniu „okna tektonicznego” Mszany Dolnej. *Nafta*, 5, 145–149.
- Dzieńiewicz M., Korus A., Kotarba M.J., Sechman H. & Fiszer J. 2006. Zastosowanie powierzchniowych badań geochemicznych do oceny zagrożenia gazowego na obszarach zlikwidowanych kopalń Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Materiały Konferencyjne: Warsztaty Górnicze z cyklu „Zagrożenia naturalne w górnictwie”*, Kraków–Tomaszowice 12–14.06.2006, Wydawnictwo IGSMiE PAN, 67, 109–126.
- Etiopie G., 2009. Natural emission of methane from geological seepage in Europe. *Atmospheric Environment*, 43, 1430–1443.
- Etiopie G. & Klusman R.W., 2002. Geologic emissions of methane to the atmosphere. *Chemosphere*, 49, 777–789.
- Etiopie G. & Martinelli G., 2002. Migration of carrier and trace gases in the geosphere: an overview. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 129, 185–204.
- Górecki W., Strzetelski W., Dzieńiewicz M. & Sechman H., 1997. *Wykonanie powierzchniowych badań geochemicznych w obrębie odwiertów na obszarze kopalni Roztoki*. Archiwum KSE AGH, Kraków (praca niepublikowana).
- Głogoczowski J.J., 1963. Zagadnienia i kierunki współczesnej geochemii naftowej. *Nafta*, 11, 252–254.
- Klusman R.W., 1993. *Soil Gas and Related Methods for Natural Resource Exploration*. John Wiley & Sons, New York.

- Klusman R.W., 2003. Rate measurements and detection of gas microseepage to the atmosphere from an enhanced oil recovery/sequestration project, Rangely, Colorado, USA. *Applied Geochemistry*, 18, 1825–1838.
- Klusman R.W., 2005. Baseline studies of surface gas exchange and soil-gas composition in preparation for CO₂ sequestration research: Teapot Dome, Wyoming. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 89, 8, 981–1003.
- Korus A., Kotarba M.J., Dzieńiewicz M. & Sechman H., 2002. Evaluation of methane and carbon dioxide flux from Upper Carboniferous coal-bearing strata to near-surface zone in the Wałbrzych Coal District. W: Kotarba M.J. (Ed.), *Gas hazard in the near-surface zone of the Wałbrzych Coal District caused by coal mine closure: geological and geochemical controls*, Society of Research on Environmental Changes “Geosphere”, Krakow, 175–188.
- Korus A., Kotarba M.J., Dzieńiewicz M. & Sechman H., 2005. Sposób pomiaru strumienia gazów złożowych emitowanych z przypowierzchniowych warstw gruntu do powietrza atmosferycznego (zgłoszenie patentowe nr P-363957). *Biuletyn Urzędu Patentowego*, 12 (821), 105.
- Kotarba M., 1995. Geochemia trwałych izotopów w poszukiwaniach naftowych. *Przegląd Geologiczny*, 43, 12, 988–992.
- Kunicki-Goldfinger W.J.H., 1994. *Życie bakterii*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Kuśmirek J. & Machowski G., 2008. Wycieki ropy naftowej w obszarze wschodniej części Karpat polskich i ich znaczenie prognostyczne. *Prace Instytutu Nafty i Gazu*, 150, 247–250.
- Kuśmirek J., Dzieńiewicz M., Sechman H., Machowski G., Czwarciel P., Maruta M., Ozimek K., Pałkowska K. & Pasternacki A., 2007. *Studium geologiczno-naftowe wycieków węglowodorów w rejonie Karpat*. Stowarzyszenie Naukowo-Techniczne Inżynierów i Techników Przemysłu Naftowego i Gazowniczego, Archiwum KSE AGH, Kraków (praca niepublikowana).
- Leventhal J., 1992. Modern mobile methane measurement in marshes. *United States Geological Survey, Denver, Open-File Report*, 92-445, 1–24.
- Link W.K., 1952. Significance of oil and gas seeps in world oil exploration. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 36, 8, 1505–1540.
- Livingston G.P., Hutchinson G.L. & Spartalian K., 2006. Trace gas emission in chambers: a non-steady-state diffusion model. *Soil Science Society of America Bulletin*, 70, 1459–1469.
- Lundegard P.D., Sweeney R.E. & Ririe G.T., 2000. Soil gas methane at petroleum contaminated sites: forensic determination of origin and source. *Environmental Forensics*, 1, 3–10.
- Nakano T., Sawamoto T., Morishita T., Inoue G. & Hatano R., 2004. A comparison of regression methods for estimating soil – atmosphere diffusion gas fluxes by a closed-chamber technique. *Soil Biology & Biochemistry*, 36, 107–113.
- Olewicz Z.R., 1965. Korelacja w warunkach karpaccich obserwacji geologicznych ze zdjęciem geochemicznym w północno-wschodnim rozszerzeniu okna Mszany Dolnej. *Geofizyka i Geologia Naftowa*, 1–3, 2–9.

- Philp R.P., 1987. Surface Prospecting Methods for Hydrocarbon Accumulations. W: Brooks J. & Welte D. (Eds), *Advances in Petroleum Geochemistry*, 2, Academic Press, London, 209–250.
- Piłatowska M., 2006. *Repeytorium ze statystyki*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Saunders D.F., Burson K.R. & Thompson C.K., 1999. Model for hydrocarbon microseepage and related near-surface alterations. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 83, 1, 170–184.
- Schumacher D., 2000. Surface geochemical exploration for oil and gas: new life for an old technology. *The Leading Edge*, March 2000, 258–261.
- Sechman H. & Dzieńiewicz M., 2005. 75 lat obecności powierzchniowych badań geochemicznych w poszukiwaniach złóż ropy naftowej i gazu ziemnego. *Nafta-Gaz*, 4, 150–165.
- Sechman H. & Dzieńiewicz M., 2009. Analiza wyników powierzchniowych badań geochemicznych w transgranicznej strefie Karpat polskich i ukraińskich. *Geologia* (kwartalnik AGH), 35, 4/1, 109–127.
- Sechman H., Dzieńiewicz M., Kotarba M.J. & Korus A. 2006. Criteria of gas hazard assessment in the areas of closed mines of the Wałbrzych Coal District, Southwestern Poland. *Near surface 2006: 12th European meeting of environmental and engineering geophysics, Helsinki 4–6.09.2006*, P010.
- Sokołow W.A. & Grigoriew G.G., 1962. *Mietodika i riezultaty gazowych gieochemicznych nieftiegazopiskowych rabot*. Gostoptiechizdat, Moskwa.
- Strzetelski J., 1955. Wyniki i interpretacja doświadczalnych badań geochemicznych. *Prace Instytutu Naftowego*, 40, 9–20.
- Szura T. & Klewski F., 1949. Pierwsze badania geochemiczne. *Nafta*, 12.
- Tang J., Bao Z., Xiang W. & Gou Q., 2008. Geological emission of methane from the Yakela condensed oil/gas in Talimu Basin, Xinjiang, China. *Journal of Environmental Science*, 20, 1055–1062.
- Tedesco S.A. (Ed.), 1995. *Surface Geochemistry in Petroleum Exploration*. Chapman & Hall Int. Thomson Publ. Co., New York.
- Waleńczak Z., 1987. *Geochemia organiczna*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.

Summary

The paper presents results of methane-emission measurements carried out during October and November 2008 in 16 selected stations in the Polish Flysch Carpathians (Fig. 1). For the investigations, the method of static chambers was used, modified and patented by the authors. Emission of gases, which naturally escape to the atmosphere from the land surface and flow from the depth of 1 m (Fig. 2A, B), was analyzed. In sum, 207 gas samples from 47 static chambers were taken. Concentrations of gaseous alkanes, gaseous alkenes and carbon dioxide were measured in these samples. Among hydrocarbon gases, methane was predominant; its concentrations ranged from approximately 1.5 ppm up to nearly 8000 ppm

(Tabs 1, 2). The sets of methane and carbon dioxide concentrations measured on the land surface have distributions close to normal, whereas the sets of concentrations measured in the flux flowing from the depth of 1 m have log-normal distributions with distinct “anomalous tails” (Figs 3, 4). Methane and carbon dioxide concentrations do not reveal any mathematical interdependences (Fig. 5A, B), and only qualitative relations (Fig. 5C, D).

Dynamics of concentrations of methane which naturally escapes to the atmosphere from the land surface is low and determined by the range from -0.002 to 0.0005 ppm·min⁻¹. Predominantly, these are concentration decreases (Tab. 3, Figs 6A, 7). On the other hand, dynamics of concentrations of methane which naturally escapes to the atmosphere from the land surface and from the bored well ($n_{n+o}^{\text{CH}_4}$) is much higher. It is determined by the range from -0.23 to 100.7 ppm·min⁻¹. In this case, about 66% of changes are represented by concentration increases (Tab. 4, Figs 6B, 8). The interval from 0 to 10 minutes is characterized by the highest dynamics of methane concentrations (Fig. 9).

The calculated quantities of emission of methane which naturally escapes to the atmosphere from the land surface and flows from the drilled well range from -24.5 to $10\ 606.9$ mg·m⁻²·d⁻¹. Due to the large range of variability and significant difference between the mean value and median, in this case median is the most representative value that characterizes an average emission quantity; it is equal to 0.21 mg·m⁻²·d⁻¹. The obtained values should be treated as estimates. In order to acquire more reliable data, investigations of this type should be carried out in much more stations, evenly distributed over the study area.

In the light of the obtained results it should be noted that unlike the studies on emission, which are conducted from the environment protection point of view (e.g. greenhouse gases), investigation of the quantity of the emission of methane that escapes from the rock mass should be carried out with omission of the “screening” near-surface zone. The applied methodology, which consists in measuring the emission with the use of a well drilled to the depth of 1 m, significantly reduces the effect of the “screen”. It should be added that changes of methane concentrations in the static chamber are recordable as early as in ten to twenty minutes’ time. Taking into account the polygenetic origin of the methane, in selected samples also analyses of the carbon isotopic composition should be performed during such investigations.