

Wyniki powierzchniowych badań geochemicznych w rejonie odwiertów ukierunkowanych na poszukiwanie i udostępnienie gazu ze złóż niekonwencjonalnych

The results of geochemical survey in the vicinity of wells exploring and developing the unconventional gas deposits



Dr hab. inż. Henryk Sechman^{)}*



Dr inż. Marek Dzieniewicz^{)}*



Prof. dr hab. inż. Maciej J. Kotarba^{)}*



Mgr inż. Piotr Guzy^{)}*



*Dr Monika Konieczńska^{**)}*



*Mgr Olga Lipińska^{**)}*

Treść: W przypadku poszukiwania i eksploatacji gazu ziemnego ze złóż niekonwencjonalnych kontrowersję budzi możliwość pojawienia się zagrożeń dla środowiska. Jednym z nich może być niekontrolowana migracja gazu (głównie metanu) do strefy przypowierzchniowej i atmosfery na skutek np. nieszczelności odwiertu. W ocenie szczelności odwiertów najskuteczniejsze są powierzchniowe metody geochemiczne realizowane w wariacie gazu wolnego. Generalnie polegają one na zassaniu z niewielkiej głębokości mieszaniny gazu wypełniającego wolne przestrzenie w środowisku skalnym i określeniu w nich stężeń metanu i jego lekkich homologów, gazowych alkenów i dwutlenku węgla. W wybranych próbkach o podwyższonych stężeniach węglowodorów i dwutlenku węgla określono również skład izotopowy. W artykule przedstawiono wyniki powierzchniowych badań geochemicznych na obszarze jednego z zakładów prowadzących roboty geologiczne polegające na poszukiwaniu i rozpoznawaniu niekonwencjonalnych złóż węglowodorów metodą otworową z zastosowaniem szczelinowania hydraulicznego. Wyniki wykonanych badań wykazały obecność anomalnych stężeń metanu i dwutlenku węgla, a także podwyższonych stężeń wyższych od metanu alkanów i alkenów gazowych. Maksymalne stężenia metanu, sumy alkanów C_2-C_3 , sumy alkenów C_2-C_4 i dwutlenku węgla wynosiły odpowiednio: 35,4 % obj., 99,4 ppm, 1,2 ppm i 19,7 % obj. Wyniki badań izotopowych wykazały, że metan i dwutlenek węgla są głównie pochodzenia mikrobialnego. Powstały one współcześnie podczas fermentacji mikrobialnej. Badania te wykazały, że na pewno nie jest to gaz termogeniczny związany z utworami syluru. Procesy fermentacji mikrobialnej mogą być intensyfikowane pod geomembraną izolującą środowisko gruntowo-wodne od atmosfery. Poza efektami współczesnych procesów mikrobialnych, w rejonie badań zarejestrowano w powietrzu gruntowym także naturalne podwyższone mikrostężenia alkanów C_2-C_3 świadczące o przenikaniu odłożowym, prawdopodobnie z pokładów węgla w utworach górnego karbonu. Obecność tych gazów w strefie przypowierzchniowej może być rezultatem naruszenia, w czasie wiercenia, ciągłości utworów zawierających naturalne nagromadzenia węglowodorów w utworach karbonu. Geomembrana zaś powoduje zatrzymywanie migrujących składników alkanowych doprowadzając w konsekwencji do wzrostu ich stężeń.

^{*)} AGH w Krakowie, ^{**)} Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa

Abstract: The exploration for and production of natural gas from unconventional deposits raises many controversies concerning the environmental hazard. One of such threats can be an uncontrolled escape of gas (mostly methane) to the near-surface zone and to the atmosphere caused by e.g. leaking wells. In the evaluation of well tightness, the most effective are surface geochemical methods applying the free gas mode. The principle of these methods is the proper sampling of gases filling the open spaces in soils at shallow depths and determination of concentrations of methane and its gaseous homologues, gaseous alkenes and carbon dioxide. In samples showing increased concentrations of hydrocarbons and carbon dioxide, stable isotopes' composition is analyzed, as well. The following paper presents the results of surface geochemical survey in the area where exploration for unconventional gas deposits is currently run with the fracking method. The results indicate the presence of anomalous concentrations of methane and carbon dioxide together with the increased contents of higher gaseous alkanes and alkenes. Maximum concentrations of the analyzed components are: methane – 35.4 vol.%, total alkanes C2-C5 – 99.4 ppm, total alkenes C2-C4 – 1.2 ppm and carbon dioxide – 19.7 vol.%. The results of stable isotope analyses reveal that methane and carbon dioxide were generated mostly during the recent microbial fermentation and preclude their thermogenic origin related to Silurian formations. Microbial fermentation can be intensified if it proceeds beneath a geomembrane, which isolates the soil and aquatic environment from the atmosphere. Apart from recent microbial reaction, the analyses indicate the increased microconcentrations of alkanes C2-C5, which documents the migration of gases from deep accumulations, presumably from coal seams hosted in Upper Carboniferous formations. The presence of these gases in the near-surface zone may result from the disruption of Carboniferous rocks hosting natural hydrocarbon accumulations during the drillings. The geomembrane restrains the migrating gaseous alkanes and raises their concentrations.

Słowa kluczowe:

niekonwencjonalne złoża gazu ziemnego, odwiert, gaz glebowy, metan, badania geochemiczne

Key words:

unconventional natural gas deposits, well, soil gas, methane, geochemical survey

1. Wprowadzenie

Wzrastające zapotrzebowanie na gaz ziemny oraz wyczerpywanie się jego zasobów w złożach konwencjonalnych spowodowały wzrost zainteresowania niekonwencjonalnymi złożami gazu, w tym gazu ziemnego uwiecznionego w skałach łupkowych. Jednak w przypadku jego poszukiwania i eksploatacji kontrowersję budzi możliwość pojawienia się zagrożeń dla środowiska. Jednym z nich może być niekontrolowana migracja gazu (głównie metanu) do strefy przypowierzchniowej i atmosfery. Zjawiska takie mogą być spowodowane złym stanem technicznym wykonanego odwiertu lub konsekwencją niedostatecznej szczelności górotworu. To ostatnie wynika ze specyfiki budowy geologicznej danego rejonu i występuje niezależnie od prowadzonej działalności eksploatacyjnej.

W ocenie szczelności otworów wiertniczych najskuteczniejsze są powierzchniowe metody geochemiczne realizowane w wariancie gazu wolnego [1, 2, 3]. Generalnie polegają one na zassaniu z niewielkiej głębokości mieszaniny gazu wypełniającego wolne przestrzenie w środowisku skalnym i określeniu w nich stężeń metanu i jego lekkich homologów, gazowych alkenów i dwutlenku węgla. W wybranych próbkach o podwyższonych stężeniach węglowodorów i dwutlenku węgla określa się również skład izotopowy. Należy zaznaczyć, że określenie pierwotnego tła gazowego pozwala na ocenę efektów naturalnych emanacji gazowych wynikających z obecności płytkich i głębiej zalegających nagromadzeń węglowodorów, a także metanu generowanego współcześnie w terenach podmokłych i w miejscach występowania zanieczyszczeń antropogenicznych. Wyniki badań naturalnego tła geochemicznego w miejscu planowanego otworu stanowią poziom odniesienia do którego można porównywać wyniki uzyskiwane w kolejnych etapach badań.

Na obszarze jednego z zakładów prowadzących roboty geologiczne polegające na poszukiwaniu i rozpoznawaniu niekonwencjonalnych złóż węglowodorów metodą otworową z zastosowaniem szczelinowania hydraulicznego wykonano powierzchniowe badania geochemiczne [4]. Celem wykonanych badań było określenie naturalnego przypowierzchniowe-

go pola rozkładu stężeń lekkich węglowodorów i dwutlenku węgla w powietrzu glebowym i śledzenie ich zmian podczas trwania prac poszukiwawczych.

2. Metodyka badań

2.1. Terenowe opróbowanie geochemiczne

Opróbowanie gazowe strefy przypowierzchniowej, polegające na poborze próbek powietrza glebowego wykonane zostało z uwzględnieniem topografii terenu, zagospodarowania zakładu, przepisów ograniczających poruszanie się w bezpośrednim sąsiedztwie wiertni, a także merytorycznie uzasadnionym poborem przynajmniej kilku próbek wzdłuż prostopadłego rzutu krzywizny otworu kierunkowego. Geochemiczne punkty pomiarowe lokalizowano w terenie w oparciu o podkłady topograficzne, pomiary azymutów i odległości za pomocą urządzenia GPS Oregon 550t firmy Garmin. W każdym punkcie pomiarowym określano również współrzędne (w układzie 1992).

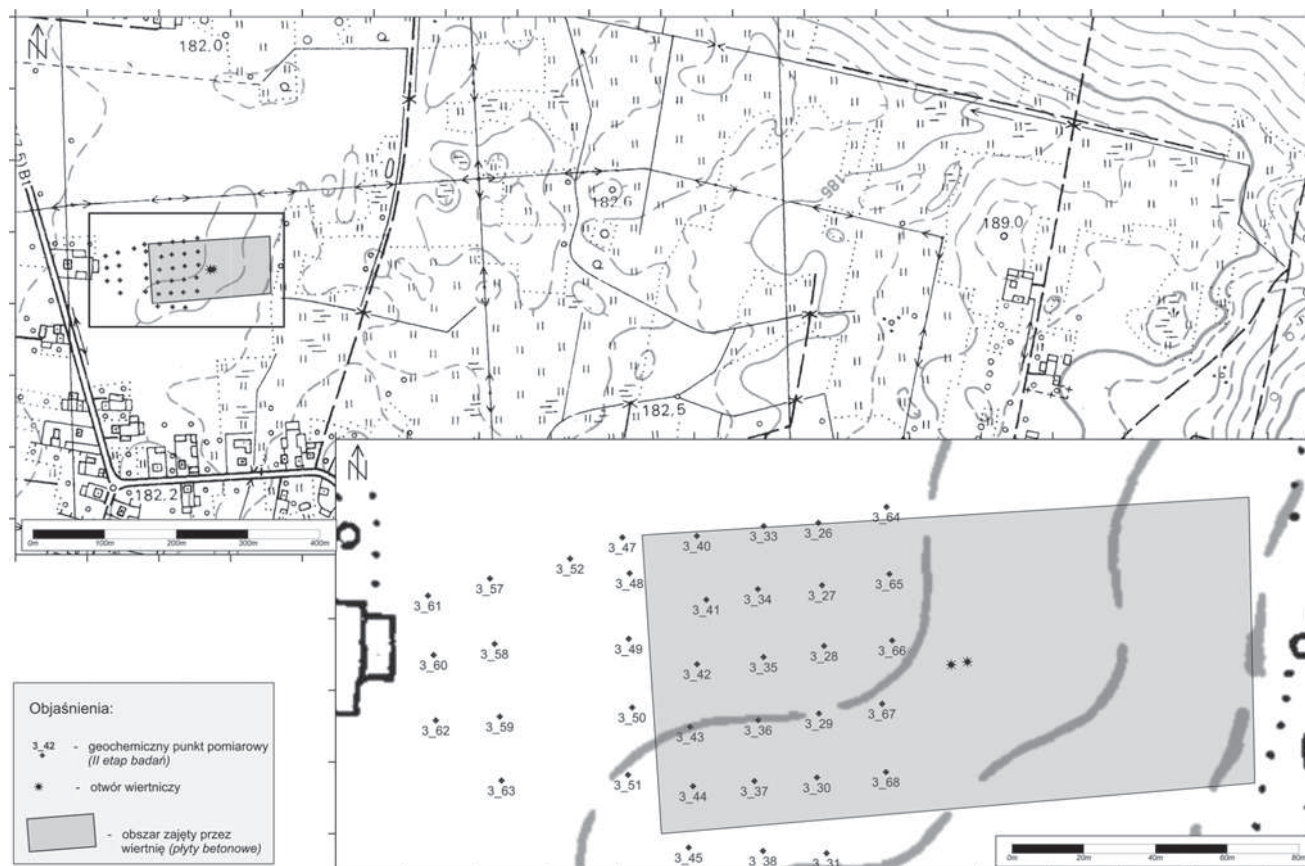
Badania przeprowadzono w czterech etapach: I – w trakcie trwania prac wiertniczych (tzw. stan zastany), II - po zakończeniu wiercenia, III - po procesie szczelinowania hydraulicznego w horyzontalnym odcinku otworu i IV – badania kontrolne. Ogółem, w 4 etapach badań pobrano 167 próbek gazu glebowego (I etap – 25 próbek, II etap – 36 próbek, III etap – 53 próbki i IV etap – 53 próbki). Rozmieszczenie punktów pomiarów geochemicznych w poszczególnych etapach badań przedstawiają figury (rys. 1, 2, 3).

Badania pierwszego etapu wykonano w okresie końcowej fazy wiercenia otworu kierunkowego. Należy zaznaczyć, że na terenie badanego zakładu wcześniej odwiercono już otwór pionowy. Zatem wyniki I etapu badań nie odzwierciedlają naturalnego stanu środowiska gruntowo wodnego, a jedynie przedstawiają tzw. „stan zastany” w trakcie prowadzenia prac wiertniczych. Nie mniej jednak wyniki te stanowiły poziom odniesienia dla określenia ewentualnych zmian stwierdzonych w kolejnych etapach badań.



Rys. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek gazu glebowego (I etap badań – w trakcie trwania prac wiertniczych)

Fig. 1. Location of soil gas sample stations (the first stage of the study – during the drilling works)



Rys. 2. Lokalizacja punktów poboru próbek gazu glebowego (II etap badań – po zakończeniu wiercenia)

Fig. 2. Location of soil gas sample stations (the second stage of the study – after completion of drilling works)

Z uwagi na fakt, że rozmieszczenie punktów pomiarowych w II etapie badań różniło się od rozmieszczenia w etapie pierwszym zastosowano inną numerację punktów pomiarowych. Drugi etap badań wykonano po zakończeniu wiercenia kierunkowego. Rozmieszczenie punktów pomiarów geochemicznych tylko na zachód od głowicy otworów było determinowane zasięgiem geomembrany zabezpieczającej plac wiertni rozłożonej pod płytami betonowymi.

Należy zaznaczyć, że poza pomiarami bezpośrednio w strefie przyotworowej punkty badawcze rozmieszczono również wzdłuż rzutu na powierzchnię horyzontalnego odcinka otworu kierunkowego. Badania takie wykonano w I, III i IV etapie badań (rys. 1, 3).

Opróbowanie geochemiczne prowadzono stosując zestaw i metodykę opracowaną przez M. Dzieńewicza i H. Sechmana w Katedrze Surowców Energetycznych AGH w Krakowie [5, 6]. Generalnie polega ona na zassaniu powietrza glebowego z głębokości około 1,2 m za pomocą specjalnej sondy i gazoszczelnej strzykawki. Przyjęta głębokość poboru próbki, w świetle badań eksperymentalnych [7, 8, 9] jest najbardziej optymalna, ponieważ pozwala na wyeliminowanie znaczącego wpływu czynników zewnętrznych, a także zapewnia zbadanie interesującej nas strefy przypowierzchniowej. Opracowana metodyka pomiarów zapewnia pobór reprezentatywnych próbek powietrza glebowego.

2.2. Badania laboratoryjne składu cząsteczkowego próbek gazu glebowego

Analizę składu cząsteczkowego próbek powietrza glebowego wykonano metodą chromatografii gazowej. Rozdziały

chromatograficzne pobranych próbek wykonano w Katedrze Surowców Energetycznych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Pobrane próbki analizowano pod kątem obecności metanu i kolejnych homologów (etan, propan, i-butan, n-butan, neo-pentan, i-pentan, n-pentan), gazowych alkenów (etylen, propylen, 1-buten), helu, wodoru oraz dwutlenku węgla. Analizy pobranych próbek wykonano metodą chromatografii gazowej wykorzystując detekcję płomieniowo-jonizacyjną (FID) i cieplno-przewodnościową (TCD).

Oznaczeń węglowodorów dokonano na aparacie GC 8160 firmy FISON'S Instruments. Do rozdzielów węglowodorów zastosowano kolumnę metalową o długości 1,3 m wypełnioną Activated Alumina (mesh 100/120). Przepływ gazu nośnego (hel) wynosił 60 ml/min. Na termostacie zastosowano programowaną temperaturę: 80 °C - 3 min, narost: 80 °C do 200 °C (20 °C/min), 200 °C - 3 min. Temperatura detektora FID wynosiła 270 °C, a temperatura komory nastrzykowej - 100°C. Dozowanie próbek przeprowadzone zostało ręczne za pomocą gazoszczelnej strzykawki.

Oznaczenia helu, wodoru i dwutlenku węgla przeprowadzono na aparacie firmy CARLO ERBA Instruments. Do rozdzielów chromatograficznych wykorzystano dwukolumnowy system: kolumna metalowa o długości 2,5 m wypełniona sitami molekularnymi 5A (dla rozdzielu helu i wodoru) i porowatym polimerem (dla dwutlenku węgla). Przepływ gazu nośnego (argon) wynosił 30 ml/min. Oznaczenia prowadzono w stałej temperaturze termostatu wynoszącej 65 °C. Dozowanie prób o objętości 2 ml przeprowadzone zostało przy użyciu dziesięciodrożnego, automatycznego zaworu dozującego firmy VALCO.



Rys. 3. Lokalizacja punktów poboru próbek gazu glebowego (III i IV etap badań – po zakończeniu szczelinowania hydraulicznego w otworze)

Fig. 3. Location of soil gas sample stations (the third and fourth stage of the study – after completion of hydraulic fracturing in the well)

Analizę jakościową chromatogramów przeprowadzono przy użyciu certyfikowanych gazów kalibracyjnych firmy SUPELCO i ALLTECH. Analizę ilościową wykonano w oparciu o znane stężenia poszczególnych składników w mieszkankach kalibracyjnych, przy zastosowaniu metody wzorca zewnętrznego. Cyfrową obróbkę i interpretację chromatogramów wykonano stosując specjalistyczny program integrujący PeakSimple. Próg wykrywalności detektora FID dla węgłowodorów wynosi 0,01 ppm. Próg wykrywalności detektora TCD dla helu i wodoru wynosi 0,001% obj., dla dwutlenku węgla wynosi 0,01 % obj. W czasie analiz prowadzono kontrolę jakości wykonywanych oznaczeń. Polegały na powtórnych wykonywaniu analiz dla próbek o podwyższonych stężeniach metanu i jego homologów, a także rutynowo sprawdzano poprawność działania analizatora poprzez kontrolne wykonywanie nastrzyków mieszanek kalibracyjnych każdorazowo po około 10÷15 kolejnych analizach.

2.3. Analiza składu trwałych izotopów węgla w metanie i dwutlenku węgla oraz wodoru w metanie

Badania, których celem było określenia genezy gazu obecności podwyższonych stężeń metanu i dwutlenku węgla w powietrzu glebowym, wykonano we wszystkich etapach badań. W I etapie przeanalizowano 2 próbki: 3_02 i 3_03, w II etapie - 3 próbki: 3_27, 3_41 i 3_66, w III etapie - 3 próbki: 3_27, 3_41 i 3_66, w IV etapie - 4 próbki: 3_27, 3_41, 3_52 i 3_65. Ponadto wykonano analizę składu izotopowego próbki gazu ziemnego z odwiertu. Wyniki uzupełniono danymi archiwalnymi, które charakteryzowały skład izotopowy gazów z pokładów węgla [7].

Węgiel posiada dwa izotopy trwałe ^{13}C i ^{12}C , które różnią się masą jednego neutronu w jądrze. Średni stosunek występowania izotopów ^{13}C i ^{12}C w przyrodzie wynosi w przybliżeniu 1 : 90, co odpowiada masie atomowej węgla 12,011. Współczynnik trwałych izotopów węgla określa się za pomocą spektrometru masowego i podawany jest jako wartość $\delta^{13}\text{C}$. Wartość $\delta^{13}\text{C}$ jest ilorazem różnicy między stosunkiem izotopowym analizowanej próbki i wzorca PDB, a stosunkiem izotopowym tego wzorca (1)

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{pr}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{PDB}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ (‰)} \quad (1)$$

Pomiar trwałych izotopów węgla w metanie i dwutlenku węgla wykonano metodą *on-line* za pomocą spektrometru masowego Finnigan Delta Plus, sprzężonego poprzez przystawkę GC Combustion III z chromatografem gazowym firmy Hewlett Packard.

Próbkę gazu dozuje się do komory nastrzykowej chromatografu gazowego. W kolumnie chromatograficznej następuje rozdział poszczególnych składników gazu. Rozdzielone składniki są transportowane przez gaz nośny (hel) do piecyka, w którym następuje spalanie metanu w temp. 980°C do dwutlenku węgla i wody. Produkty spalania przepływają do przystawki sprzęgającej, w której następuje oddzielenie dwutlenku węgla od pozostałych składników. Z przystawki poszczególne składniki (w kolejności eluowania z kolumny chromatograficznej) są wprowadzane do układu pomiarowego spektrometru masowego, gdzie następuje pomiar. Dokładność analizy trwałych izotopów węgla z uwzględnieniem preparatyki i dowiezania do wzorca wynosi $\pm 0,2$ ‰.

Wodór posiada dwa trwałe izotopy ^1H (prot) i ^2H (deuter). Średnia częstość występowania (abundancja) tych izotopów w przyrodzie wynosi: $^1\text{H} - 99,9844$ % i $^2\text{H} - 0,0156$ %. Wyniki pomiarów stosunku trwałych izotopów wodoru D/H podaje się nie w wartościach bezwzględnych, ale w postaci $\delta^2\text{H}$. Wartość $\delta^2\text{H}$ jest ilorazem różnicy między sto-

sunkiem izotopowym analizowanej próbki i wzorca SMOW, a stosunkiem izotopowym tego wzorca (2)

$$\delta^2\text{H} = \left(\frac{^2\text{H}/^1\text{H}_{\text{pr}}}{^2\text{H}/^1\text{H}_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ (‰)} \quad (2)$$

Błąd oznaczeń stosunku trwałych izotopów wodoru wynosi ± 3 ‰.

Wodę powstałą w wyniku spalania metanu wprowadza się do kapilary, którą zatapia się. Następnie kapilarę wprowadza się do specjalnego, uprzednio odpompowanego naczynka kwarcowego z cynkiem i zanurza w ciekłym azocie, gdzie pod wpływem niskiej temperatury kapilara pęka uwalniając wodę. Naczynko z wodą umieszcza się na dwie godziny w piecu o temperaturze (500 °C) gdzie zachodzi redukcja wg reakcji $\text{H}_2\text{O} + \text{Zn} = \text{ZnO} + \text{H}_2$, a następnie podłącza się do spektrometru w celu wykonania pomiaru.

2.4. Sposób opracowania i prezentacji wyników badań

Pomierzone wielkości mikrokoncentracji: alkany (metan, etan, propan, i-butan, n-butan, neo-pentan, i-pentan, n-pentan), gazowe węglowodory nienasycone – alkeny (etylen, propylen, 1-buten), hel, wodór i dwutlenek węgla uzupełniono o zbiory sumarycznych stężeń alkanów $\text{C}_2\text{-C}_5$ i sumy alkenów $\text{C}_2\text{-C}_4$. Sumy te ułatwiają interpretację uzyskanych wyników. Dodatkowo przedstawiono wielkości współczynników $\text{C}_1/\Sigma(\text{C}_2\text{-C}_5)$. Wartości tych współczynników pozwalają na wstępną ocenę genetyczną źródła (źródeł) emanacji.

Dla oceny charakteru pomierzonych koncentracji oraz zbiorów wartości współczynników wyznaczono podstawowe parametry statystyczne. Dla każdego zbioru wartości wyznaczono i obliczono: wartość minimalną, maksymalną, średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe, medianę, a także ilość i udział danego składnika z wielkościami powyżej progu wykrywalności detektora w ogólnej populacji pobranych próbek.

Zmiany pomierzonych stężeń metanu, sumy alkanów $\text{C}_2\text{-C}_5$ i dwutlenku węgla przedstawiono graficznie w postaci rozkładów powierzchniowych. Rozkłady dla metanu przedstawiono we wszystkich etapach badań, natomiast pozostałe tylko w IV etapie. Zobrazowano je albo w formie kół o zróżnicowanej kolorystyce i średnicy albo w formie map izolinowych. W tym przypadku interpolację wartości wykonano metodą kriggingu. Z uwagi na duży zakres zmienności pomierzonych stężeń, mapy skonstruowano w oparciu o zlogarytmowane wartości stężeń.

Wyniki badań izotopowych zestawiono w tablicy 1 i zobrazowano na wykresach korelacyjnych.

3. Wyniki badań i ich analiza

3.1. Charakterystyka podstawowych parametrów statystycznych zbiorów pomierzonych stężeń

Porównując stężenia metanu zarejestrowane w czterech sesjach pomiarowych, zauważa się, pomimo pewnych fluktuacji, że są bardzo wysokie i generalnie rosną w miarę upływu czasu. Wskazują na to średnie i mediany, a także wartości maksymalne (tabl. 1). Najwyższą wartość stężenia metanu wynoszącą ponad 35 % obj. zanotowano w IV etapie badań.

W oparciu o relacje pomiędzy metanem a jego homologami można stwierdzić, że podwyższone stężenia metanu mają pochodzenie mikrobialne. Świadczą o tym wysokie wartości współczynnika $\text{C}_1/\Sigma(\text{C}_2\text{-C}_5)$ (tabl. 1).

Stężenia sumy alkanów $\text{C}_2\text{-C}_5$ zarejestrowane w czterech etapach pomiarowych nie wykazują wyraźnego trendu zmian w czasie. Wskazują na to wartości średnie i mediany

Tablica 1. Podstawowe parametry statystyczne dla zbiorów stężeń składników alkanowych pomierzonych w próbkach gazu glebowego i zbioru policzonych wartości współczynnika $C_1/\Sigma(C_2-C_3)$
Table 1. Principal statistical parameters of alkanes concentrations for soil gas samples and values of $C_1/\Sigma(C_2-C_3)$ ratio

Parametr statystyczny	Etap badań	Alkany ppm								Suma alkanów C_2-C_3	Współczynnik $C_1/\Sigma(C_2-C_3)$	
		metan	etan	propan	i-butan	n-butan	neo-pentan	i-pentan	n-pentan			
Min ppm	I	1,3	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	29,8
	II	1,8	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	17,1
	III	1,4	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	13,6
	IV	1,6	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	5,6
Max ppm	I	225000,0	46,0	0,044	0,020	0,211	<pw	0,086	0,482	46,8	105960,9	
	II	94450,0	50,0	0,161	0,018	0,168	<pw	0,156	0,202	50,4	1336571,4	
	III	275050,0	98,9	0,217	0,053	0,144	0,013	0,079	0,320	99,4	417124,2	
	IV	354060,0	42,0	0,595	0,082	0,249	0,004	0,426	0,372	42,5	1713334,0	
X_{sr} ppm	I	11553,8	3,15	0,009	0,002	0,013	<pw	0,008	0,026	3,2	5497,6	
	II	9186,0	4,87	0,036	0,003	0,023	<pw	0,013	0,026	4,96	49854,5	
	III	20967,5	2,36	0,019	0,002	0,021	<pw	0,004	0,030	2,434	38581,4	
	IV	21044,2	4,98	0,034	0,006	0,011	<pw	0,010	0,024	4,375	62291,8	
S ppm	I	45603,5	11,0	0,013	0,005	0,044	<pw	0,024	0,099	11,122	23042,8	
	II	23254,7	13,9	0,051	0,005	0,042	<pw	0,034	0,055	14,0	243493,2	
	III	53996,3	13,8	0,037	0,008	0,038	0,002	0,015	0,073	13,813	103018,3	
	IV	61576,0	12,2	0,092	0,018	0,047	0,001	0,059	0,077	11,434	287336,0	
M_e ppm	I	4,0	0,025	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	0,042	142,3	
	II	8,3	0,034	0,007	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	0,058	215,3	
	III	6,6	0,056	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	0,094	89,5	
	IV	8,4	0,018	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	0,036	102,2	
N	I	25	20	11	7	6	0	3	3	21	21	
	II	36	26	20	11	14	0	6	13	30	30	
	III	53	41	21	10	26	1	4	11	47	47	
	IV	53	28	16	8	7	1	3	7	37	37	
U, %	I	100,0	80,0	44,0	28,0	24,0	0,0	12,0	12,0	84,0	84,0	
	II	100,0	72,2	55,6	30,6	38,9	0,0	16,7	36,1	83,3	83,3	
	III	100,0	77,4	39,6	18,9	49,1	1,9	7,5	20,8	88,7	88,7	
	IV	100,0	52,8	30,2	15,1	13,2	1,9	5,7	13,2	69,8	69,8	

Min – wartość minimalna, Max – wartość maksymalna, X_{sr} – wartość średnia, S – odchylenie standardowe, M_e – mediana, N – liczba próbek z pomierzonym składnikiem powyżej progu wykrywalności detektora, U – procentowy udział próbek z pomierzonym składnikiem powyżej progu wykrywalności detektora
 <pw - poniżej progu wykrywalności detektora

(tabl. 1). Różne są również udziały procentowe próbek, w których stwierdzono obecność cięższych homologów metanu (powyżej progu wykrywalności detektora). Np. w III etapie badań w prawie 90 % próbek stwierdzono obecność cięższych od metanu alkanów, a w IV etapie w niecałych 70 %.

Porównując stężenia sumy alkenów C_2-C_4 zarejestrowane w czterech etapach badań można stwierdzić, iż wykazują one trend wzrostowy (tabl. 2). Jednak zmiany te są niewielkie i można je uznać za naturalne fluktuacje.

Stężenia dwutlenku węgla zarejestrowane w czterech etapach badań nie wykazują wyraźnego trendu zmian w czasie. Generalnie parametry statystyczne dla tego zbioru stężeń fluktuują. Najwyższe stężenie dwutlenku węgla wynoszące prawie 20 % obj. uzyskano w III etapie badań. W tym etapie pomiarowym zanotowano również najwyższe wartości miar położenia (średnia, mediana) uzyskanego zbioru stężeń dwutlenku węgla (tabl. 2).

W przypadku zbioru stężeń wodoru pomierzonego w próbkach gazu glebowego wartości maksymalne a także miary położenia (średnie i mediany) dla zbiorów stężeń uzyskanych

w poszczególnych etapach badań wykazują trend wzrostowy (tabl. 2).

3.2. Analiza rozkładów stężeń strefie przypowierzchniowej

W I etapie badań w obrębie placu wiertni pobrano jedynie 11 próbek gazu glebowego, z których aż w 5 stwierdzono wyraźnie podwyższone stężenia metanu. Wysokie wartości stężeń grupują się w obrębie placu wiertni po zachodniej stronie głowic otworów (rys. 4a).

Natomiast zasięgi podwyższonych stężeń metanu przedstawione w formie map, uzyskane w 2, 3 i 4 etapie badań, są prawie takie same (rys. 4b, 5a, 5b). Wielkości podwyższone grupują się w północnej części obszaru badań. Jednak w sąsiedztwie pobliskich zabudowań gospodarczych i mieszkalnych, położonych w zachodniej granicy badanego obszaru, nie stwierdzono wzrostów stężeń metanu w żadnym ze wspomnianych etapów badawczych. Wśród wyróżniających się punktów o podwyższonych stężeniach metanu jedynie punkty 3_48 i 3_52 znajdują się poza zasięgiem obszaru przykrytego

Tablica 2. Podstawowe parametry statystyczne dla zbiorów stężeń alkenów i składników niewęglowodorowych pomierzonych w próbkach gazu glebowego

Table 2. Principal statistical parameters of alkenes and non-hydrocarbons components concentrations for soil gas samples

Parametr statystyczny	Etap badań	Alkeny (ppm)			Suma alkenów C ₂ -C ₄	Hel *	Wodór *	Dwutlenek węgla *
		etylen	propylen	1-buten				
Min ppm	I	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	0,07
	II	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	0,14
	III	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	0,07
	IV	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	0,10
Max ppm	I	0,092	0,150	0,128	0,278	<pw	0,070	16,67
	II	0,107	0,073	0,049	0,153	0,002	0,289	13,30
	III	0,798	0,315	0,080	0,833	0,002	0,145	19,67
	IV	1,187	0,120	0,438	1,187	<pw	0,959	9,26
X _{sr} ppm	I	0,005	0,013	0,009	0,027	<pw	0,014	3,13
	II	0,007	0,009	0,008	0,023	<pw	0,051	1,67
	III	0,021	0,025	0,008	0,054	<pw	0,035	4,18
	IV	0,031	0,006	0,026	0,063	<pw	0,075	2,18
S ppm	I	0,019	0,034	0,027	0,068	<pw	0,020	4,77
	II	0,022	0,017	0,014	0,039	<pw	0,075	2,71
	III	0,110	0,066	0,020	0,136	<pw	0,040	4,55
	IV	0,164	0,023	0,075	0,180	<pw	0,149	2,43
M _e ppm	I	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	0,004	0,59
	II	<pw	<pw	<pw	0,000	<pw	0,023	0,57
	III	<pw	<pw	<pw	0,011	<pw	0,019	2,17
	IV	<pw	<pw	<pw	<pw	<pw	0,033	1,19
N	I	3	9	5	11	0	14	25
	II	8	11	10	17	4	32	36
	III	19	23	9	32	1	43	53
	IV	9	5	13	22	0	47	53
U, %	I	12,0	36,0	20,0	44,0	0,0	56,0	100,0
	II	22,2	30,6	27,8	47,2	11,1	88,9	100,0
	III	35,8	43,4	17,0	60,4	1,9	81,1	100,0
	IV	17,0	9,4	24,5	41,5	0,0	88,7	100,0

Min – wartość minimalna, Max – wartość maksymalna, X_{sr} – wartość średnia, S – odchylenie standardowe, M_e – mediana, N – liczba próbek z pomierzonym składnikiem powyżej progu wykrywalności detektora, U – procentowy udział próbek z pomierzonym składnikiem powyżej progu wykrywalności detektora
<pw - poniżej progu wykrywalności detektora

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

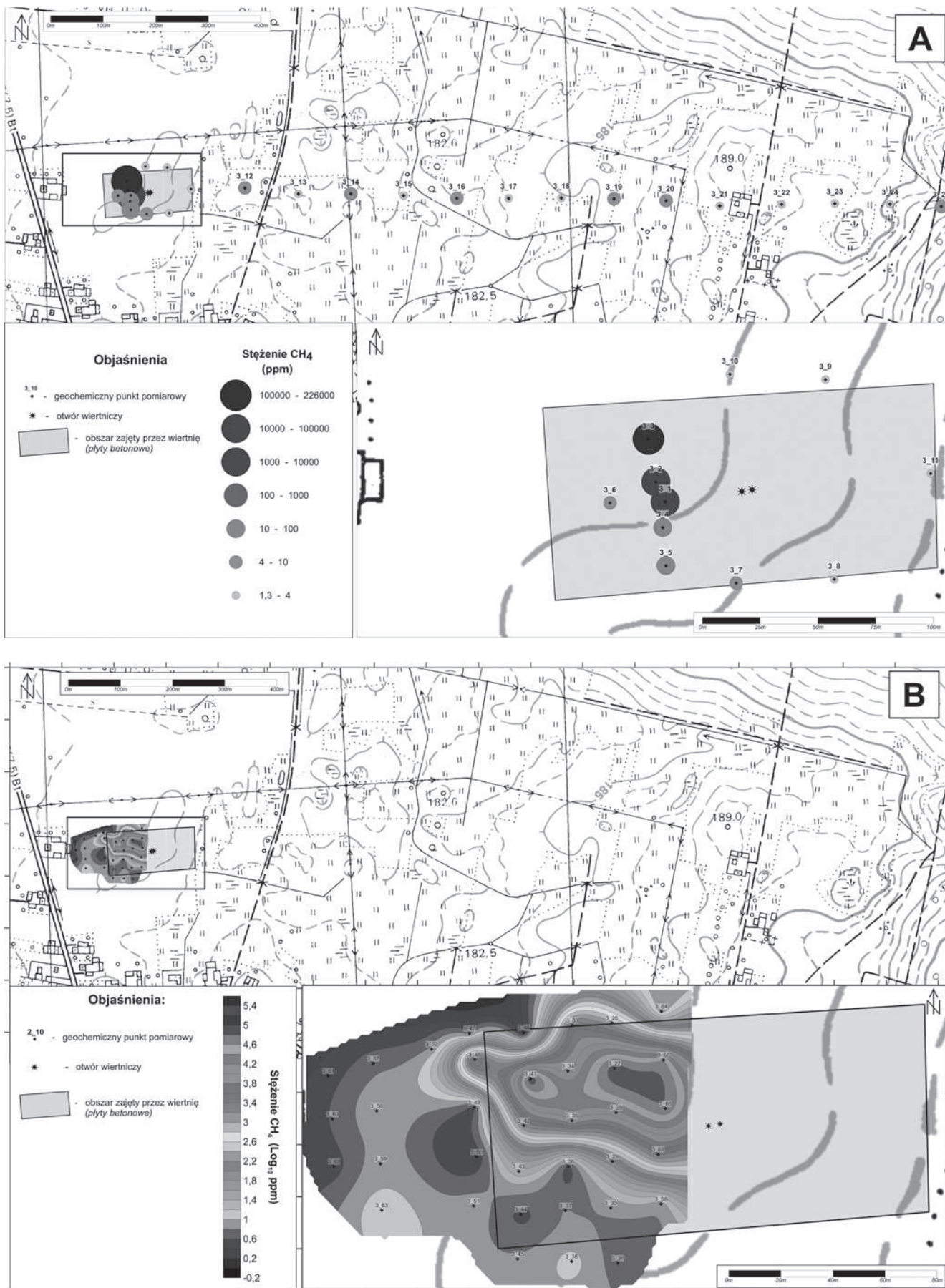
plytami betonowymi (rys. 5a, 5b). Pozostałe, w których stwierdzono podwyższone stężenia metanu charakteryzują powietrze glebowe odizolowane od atmosfery przez wspomniane płyty pokrywające plac zakładu (wiertni). „Ekran” ten izolując od atmosfery strefę przypowierzchniową, może stwarzać dogodne warunki dla fermentacji mikrobialnej w warunkach ograniczonego dopływu tlenu, a ponadto utrudnia naturalną wymianę gazów glebowych z atmosferą.

Zasięgi podwyższonych stężeń sumy alkanów C₂-C₅ uzyskane w okresach badawczych są inne, jakkolwiek strefy podwyższonych stężeń grupują się, podobnie jak w przypadku metanu, w północnej części badanego obszaru (rys. 6). Niektóre z zaznaczających się podwyższonych stężeń sumy alkanów C₂-C₅ stwierdzono w tych samych punktach, w których pomierzono również podwyższone stężenia metanu. Jednak stężenia alkanów w relacji do metanu wskazują głównie na współczesne ich pochodzenie ($C1/\Sigma(C_2-C_5) >$

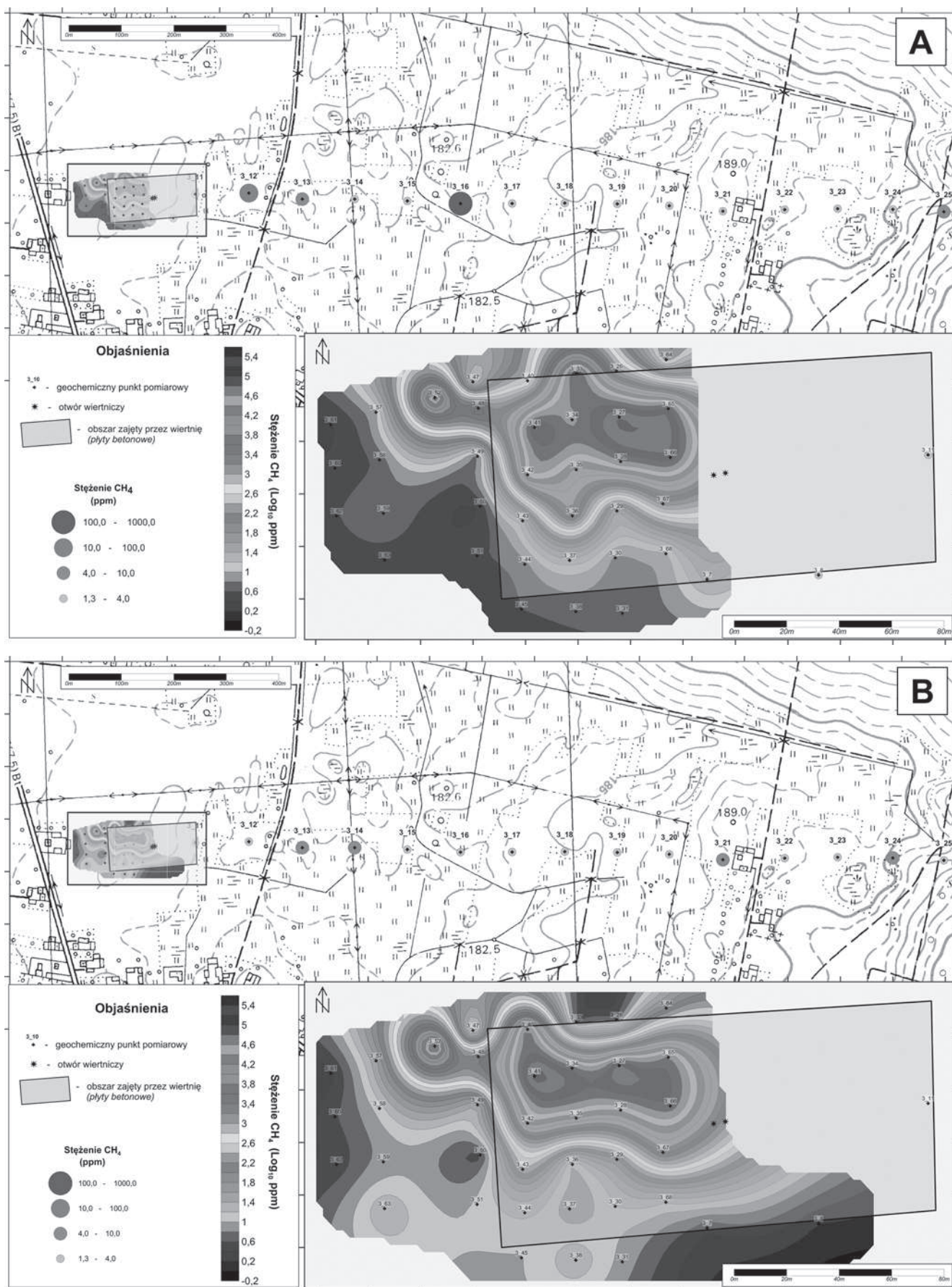
1000). Jednak obecność wszystkich składników alkanowych, a także relatywnie wysokie stężenia etanu mogą wskazywać również na naturalne niewielkie przenikanie alkanów od nagromadzeń węglębnych. Najprawdopodobniej z utworów górnego karbonu.

Podwyższone stężenia sumy alkenów C₂-C₄ również zanotowano w północnej części badanego obszaru. Jednak rozkłady stężeń tego wskaźnika uzyskane w poszczególnych etapach badań różnią się między sobą.

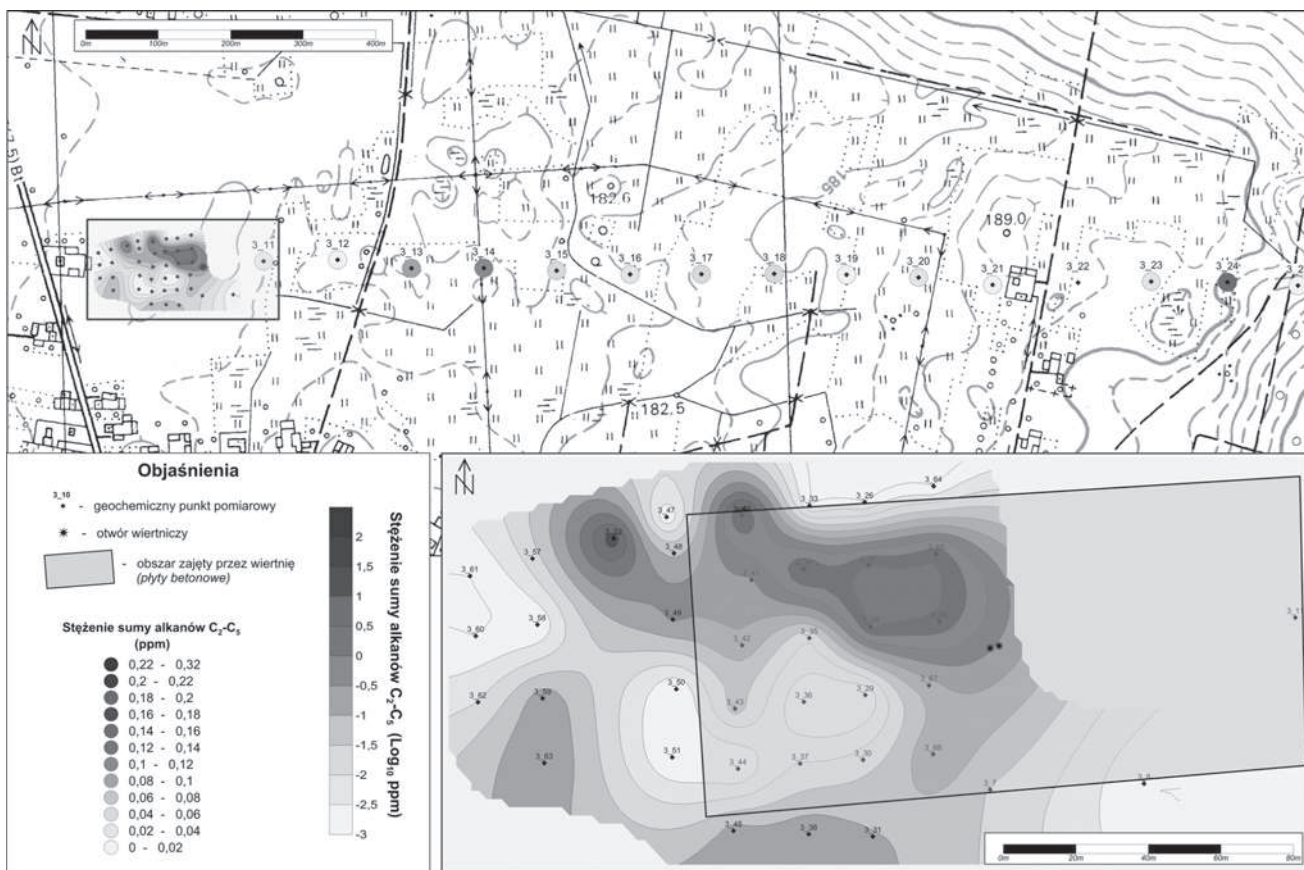
Zasięgi wyróżniających się stężeń dwutlenku węgla grupują się w północnej części badanego obszaru (rys. 7) i częściowo korelują się ze strefami podwyższonych stężeń metanu i sumy alkanów C₂-C₅. Wskazuje to, że wzrost stężeń dwutlenku węgla można wiązać ze współczesnymi przemianami biochemicznymi z udziałem składników alkanowych. Prawdopodobnie następuje ich bakteryjne utlenianie czego efektem jest wzrost stężenia dwutlenku węgla [1, 12].



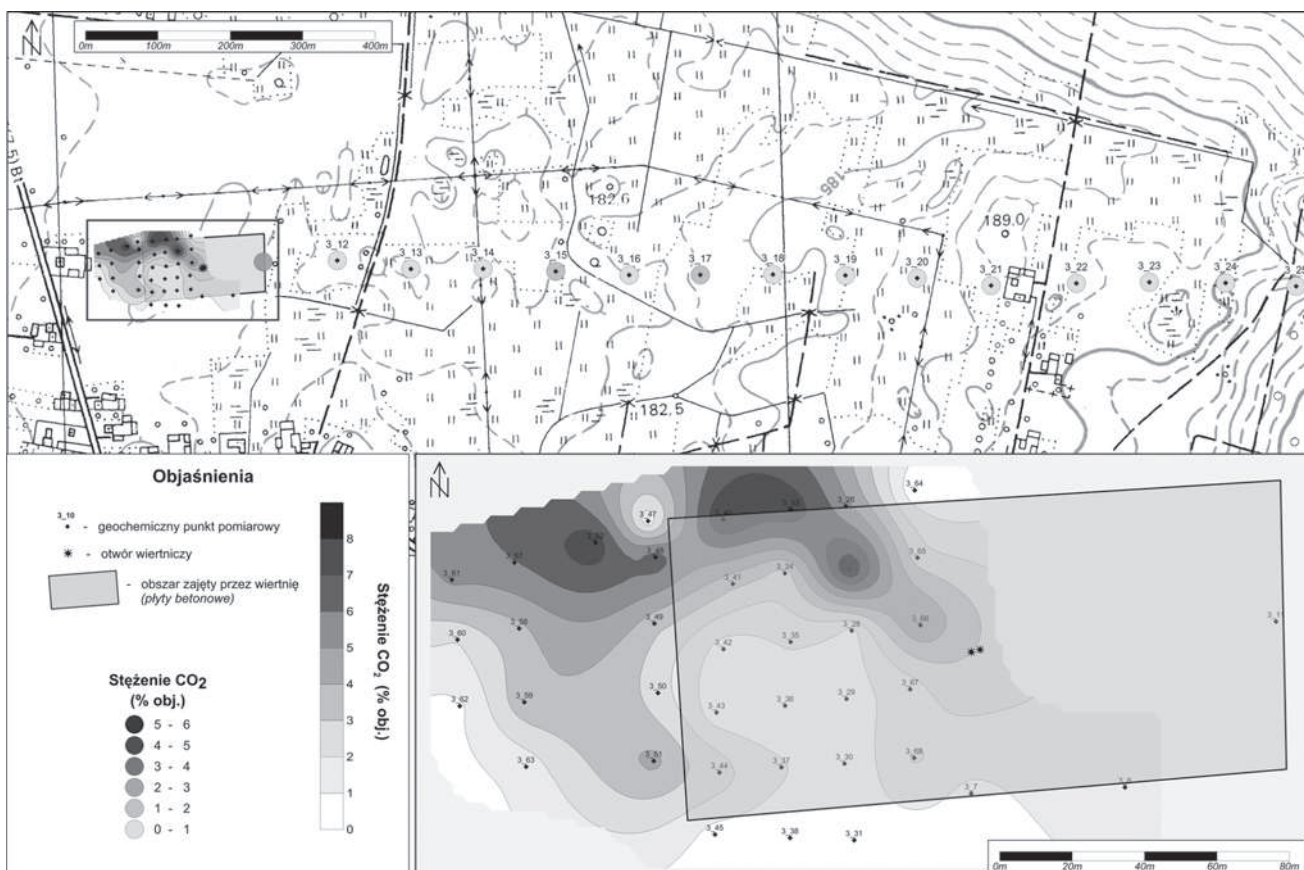
Rys. 4. Rozkład stężeń metanu w pierwszym (A) i drugim (B) etapie badań
 Fig. 4. Methane distribution in the first (A) and second (B) stage of survey



Rys. 5. Rozkład stężeń metanu w trzecim (A) i czwartym (B) etapie badań
 Fig. 5. Methane distribution in the third (A) and fourth (B) stage of survey



Rys. 6. Rozkład stężeń sumy alkanów C₂-C₅ w czwartym etapie badań
 Fig. 6. Total C₂-C₅ alkanes distribution in the fourth stage of survey



Rys. 7. Rozkład stężeń dwutlenku węgla w czwartym etapie badań
 Fig. 7. Carbon dioxide distribution in the fourth stage of survey

Przedstawiona powyżej analiza uzyskanych wielkości stężeń poszczególnych wskaźników geochemicznych wskazuje, że w badanych okresach pomiarowych najwyraźniej zmieniły się zbiory stężeń dwutlenku węgla, wodoru i metanu. Wyniki te sugerują zmianę intensywności współczesnych procesów biochemicznych, które są uzależnione od temperatury i wilgotności gleby [1, 12]. Dodatkowo, „ekran” utworzony z geomembrany i płyt betonowych izolując od atmosfery strefę przypowierzchniową, może stwarzać dogodne warunki dla fermentacji mikrobialnej w warunkach ograniczonego dopływu tlenu, a ponadto utrudnia naturalną wymianę gazów glebowych z atmosferą.

3.3. Analiza wyników badań izotopowych

Wyniki badań składu trwałych izotopów węgla w metanie i dwutlenku węgla oraz trwałych izotopów wodoru w metanie z wybranych próbek gazu glebowego pobranych w I etapie badań (3_02 i 3_03), w II etapie (3_27, 3_41, 3_66), w III etapie (3_27, 3_52, 3_66) oraz w IV etapie badań (3_27, 3_41, 3_52, 3_65) zestawiono w tabeli (tabl. 3) i przedstawiono na wykresach (rys. 6, 7, 8, 9).

Do celów porównawczych wykonano analizę składu trwałych izotopów węgla w metanie, etanie, propanie, butanach, pentanach i dwutlenku węgla oraz trwałych izotopów wodoru w metanie gazu ziemnego (gaz złożowy) z utworów syluru. Ponadto, w tabeli (tabl. 3) oraz na wykresach (rys. 8, 9, 10, 11) podano skład izotopowy i wartości wskaźników C_{HC} i CDMI dwóch próbek Bo-1 i Bo-2 gazu towarzyszącego pokładowi węgla z KWK „Bogdanka” [7].

Wyniki tych badań wykazały, że badane gazy strefy przypowierzchniowej (metan i dwutlenek węgla) są pochodzenia mikrobialnego, powstałe podczas fermentacji mikrobialnej (rys. 8).

Metan występujący w pokładach węgla górnokarbońskich jest genetycznie związany z mikrobialną redukcją dwutlenku

Tablica 3. Wyniki badań trwałych izotopów i wartości wskaźników dla próbek gazów glebowych, gazu z odwiertu (3/Gaz) oraz gazu pokładów węgla utworów górnokarbońskich KWK „Bogdanka” [12]

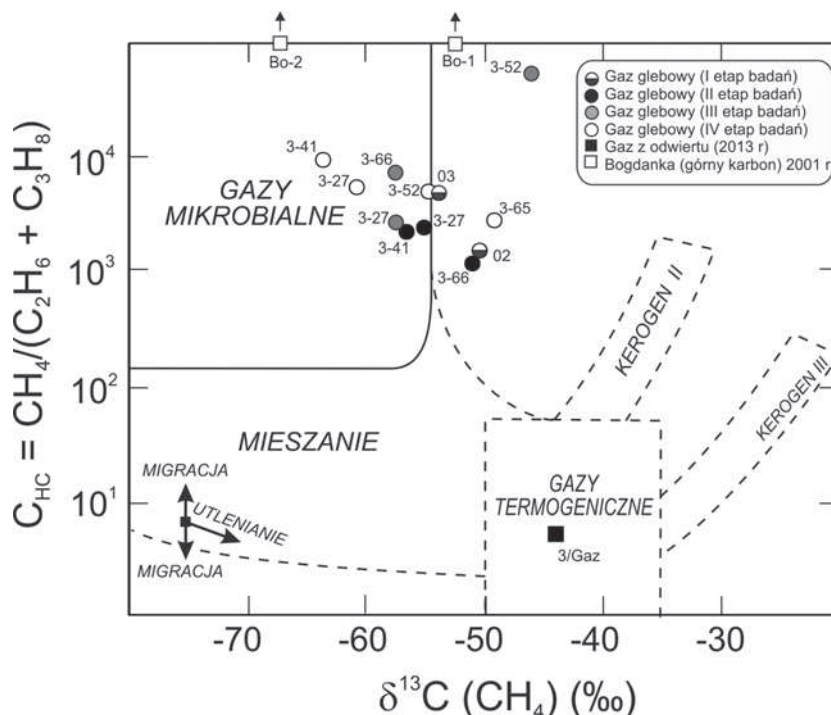
Table 3. Results of stable isotope values and ratios for soil gas samples and gas from the well (3/Gaz) and Pennsylvanian coal seams of underground coal mine „Bogdanka” [12]

Próbka	Trwale izotopy (‰)			Wskaźniki	
	$\delta^{13}C(CH_4)$	$\delta^2H(CH_4)$	$\delta^{13}C(CO_2)$	C_{HC}	CDMI
<i>Wyniki badań próbek gazu glebowego pobranych w I etapie</i>					
3_02	-50,5	-	-24,2	1534	65,9
3_03	-53,8	-	-24,0	4891	32,8
<i>Wyniki badań próbek gazu glebowego pobranych w II etapie</i>					
3_27	-55,1	-314	-23,0	2457	60,7
3_41	-56,5	-317	-21,4	2250	15,6
3_66	-51,0	-	-23,2	1184	61,1
<i>Wyniki badań próbek gazu glebowego pobranych w III etapie</i>					
3_27	-57,6	-354	-22,0	7629	40,3
3_41	-57,5	-352	-19,6	2781	41,7
3_66	-46,1	-354	-24,3	57765	50,6
<i>Wyniki badań próbek gazu glebowego pobranych w IV etapie</i>					
3_27	-60,8	-353	-19,8	5525	29,5
3_41	-63,6	-357	-23,7	9416	8,4
3_52	-54,7	-352	-24,3	5021	39,6
3_65	-49,2	-334	-26,4	2788	26,2
<i>Wyniki badań próbki gazu ziemnego z utworów syluru (odwiert)</i>					
3/Gaz	-44,0	-183	-3,0	5	0,2
<i>Gaz pokładów węgla KWK „Bogdanka” wg Kotarba (2001)</i>					
Bo-1	-52,5	-	-13,7	>10000	34,6
Bo-2	-67,3	-201	-11,9	>10000	4,3

$$C_{HC} = CH_4 / (C_2H_6 + C_3H_8)$$

$$CDMI = [CO_2 / (CO_2 + CH_4)] * 100(\%)$$

- nie analizowano



Rys 8. Charakterystyka genetyczna gazów przy użyciu korelacji $\delta^{13}C(CH_4)$ i wskaźnika węglowodorowego CHC. Klasyfikacja genetyczna gazów wg Whiticar’a [13].

Fig. 8. Genetic characterization of gases using $\delta^{13}C(CH_4)$ versus hydrocarbon index CHC. Genetic classification of gases after Whiticar [13].

węgla. Badany metan gazów strefy przypowierzchniowej nie jest więc z nim genetycznie powiązany.

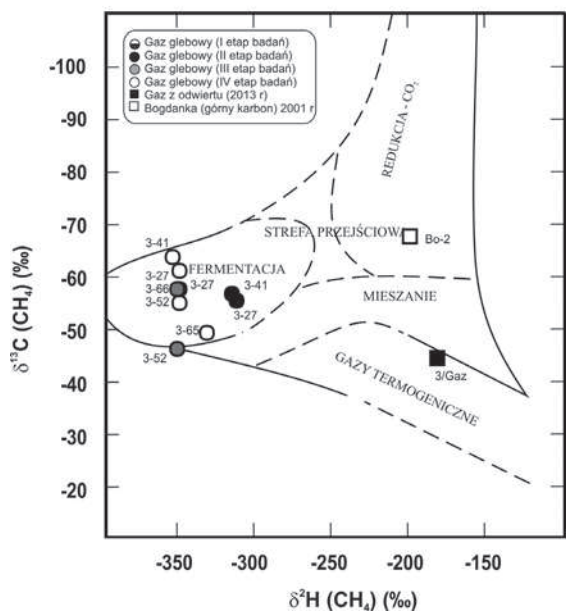
W dwutlenku węgla zarejestrowanym w próbkach powietrza glebowego może częściowo występować składowa termogeniczna (rys. 10, 11). Przesunięcie izotopowe w kierunku gazu termogenicznego może być spowodowane wtórnym utlenieniem mikrobialnego metanu już w strefie przypowierzchniowej. Mało prawdopodobna jest hipoteza, że składowa termogenicznego dwutlenku węgla mogłaby być też związana z dopływem gazów pokładów węgla w utworach górnego karbonu do strefy przypowierzchniowej, na przykład z wodami złożowymi, migrującymi nieszczelnościami przewodu odwiertu.

Wyniki badań izotopowych wykazały, że na pewno nie jest to gaz termogeniczny związany z utworami syluru (rys. 8, 9, 10, 11). Problem ten mógłby być rozwiązany przez wykonanie na omawianym obszarze testowych badań gazów strefy przypowierzchniowej jeszcze przed odwierceniem odwiertu sięgającego utworów syluru.

Wyniki badań izotopowych potwierdziły wcześniejsze sugestie wskazujące na możliwość generowania się gazów (metanu i dwutlenku węgla) pod geomembraną i płytami betonowymi pokrywającymi cały obszar wiertni.

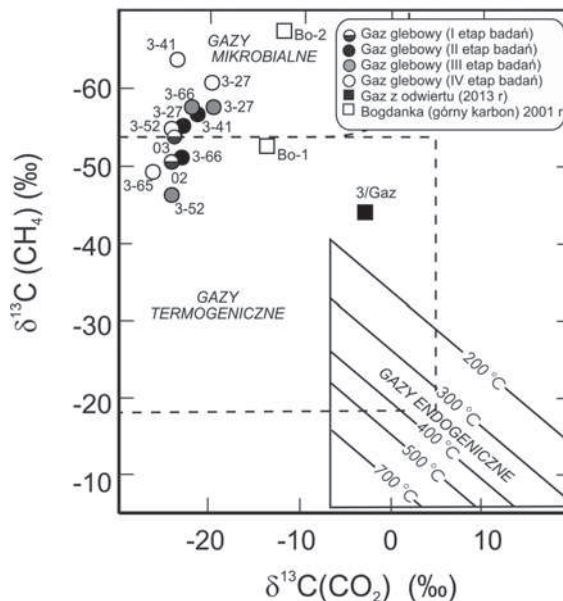
4. Podsumowanie

W artykule przedstawiono wyniki powierzchniowych badań geochemicznych na obszarze jednego z zakładów prowadzących roboty geologiczne polegające na poszukiwaniu i rozpoznawaniu niekonwencjonalnych złóż węglowodorów metodą otworową z zastosowaniem szczelinowania hydraulicznego. Badania geochemiczne polegały na poborze próbek gazu glebowego z głębokości 1,2 m i ich analizie chromatograficznej. Badania przeprowadzono w czterech etapach: I – w



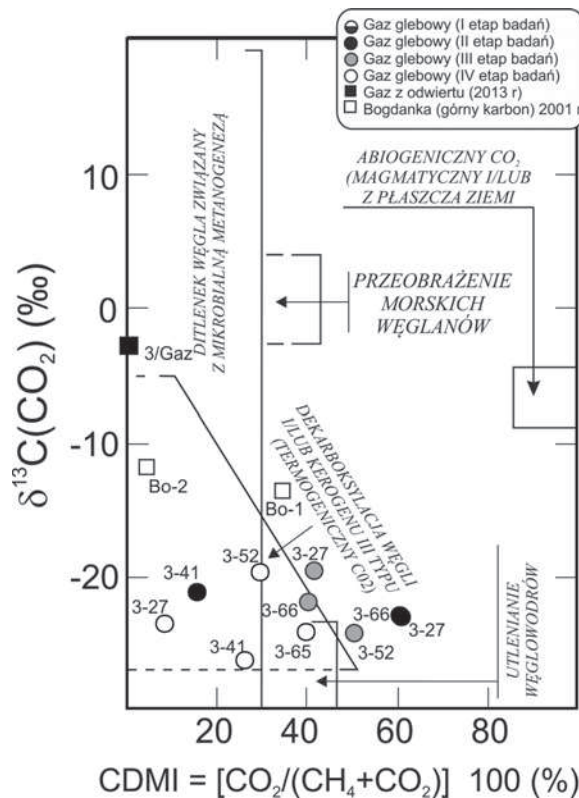
Rys 9. Charakterystyka genetyczna gazu przy użyciu korelacji $\delta^{13}C(CH_4)$ i $\delta^2H(CH_4)$. Klasyfikacja genetyczna gazów wg Whitcar'a [13].

Fig. 9. Genetic characterization of gases using correlation $\delta^{13}C(CH_4)$ versus $\delta^2H(CH_4)$. Genetic classification of gases after Whitcar [13].



Rys. 10. Charakterystyka genetyczna gazów na podstawie korelacji $\delta^{13}C(CO_2)$ i $\delta^{13}C(CH_4)$.

Fig. 10. Genetic characterization of gases using correlation $\delta^{13}C(CO_2)$ versus $\delta^{13}C(CH_4)$.



Rys. 11. Charakterystyka genetyczna gazów na podstawie korelacji $\delta^{13}C(CO_2)$ – CDMI.

Fig. 11. Genetic characterization of gases using correlation $\delta^{13}C(CO_2)$ versus CDMI.

trakcie trwania prac wiertniczych (tzw. stan zastany), II – po zakończeniu wiercenia, III – po procesie szczelinowania hydraulicznego w horyzontalnym odcinku otworu i IV – badania kontrolne. Ogółem, w 4 etapach badań pobrano 167 próbek gazu glebowego.

Wyniki wykonanych badań wykazały obecność anomalnych stężeń metanu i dwutlenku węgla, a także podwyższonych stężeń wyższych od metanu alkanów i alkenów gazowych we wszystkich etapach badań. Maksymalne stężenia metanu, sumy alkanów C_2-C_5 , sumy alkenów C_2-C_4 i dwutlenku węgla wynosiły odpowiednio: 35,4 % obj., 99,4 ppm, 1,2 ppm i 19,7 % obj.

Podwyższone stężenia metanu utrzymują się we wszystkich etapach pomiarowych przede wszystkim w punktach położonych w obrębie placu zakładu. Wielkości anomalne grupują się w północnej części obszaru. Podobnym zasięgiem powierzchniowym cechują się podwyższone stężenia sumy alkanów C_2-C_5 , sumy alkenów C_2-C_4 i częściowo dwutlenku węgla. Ich wzajemne relacje wskazują na współczesne pochodzenie metanu i dwutlenku węgla. Potwierdziły to wyniki badań izotopowych. Należy zaznaczyć, że w sąsiedztwie pobliskich zabudowań gospodarczych i mieszkalnych położonych w zachodniej granicy badanego obszaru nie stwierdzono podwyższonych stężeń metanu, sumy alkanów C_2-C_5 , sumy alkenów C_2-C_4 i dwutlenku węgla w żadnym z etapów badań.

Obecność podwyższonych mikrosteżeń alkanów C_2-C_5 może świadczyć o przenikaniu odzłożowym, prawdopodobnie z pokładów węgla w utworach górnego karbonu. Obecność tych gazów w strefie przypowierzchniowej może być rezultatem naruszenia, w czasie wiercenia, ciągłości utworów zawierających naturalne nagromadzenia węglowodorów w utworach karbonu.

Interpretacja wyników badań izotopowych, przeprowadzona łącznie z wynikami wcześniej wykonanych tego typu badań potwierdziła, że badane gazy strefy przypowierzchniowej (metan i dwutlenek węgla) są głównie pochodzenia mikrobiального i powstały podczas fermentacji mikrobialnej. Proces ten może być potęgowany obecnością płyt betonowych, a także geomembrany pokrywającej część terenu wiertni. Wyniki badań izotopowych wykazały, że w strefie przypowierzchniowej nie ma gazu termogenicznego związanego z utworami syluru.

Przykład wyników wykonanych badań geochemicznych potwierdza wysoką skuteczność zastosowanej metodyki w identyfikacji anomalii gazowych i ocenie źródeł ich pochodzenia w strefach otworów wiertniczych ukierunkowanych na poszukiwanie i udostępnienie gazu ze złóż niekonwencjonalnych.

Wyniki badań sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (umowa nr 117/GDOŚ/DON/2012 z dnia 18 lipca 2012 r.).

Literatura

1. *Buraczewski G.*: Fermentacja metanowa. Warszawa PWN, 1989.
2. *Dzieniewicz M., Sechman H., Górecki W.*: Measurements of soil gas migration around gas wells. -P583- Ext. Abstr. 61th EAGE Conf. and Technical Exhibition, Helsinki, Finland, 7-11 June 1999.
3. *Dzieniewicz M., Sechman H.*: Kowadło sondy udarowej do badania gruntu. Wzór użytkowy RP nr PL 58584, Wiadomości Urzędu Patentowego, 05/2001.
4. *Dzieniewicz M., Sechman H.*: Zestaw do ręcznego pobierania próbek gazowych z warstw przypowierzchniowych. Patent RP nr PL 184080, Wiadomości Urzędu Patentowego, 08/2002.
5. *Dzieniewicz M., Kuśmierk J., Rusta T.*: Optymalizacja techniki prowadzenia zdjęć gazowych w świetle badań eksperymentalnych. Technika Poszukiwań Geologicznych, 1979, z.1, str. 37÷42.
6. *Dzieniewicz M., Kuśmierk J., Rusta T.*: 1985: Optimization of soil gas field collection techniques based on experimental studies. Association Petroleum Geochemical Explorationists Bulletin, 1985, vol. 1, str. 43÷56.
7. *Kotarba, M.J.*: Composition and origin of coalbed gases in the Upper Silesian and Lublin Basins, Poland. Organic Geochemistry, 2001, vol. 32, str. 163-180.
8. Raport: "Środowisko i prace rozpoznawcze dotyczące gazu z łupków. Wyniki badań środowiska gruntowo-wodnego, powietrza, klimatu akustycznego, płynów technologicznych i odpadów". PIG-PIB - AGH - PG, 2015, <http://www.pgi.gov.pl/pl/instytut-geologiczny-aktualnosci-informacje/5555-gaz-z-lupkow-wyniki-terenowych-prac-badawczych>
9. *Sechman H., Dzieniewicz M., Górecki W.*: Wykorzystanie powierzchniowych badań geochemicznych do oceny szczelności naftowych otworów wiertniczych. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie, 2006, vol. 6, 36–38.
10. *Sechman H., Mościcki J. W., Dzieniewicz M.*: Pollution of near-surface zone in the vicinity of gas wells. Geoderma, 2013, vol. 197-198, str. 193÷204.
11. *Sechman H.*: Głębokość poboru próbki gazu podglebowego w powierzchniowych badaniach geochemicznych – próba optymalizacji. Kwart. AGH – Geologia, 2006, vol. 32 (2), str. 117÷139.
12. *Waleńczak Z.*: Geochemia organiczna, Warszawa PWN, 1987.
13. *Whiticar M.J.*: A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane. Organic Geochemistry, 1990, vol. 16, str. 531÷547.