

Łukasz Pleśniak

*Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski
Instytut Biochemii i Biofizyki Polskiej Akademii Nauk*

Mariusz Orion-Jędrysek, Marta Jakubiak, Michał Bucha, Janusz Krajniak, Michał Matuszewicz

Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski

Dominika Kufka

*Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski
„Poltegor-Instytut” Instytut Górnictwa Odkrywkowego*

Irena Matyasik, Marek Janiga

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Sonia Lojen, Stojan Zigon

Department of Environmental Sciences, Jozef Stefan Institute

Ocena migracji składników gazu ziemnego w złożu Borzęcin na podstawie wyników analiz izotopów trwałych wodoru i węgla

Jedną z pierwszych instalacji EGR (ang. *Enhanced Gas Recovery* – wzmożonego wydobycia gazu) na świecie funkcjonuje na złożu Borzęcin (SW Polska). Instalacja umożliwia zebranie doświadczenia w rozwoju technologii CCS (ang. *Carbon Capture and Storage* – wychwyt, transport oraz trwała izolacja CO₂) na skalę przemysłową. Ze względu na niewielkie rozmiary złoża technologia ta daje możliwość rozwoju badawczego EGR, przy czym wszystkie procesy związane z zatłaczaniem ditlenku węgla i siarkowodoru są możliwe do obserwacji w stosunkowo niedługiej skali czasu. Głównym celem badań była próba oceny migracji zatłaczanych gazów poprzez pobór i analizę izotopów trwałych wodoru i węgla w gazach z poszczególnych otworów wiertniczych. Dzięki uzyskanym wynikom możliwa jest ocena migracji składników gazu ziemnego w złożu Borzęcin. W rezultacie przeprowadzonych badań otrzymano nowe narzędzie do oceny efektywności wzmożonej eksploatacji gazu, które następnie może być zastosowane w technologiach związanych z CCS. Skład izotopowy wodoru ($n = 63$) w metanie mieścił się w zakresie od $-159,3\text{‰}$ do $-85,2\text{‰}$ (średnia $-114,6\text{‰}$), a skład izotopowy węgla ($n = 92$) w tym metanie wyniósł od $-46,93\text{‰}$ do $-17,87\text{‰}$ (średnia $-35,22\text{‰}$). Skład izotopowy węgla ($n = 88$) w ditlenku węgla osiągnął wartość od $-23,33\text{‰}$ do $-3,11\text{‰}$ (średnia $-13,35\text{‰}$).

Słowa kluczowe: wzmożone wydobycie gazu, metan, ditlenek węgla, izotopy trwałe.

Migration assessment of natural gas components in the Borzecin deposit based on results of hydrogen and carbon stable isotope analyzes

One of the first installations in the World, based on the EGR (Enhanced Gas Recovery) operates in Borzecin (SW Poland). Thus creating the opportunity to gather experience in the development of CCS (Carbon Capture and Storage) on an industrial scale. Due to the small size of the deposit, the technology allows great research opportunity to develop Enhanced Gas Recovery and all the processes associated with the injection of CO₂ and H₂S are possible to observe in a relatively short time scale. The main goal of the research is tracing migration fronts of injected gases through sampling and isotopic analysis of gases from numeral boreholes. Gathered results gave the opportunity to get an appraisal of gas migration in the Borzecin

deposit. Consequently a new tool for Enhanced Gas Recovery efficiency might be constructed with the potential of being applied in CCS technologies. Isotopic composition of hydrogen ($n = 63$) in methane varied from -159.3 to -85.2‰ (average -114.6‰) and isotopic composition of carbon including methane ($n = 92$) varied from -46.93 to -17.87‰ (average -35.22‰). Isotopic composition of carbon in carbon dioxide ($n = 88$) varied from -23.33 to -3.11‰ (average -13.35‰).

Key words: enhanced gas recovery, methane, carbon dioxide, stable isotopes.

Wprowadzenie

Kluczowym zagadnieniem dla Polski, z uwagi na przyjęcie Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych (Rio de Janeiro, 1992) i późniejszego uzupełnienia dotyczącego przeciwdziałania globalnemu ociepleniu (Kioto, 1997), staje się ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, w szczególności CO_2 , do atmosfery. Ze strategicznego punktu widzenia bardzo istotna jest minimalizacja negatywnego skutku ekonomicznego takiej polityki Unii Europejskiej. Można to osiągnąć dzięki magazynowaniu CO_2 w strukturach geologicznych, związanemu z EGR (ang. *Enhanced Gas Recovery* – wzmoczoną eksploatacją gazu ziemnego) w ramach CCS (ang. *Carbon Capture and Storage* – wychwyt, transport oraz trwała izolacja CO_2).

Wzmoczona eksploatacja gazu ziemnego została poddana szczegółowej analizie pod względem modelowań czysto teoretycznych [3, 6]. Istnieje niewiele instalacji przemysłowych tego typu na świecie, prace natomiast głównie koncentrują się wokół wyliczeń i badań laboratoryjnych. Dane literaturowe [4] potwierdzają pierwsze zastosowanie instalacji wzmoczonego wydobycia gazu na Węgrzech w złożu Budafa Szinfeletti w 1986 r., gdzie przez 8 lat tłoczono gaz (80% CO_2 i 20% CH_4) spoza złoża.

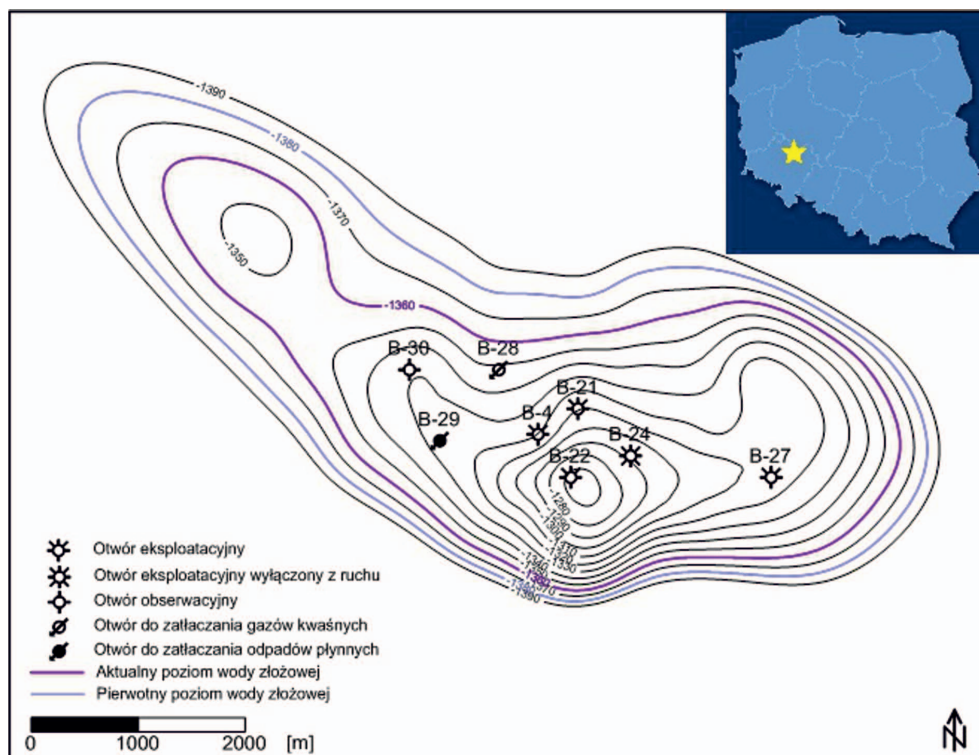
W 1996 r. na złożu Borzęcin (SW Polska) uruchomiono drugą w kolejności powstania instalację EGR na świecie. Jednocześnie jest ona pionierską instalacją wykorzystującą odseparowywany CO_2 z gazów eksploatowanych i powrotnie zatłaczającą go do strefy zawadnionej złoża. Stawia to operatora kopalni PGNiG SA wśród liderów w tej dziedzinie.

Największe dotychczasowe przedsięwzięcie na świecie [5], polegające na magazynowaniu znacznych ilości ditlenku węgla (do 1,2 mln ton rocznie) w złożu

gazu ziemnego połączonego z eksploatacją, zlokalizowane jest od roku 2004 na złożu In Salah w Algierii. Inną wzmoczoną eksploatację gazu wykorzystującą ditlenek węgla odseparowywany z gazu ziemnego (około 13% CO_2 w gazie eksploatowanym) zrealizowano na złożu K12-B, na szelfie w Holandii. Ponadto technologię EGR zastosowano w 2002 r. w Kanadzie w znacznie wyeksploatowanym złożu gazu ziemnego. W ciągu 3 lat od rozpoczęcia zatłaczania CO_2 dotarł do otworów eksploatacyjnych, co skutkowało zarzuceniem eksploatacji [10]. Aktualnie wdraża się instalację pilotażową EGR w strukturze Altensalzwedel na złożu Altmark w Niemczech, gdzie przewiduje się zatłoczenie do 100 tys. ton CO_2 w twory piaskowcowe czerwonego spągowca [8].

Złoże Borzęcin

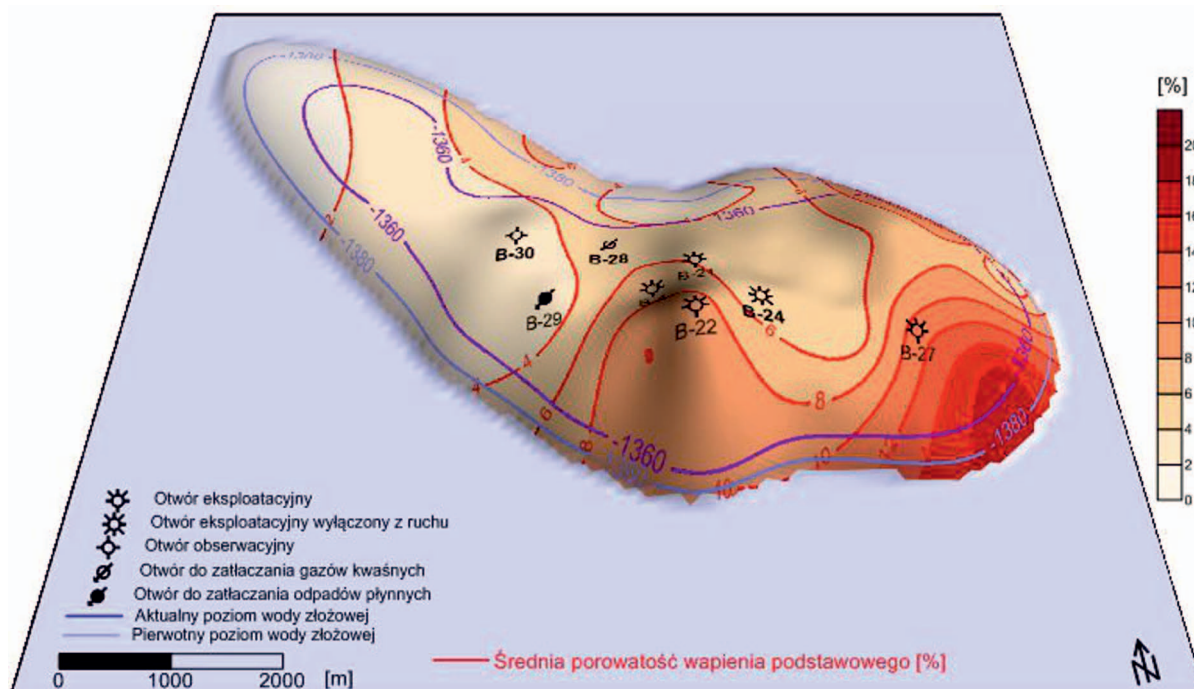
Złoże gazu ziemnego Borzęcin zlokalizowane jest w południowej części monokliny przedsudeckiej w południowo-zachodniej Polsce (rysunek 1), około 60 kilometrów na pół-



Rys. 1. Lokalizacja złoża Borzęcin (oznaczone żółtą gwiazdką na mapie konturowej Polski) oraz miejsc poboru prób gazowych na tle izoliniowej mapy stropu wapienia podstawowego

noc od Wrocławia. Skałą zbiornikową są utwory czerwonego spągowca i wapienia podstawowego. Skały czerwonego spągowca wykształcone są w postaci różnoziarnistych piaskowców o spoiwie ilasto-wapnistym oraz ilasto-żelazistym, których stropowa część charakteryzuje się dobrymi własnościami kolektorskimi. Wapień podstawowy (cyklotem Werra) zbudowany jest z wapieni organogenicznych oraz dolomitów. Charakteryzuje się on niezłymi własnościami zbiornikowymi, przy czym jego porowatość w obrębie złoża przyjmuje wartości od 2 do 18% (rysunek 2). Złoże ma formę brachyantykliny o ogólnym kierunku WNW–ESE, od strony południowej obserwuje się dość strome zapadanie stropu wapienia cechsztyńskiego, w pozostałych obszarach – łagodne (rysunek 1). Struktura w wapieniu cechsztyńskim powstała dzięki podobnemu podniesieniu w obrębie czerwonego spągowca, które stanowiło podstawę dla rozwoju utworów rafowych. Jest to złoże masywowe, a gaz zakumulowany został głównie w utworach rafowych wapienia podstawowego i częściowo w stropowej warstwie czerwonego spągowca. Na podstawie obserwacji parametrów eksploatacji stwierdzono łączność hydrodynamiczną między obydwoma poziomami stratygraficznymi, a występujący w spągu wapienia cechsztyń-

budowano instalację do oddzielania gazów kwaśnych podczas eksploatacji złoża gazu ziemnego. W styczniu 1996 r. nastąpiło uruchomienie instalacji w Borzęcinie. Gaz zatłaczany do górotworu jest produktem odpadowym z aminowego oczyszczania gazu ziemnego. W Borzęcinie węglowodory wydobywane są na powierzchnię ziemi, a następnie w wyniku odseparowania od nich składników kwaśnych (dیتlenku węgla i siarkowodoru) zachodzi powrotne zatłaczanie do strefy zawadnionej, podścielającej złoże gazu ziemnego [9]. W ten sposób nie doszło do prognozowanego zakończenia pracy kopalni w pierwszej dekadzie XXI wieku, związanego z wyeksploatowaniem pierwotnych zasobów wydobywalnych. W wyniku podnoszenia ciśnienia złożowego poprzez zatłaczanie gazów kwaśnych kopalnia cały czas eksploatuje gaz ziemny. Dodatkowo uzyskano koncesję na zatłaczanie odpadów płynnych do złoża. Instalacja daje możliwość zebrania doświadczenia w rozwoju technologii EGR w ramach CCS na skalę przemysłową. Ze względu na niewielkie rozmiary złoża rozwiązanie to daje możliwość rozwoju badawczego EGR, przy czym wszystkie procesy związane z zatłaczaniem dیتlenku węgla i siarkowodoru są możliwe do obserwacji w stosunkowo niedługiej skali czasu.



Rys. 2. Mapa porowatości wapienia podstawowego na tle modelu 3D stropu wapienia podstawowego

skiego łupek miedzionośny (miąższość w tym rejonie wynosi od 0,9 do 3 metrów) nie stanowi bariery energetycznej [1].

W połowie lat 90. XX wieku w Instytucie Nafty i Gazu – PIB wykonano prace badawcze i projektowe dotyczące przemysłowego składowania gazów kwaśnych, finansowane ze środków Komitetu Badań Naukowych. Następnie, wykorzystując środki finansowe PGNiG, w 1995 r. w Borzęcinie wy-

Głównym celem badań zrealizowanych w latach 2009–2015 w Zakładzie Geologii Stosowanej, Geochemii i Gospodarki Środowiskiem Uniwersytetu Wrocławskiego na zlecenie PGNiG SA była próba oceny migracji gazów zatłaczanych do złoża Borzęcin. Można to osiągnąć poprzez pobór i analizę izotopów trwałych wodoru i węgla w gazach z poszczególnych otworów wiertniczych ze złoża. W wyniku przepro-

wadzonych badań otrzymano nowe narzędzie do oceny efektywności wzmożonej eksploatacji gazu, które może być zastosowane w technologiach związanych z CCS.

Wyznaczenie charakterystyki izotopowej składników gazu ziemnego w złożu Borzęcin i obserwacja ewentualnych zmian zachodzących w czasie daje unikalną możliwość ilościowego śledzenia tempa i kierunków migracji gazów w złożu. Z przeprowadzonych badań w latach 2009–2015 wynika, że gazy w złożu stanowią układ złożony z wyraźną zmiennością składu izotopowego. Zmienność składu izotopowego wodoru i węgla zależy od wielu czynników fizyczno-chemicznych ściśle związanych z procesami zatłaczania i eksploatacji.

Gazy w złożu stanowią skomplikowany układ wykazujący szeroką zmienność składu izotopowego, zależnego od niektórych czynników fizykochemicznych, które towarzyszą formowaniu się poszczególnych faz tworzących złoża. Układ ten ulega dramatycznym zaburzeniom w procesie eksploata-

cji złoża i zatłaczania kwaśnych gazów oraz cieczy pochodzących spoza złoża Borzęcin. Wyróżnienie izotopowe towarzyszące powyższym procesom oraz migracji faz w złożu powoduje, że pojawia się zmienność przestrzenna i czasowa w składzie izotopowym badanego układu. Gazy zatłaczane mają swoją niepowtarzalną charakterystykę izotopową wodoru i węgla, co powodowane jest m.in. poprzez szereg procesów towarzyszących separacji gazów kwaśnych oraz ich migracji i mieszania. Daje to unikalną możliwość ilościowego śledzenia tempa i kierunków migracji gazów w złożu, a także pozwala wykazać ewentualne nieszczelności – przy dużej ilości danych można wykonać izotopowy bilans mas i wskazać miejsca oraz wielkość wycieku.

Zrealizowane badania nie tylko pozwalają zgłębić charakter problemu w złożu Borzęcin, ale stanowią element uniwersalny pierwszej próby rozwoju nowych technologii, których ogromne znaczenie dla kontroli oraz oceny bezpieczeństwa tego typu przedsięwzięć jest niezaprzeczalne.

Metodyka badań

Badania zmienności stosunków izotopów trwałych w substancjach pochodzących ze złoża Borzęcin prowadzone są od 24 września 2009 r. W sumie pobrano 19 próbek gazu (ostatnią – 3 lutego 2015 r.). Miejsca pozyskiwania prób przedstawione zostały na rysunku 1.

Analizy izotopów trwałych wodoru i węgla w metanie wykonano poprzez preparatykę prób gazu na linii próżniowej. Metan oddzielano od innych węglowodorów, CO₂ i H₂S, przy wykorzystaniu sit molekularnych suchego lodu/etanolu i ciekłego azotu. Metan spalano w piecu (tlenek miedzi) w temperaturze 850°C (spalanie całkowite) do CO₂ i H₂O, które następnie kriogenicznie rozdzielano. Wodę poddawano redukcji przy wykorzystaniu cynku. Skład izotopowy wodoru w metanie analizowano na spektrometrze mas Thermo Scientific DeltaV Advantage. Błąd analizy wynosi 1‰. Wyniki zostały podane w odniesieniu do wzorca V-SMOW. Skład izoto-

powy węgla w metanie analizowano na spektrometrze mas Finningan Mat DeltaE. Błąd analizy to 0,1‰. Wyniki podano względem wzorca V-PDB. W celu uzyskania wyników $\delta^{13}\text{C}$ z ditlenku węgla, próby gazów z lat 2009–2013 zostały poddane analizie w Laboratorium Geochemii Izotopowej mieszczącym się w Jozef Stefan Institute w Ljubljanie (Słowenia). Próby mierzono na spektrometrze mas GC-C-IRMS Europa 20-20 (Europa Scientific Ltd., U.K.) z modułem preparacji śladowych ilości gazów ANCA TG. Błąd analizy wynosi 0,1‰. Wyniki zostały podane w odniesieniu do wzorca V-PDB. Wyniki $\delta^{13}\text{C}$ z ditlenku węgla z lat 2014–2015 analizowano w Instytucie Nafty i Gazu – PIB. Próby mierzono na spektrometrze mas GC-C-IRMS Thermo Scientific DeltaV Advantage z chromatografem gazowym Thermo Scientific Trace GC Ultra. Błąd analizy wynosi 0,1‰. Wyniki podano względem wzorca V-PDB.

Wyniki

Dzięki przeprowadzonym badaniom uzyskano łącznie 243 wyniki analiz składu izotopowego wodoru i węgla, które pochodziły z prób gazowych (tablica 1). W związku z wyłączeniem w lutym 2013 r. z eksploatacji otworu B24 (brak możliwości poboru próbek gazu) uzyskane wyniki składu trwałych izotopów wodoru i węgla dla tego otworu obejmują wyłącznie lata 2009–2011. Z powodu włączenia do eksploatacji otworu B4 w lipcu 2014 r. uzyskane wyniki składu trwałych izotopów wodoru i węgla dla tego otworu obejmują lata 2014–2015. Skład izotopowy wodoru ($n = 63$) w me-

tanie mieścił się w zakresie od $-159,3\text{‰}$ do $-85,2\text{‰}$ (średnia $-114,6\text{‰}$), a skład izotopowy węgla ($n = 92$) w metanie wyniósł od $-46,93\text{‰}$ do $-17,87\text{‰}$ (średnia $-35,22\text{‰}$). Skład izotopowy węgla ($n = 88$) w ditlenku węgla osiągnął wartość od $-23,33\text{‰}$ do $-3,11\text{‰}$ (średnia $-13,35\text{‰}$).

W ramach analizy przestrzennej wykonano wykresy typu „pudełka z wąsami” (ang. *whisker-box*). Takie schematyczne przedstawienie wyników analiz umożliwia statystyczną wizualizację danych składu izotopów trwałych wodoru i węgla, m.in. w zależności od odległości tzw. otworu zatłaczającego.

Tablica 1. Zestawienie tabelaryczne wyników badań gazów z otworów (rysunek 1): eksploatacyjnych (B21, B22, B24, B27, B29, B30), eksploatacyjnego częściowo wyłączonego z ruchu (B4), do zatlaczania gazów kwaśnych (B28), do zatlaczania odpadów płynnych (B29) i obserwacyjnego (B30)

Nr	Data	B21		B22		B24		B27		B28		B4		B29		B30				
		$\delta^2\text{H}$ (CH ₄)	$\delta^{13}\text{C}$ (CO ₂)	$\delta^2\text{H}$ (CH ₄)	$\delta^{13}\text{C}$ (CH ₄)	$\delta^2\text{H}$ (CH ₄)	$\delta^{13}\text{C}$ (CO ₂)	$\delta^2\text{H}$ (CH ₄)	$\delta^{13}\text{C}$ (CO ₂)	$\delta^2\text{H}$ (CH ₄)	$\delta^{13}\text{C}$ (CH ₄)	$\delta^2\text{H}$ (CH ₄)	$\delta^{13}\text{C}$ (CO ₂)	$\delta^2\text{H}$ (CH ₄)	$\delta^{13}\text{C}$ (CH ₄)	$\delta^2\text{H}$ (CH ₄)	$\delta^{13}\text{C}$ (CH ₄)	$\delta^2\text{H}$ (CH ₄)	$\delta^{13}\text{C}$ (CO ₂)	
1	2009-09-24	-118,2	-36,86	-14,52	-123,3	-34,45	-15,04	-112,4	-35,50	-15,25	-119,9	-36,22	-14,39	b.p.	-38,69	-11,37	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2	2009-11-29	-119,2	-35,67	-14,23	-93,5	-36,16	-15,02	-121,8	-35,97	-15,47	-114,4	-34,36	-16,04	b.p.	-37,88	-10,82	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
3	2010-01-22	-107,1	-35,67	-12,53	-108,7	-37,83	-13,75	-118,8	-35,43	-14,52	-118,5	-38,97	-14,84	b.p.	-37,70	-11,46	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
4	2010-02-05	n.a.	-33,94	-13,53	n.a.	-38,26	-13,87	n.a.	-32,74	-16,90	n.a.	-37,66	-16,68	b.p.	-28,56	-12,09	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
5	2010-02-26	n.a.	-32,38	-14,60	n.a.	-32,91	-13,14	n.a.	-38,36	-16,95	n.a.	-33,52	-16,62	b.p.	-38,59	-11,68	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
6	2010-03-30	-124,2	-36,23	-14,93	-101,0	-35,97	-13,25	-101,4	-36,09	-14,95	-102,8	-35,29	-16,49	b.p.	-31,71	-11,56	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
7	2010-04-29	n.a.	-35,69	-14,94	n.a.	-38,41	-14,27	n.a.	-34,79	-16,10	n.a.	-32,18	-15,63	b.p.	-38,44	-11,83	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
8	2010-05-25	-126,5	-35,26	-14,96	-125,4	-35,14	-14,55	-134,7	-35,46	-15,51	-127,6	-35,63	-14,97	b.p.	-37,62	-11,75	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9	2010-11-26	-108,7	-34,24	-13,96	-107,9	-36,76	-13,68	-115,6	-36,42	-16,17	-129,2	-35,94	-15,72	b.p.	-36,26	-11,50	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
10	2011-01-26	-96,5	-34,94	-15,69	-101,9	-36,00	-12,81	-101,1	-36,03	-16,65	-105,4	-35,76	-18,70	b.p.	-46,93	-11,92	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11	2011-04-18	-120,0	-33,38	-16,76	-113,7	-34,26	-15,58	-118,1	-34,22	-15,62	-115,7	-34,63	-16,07	b.p.	-43,05	-11,84	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
12	2013-04-30	-119,3	-34,75	b.p.	-113,1	-34,80	-12,46	n.a.	n.a.	n.a.	-137,3	-35,05	-12,74	b.p.	-34,79	-12,40	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
13	2013-06-12	-121,5	-34,51	-9,82	-106,6	-34,64	-10,52	n.a.	n.a.	n.a.	-110,5	-35,13	-11,31	b.p.	-34,22	b.p.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
14	2013-07-10	-119,8	-34,38	-7,34	-114,6	-35,19	-11,27	n.a.	n.a.	n.a.	-129,5	-34,50	-11,92	b.p.	b.p.	b.p.	-88,3	-34,60	b.p.	-91,5
15	2013-08-20	-125,7	-34,32	-8,52	-124,9	-34,50	-8,25	n.a.	n.a.	n.a.	-123,8	-34,48	-8,06	b.p.	b.p.	-12,45	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16	2013-09-09	-85,5	-34,62	-3,13	-85,2	-34,70	-8,91	n.a.	n.a.	n.a.	-91,0	-34,56	-4,99	b.p.	-34,64	-12,70	-93,0	-34,61	b.p.	-96,6
17	2014-10-29	-108,2	-34,60	-13,72	-113,6	-34,63	-12,99	n.a.	n.a.	n.a.	-119,0	-34,80	-11,52	b.p.	b.p.	-11,33	-115,9	-34,75	-11,98	n.a.
18	2014-12-03	b.p.	-34,16	-15,83	b.p.	-33,89	-11,12	n.a.	n.a.	n.a.	-100,5	-34,78	-11,56	b.p.	b.p.	-11,52	b.p.	-34,54	-13,29	n.a.
19	2015-02-03	-145,3	-34,69	-16,08	-118,6	-34,77	-14,02	n.a.	n.a.	n.a.	-120,1	-34,89	-13,74	b.p.	-17,83	-10,99	-148,7	-34,55	-11,47	n.a.
	Średnia	-116,4	-34,75	-13,06	-110,1	-35,43	-12,87	-115,5	-35,55	-15,83	-116,6	-35,18	-13,79	-159,3	-35,79	-11,72	-111,5	-34,61	-12,25	-94,5
	MIN	-145,3	-36,86	-16,76	-125,4	-38,41	-15,58	-134,7	-38,36	-16,95	-137,3	-38,97	-18,70	-159,3	-46,93	-12,70	-148,7	-34,75	-13,29	-94,5
	I Kwartyl	-122,9	-35,47	-14,96	-116,6	-36,08	-14,15	-119,6	-36,06	-16,41	-124,8	-35,70	-16,06	-159,3	-38,52	-11,92	-124,1	-34,61	-12,64	-94,5
	Mediana	-119,3	-34,62	-14,38	-113,1	-34,80	-13,25	-116,9	-35,50	-15,62	-118,8	-34,89	-14,84	-159,3	-37,62	-11,68	-104,5	-34,60	-11,98	-94,5
	III Kwartyl	-108,4	-34,28	-12,78	-104,3	-34,56	-11,87	-109,7	-35,11	-15,36	-109,2	-34,53	-11,74	-159,3	-34,43	-11,46	-91,8	-34,55	-11,73	-94,5
	MAX	-85,5	-32,38	-3,13	-85,2	-32,91	-8,25	-101,1	-32,74	-14,52	-91,0	-32,18	-4,99	-159,3	-17,83	-10,82	-88,3	-34,54	-11,47	-94,5

n.a. – nie analizowano

b.p. – brak próby – brak gazu – stwierdzenie poniżej detekcji zastosowanych technik analitycznych albo błąd związany z dozowaniem próby do preparatyk izotopowych

Wykresy te przedstawiają prostokąty, w których ukazane są: mediana (linia pozioma wewnątrz prostokąta – dzieli zbiór na dwie równe części pod względem liczby próbek), pierwszy kwartyl (przedział poniżej dolnej krawędzi prostokąta – obejmuje 25% zbioru danych), trzeci kwartyl (przedział poniżej górnej krawędzi prostokąta – 75% zbioru danych) oraz tzw.

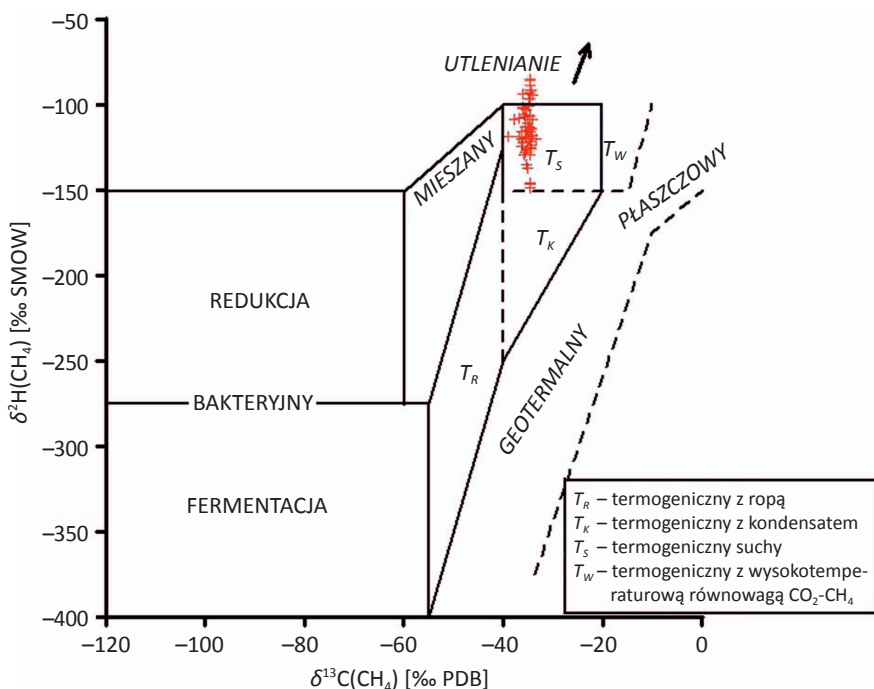
wąsy obejmujące po 25% danych, zakończone krótkimi poziomymi kreskami, które są wartościami minimalnymi i maksymalnymi danego zbioru (pełne „wąsy” wykreślone są dla minimum 6 danych w zbiorze). Jako n podano maksymalną liczbę danych dotyczących poszczególnych otworów przedstawionych na wykresie.

Dyskusja

Otrzymane wyniki badań (zaznaczone czerwonymi krzyżkami na rysunkach 3 i 4) gazu ziemnego ze złoża Borzęcin (ze wszystkich otworów poza otworem zatłaczającym B28) dla $\delta^2\text{H}$ w metanie mieszczą się w granicach od $-148,7\text{‰}$ do $-85,2\text{‰}$, ze średnią arytmetyczną $-113,9\text{‰}$ ($n = 62$). Zestawione z wynikami $\delta^{13}\text{C}$ w metanie z tych samych prób gazu, wynoszącymi od $-38,97\text{‰}$ do $-33,38\text{‰}$, ze średnią arytmetyczną $-35,17\text{‰}$ ($n = 62$), pozwalają na określenie genetycznej charakterystyki gazu (rysunek 3). Zmierzone wartości izotopów trwałych wodoru i węgla w metanie wskazują na suche termogeniczne pochodzenie metanu w złożu Borzęcin. Znaczne wyeksploatowanie pierwotnych zasobów wydobywalnych (ponad 98%) mogło spowodować efekty izotopowe w metanie, skutkujące wzbogaceniem izotopów trwałych wodoru w ciężkie izotopy ^2H i tym samym „przesunięciem” na rysunku 3 ku wartościom izotopowo cięższym. Ponadto nie można wykluczyć, że metan w złożu Borzęcin, w wyniku zmian ciśnienia złożowego i dopływu gazów ze ślepych elementów złoża, wynikających np. z corocznych przerw w eksploatacji, może ulegać utlenianiu (pozo-

stała część metanu będzie wówczas wzbogacona w ciężkie izotopy wodoru i węgla).

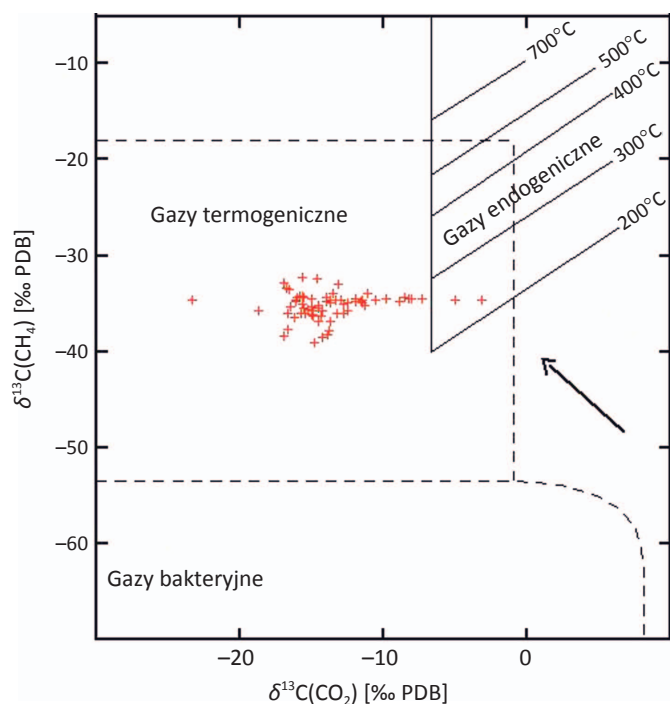
Zestawione łącznie z tych samych prób gazu wyniki $\delta^{13}\text{C}$ w ditlenku węgla ze złoża Borzęcin (ze wszystkich otworów poza otworem zatłaczającym B28) mieszczą się w zakresie od $-23,33\text{‰}$ do $-3,13\text{‰}$, ze średnią arytmetyczną $-13,74\text{‰}$ ($n = 71$); wyniki $\delta^{13}\text{C}$ w metanie wynoszą od $-38,97\text{‰}$ do $-32,18\text{‰}$, ze średnią arytmetyczną $-35,16\text{‰}$ ($n = 71$). Uzyskane wartości izotopów trwałych węgla w ditlenku węgla i w metanie wskazują głównie na termogeniczne pochodzenie tych gazów (rysunek 4). Otrzymane dwa wyniki izotopów trwałych węgla w ditlenku węgla i w metanie (spośród 71 wyników) mieszczą się w polu gazów endogenicznych. Za przesunięcie tych dwóch wyników w kierunku pola typowego dla gazów endogenicznych odpowiada wzbogacenie ditlenku węgla w ciężki izotop ^{13}C . Próby te pochodzą z tego samego dnia (9.09.2013 r.) i wartości $\delta^{13}\text{C}$ w ditlenku węgla wynoszą $-3,13\text{‰}$ i $-4,99\text{‰}$, odpowiednio dla otworów: B21 i B27 (tablica 1). Warte uwagi jest również to, że wzbogacenie ditlenku węgla w ciężki izotop ^{13}C nastąpiło



Rys. 3. Genetyczna charakterystyka gazu ziemnego na podstawie stosunków izotopów trwałych $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ i $^2\text{H}/^1\text{H}$ w metanie [2]

dwa miesiące po wznowieniu eksploatacji po corocznej przerwie konserwacyjnej. W wyniku zmian ciśnienia złożowego mogło to spowodować uwolnienie znacznych ilości wzbogaconego w ciężki izotop ^{13}C ditlenku węgla ze ślepych elementów złoża (przewietrzenie lub homogenizacja złoża). Ponadto, zdaniem autorów, w warunkach corocznego przestoju kopalni nie można wykluczyć redukcji ditlenku węgla, co skutkować będzie wzbogaceniem pozostałego ditlenku węgla w izotop ^{13}C .

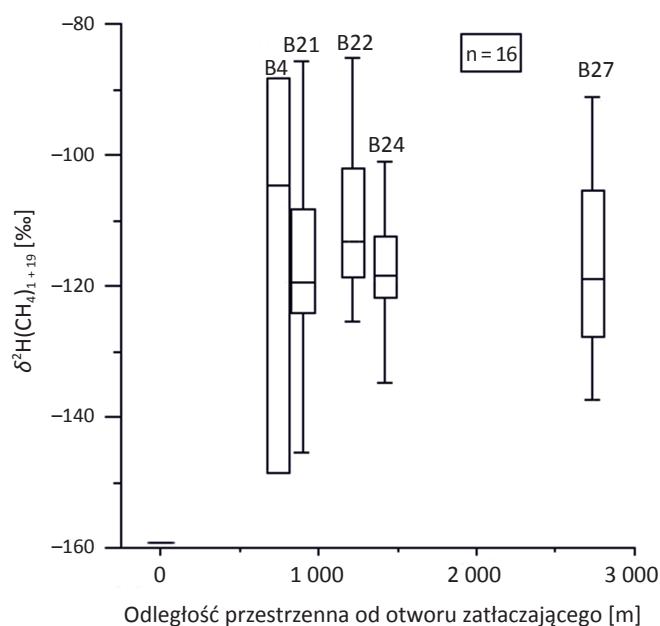
Zmienność czasowa stosunków izotopów trwałych wodoru i węgla w metanie oraz ditlenku węgla sugeruje dużą dynamikę układu. Zjawisko to związane jest zapewne z corocznymi przestojami konserwacyjnymi w pracy kopalni, jak również z procesami towarzyszącymi separacji i zatłaczaniu gazów kwaśnych.



Rys. 4. Genetyczna charakterystyka gazów ziemnych na podstawie stosunków izotopów trwałych $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ w ditlenku węgla i w metanie [7]

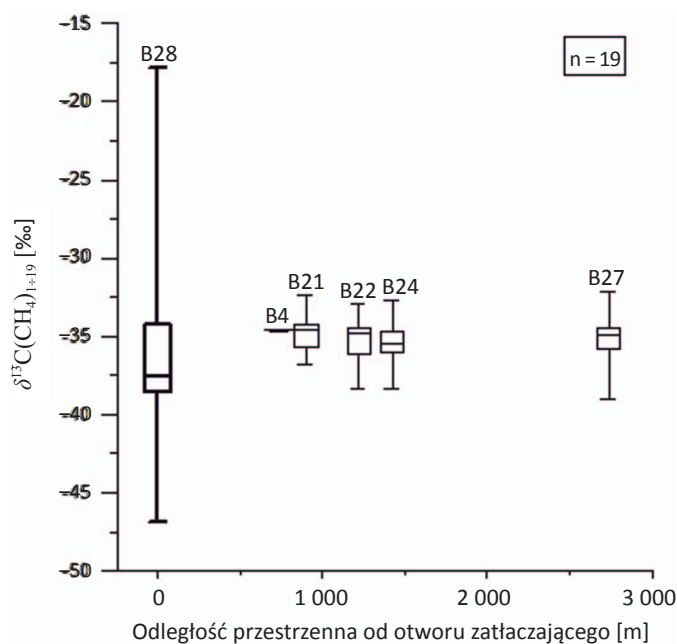
Na rysunkach (5, 6 i 7) zamieszczono wykresy tzw. *whisker-box*, za pomocą których dokonano interpretacji zmienności przestrzennej izotopów trwałych wodoru i węgla w metanie i ditlenku węgla. Na osi poziomej oznaczono odległość przestrzenną, która uwzględnia dystanse w przestrzeni, tj. faktyczne odstępki pomiędzy odległością oraz głębokością nawiercenia stropu wapiennego podstawowego.

Ze względu na proporcje stężeń CH_4 i H_2S (dla gazów zatłaczanych do otworu B28) analiza izotopowa $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$



Rys. 5. Zmienność $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)_{1+19}$ w latach 2009–2015 na tle odległości przestrzennej od otworu zatłaczającego gazy kwaśne

była niemożliwa do wykonania przy użyciu standardowych metod. Mimo wielu działań dopiero z ostatniego poboru (3.02.2015 r.) udało się uzyskać wynik $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$. Tylko jeden wynik nie pozwala na obliczenie mediany dla otworu B28 oraz naniesienie na wykres zmienności mediany $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$. Z tego powodu zaznaczono go na wykresie poziomą kreską (rysunek 5). Można stwierdzić, że wartości mediany $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$ liczonej ze wszystkich prób gazów pobranych dla otworów B21, B24 oraz B27 podczas wszystkich dni opróbowań są podobne. Jednakże wartości mediany $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$ ze wszystkich opróbowań dla otworów B4 (mniejsza ilość danych związana z włączeniem do eksploatacji otworu w lipcu 2014 r.) i B22 są wyższe od pozostałych. Podwyższone wartości mediany dla $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$ ze wszystkich opróbowań dla otworów B4 i B22 mogą wskazywać lepszą drożność (skanalizowany przepływ metanu) od otworu zatłaczającego B28 do otworu B22, jednak brak wartości mediany (tylko jeden wynik naniesiony w postaci kreski poziomej) $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$ dla otworu zatłaczającego B28 uniemożliwia potwierdzenie tej tezy – może to być zweryfikowane analizą $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$.

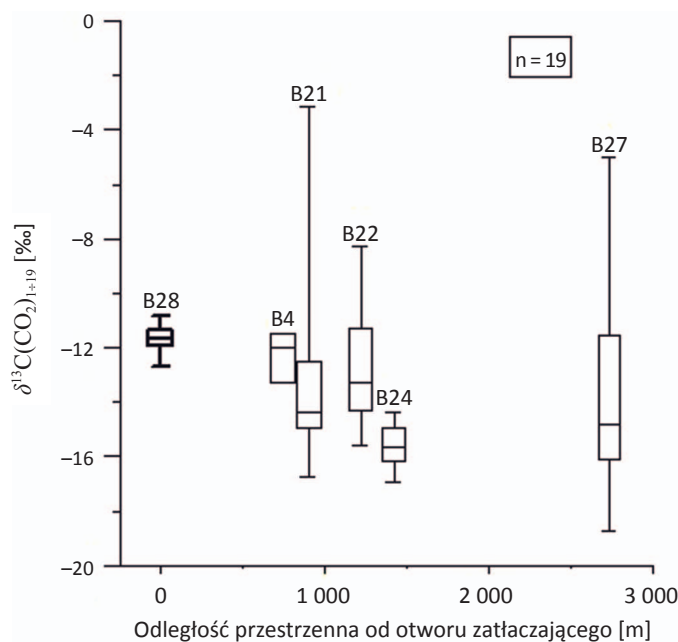


Rys. 6. Zmienność $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{1+19}$ w latach 2009–2015 na tle odległości przestrzennej od otworu zatłaczającego gazy kwaśne

Mediana wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ ze wszystkich opróbowań dla otworu B28 (rysunek 6) jest wyraźnie niższa niż mediana $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ ze wszystkich opróbowań w otworach eksploatacyjnych. Jednocześnie warto zauważyć, że mediana wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ w otworze B22 (rysunek 6) jest nieznacznie mniejsza, a w otworze B24 wyraźnie niższa niż wynikałoby to z funkcji odległości także pozostałych otworów eksploatacyjnych od otworu B28. Należy tu wspomnieć o wyłączeniu z eksploatacji otworu B24 w lutym 2013 roku i – co z tym

związane – brakiem możliwości poboru prób w okresie późniejszym. W związku z tym nasuwa się pytanie o szybszą i/lub bardziej drożną ścieżkę uprzywilejowanego przepływu metanu zatłaczanego z otworu B28 do otworu B22 (niewykluczone, że także do otworu B24), a nieco trudniejszą migrację gazów do pozostałych otworów eksploatacyjnych. Jest to zgodne z tezą postawioną w kontekście oceny migracji gazów w górotworze na podstawie wyników mediany $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$.

Mediana wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ ze wszystkich opróbowań dla otworów B4 i B22 (rysunek 7) jest wyraźnie wyższa, niż wynikałoby to z funkcji ich odległości od otworu zatłaczającego B28 na tle pozostałych otworów. W porównaniu z wynikami mediany ze wszystkich opróbowań dla składu izotopowego wodoru i węgla w metanie, odzwierciedlenie gazu zatłaczanego w eksploатовanym dla mediany składzie izotopowym węgla w ditlenku węgla jest zdecydowanie bardziej wyraźne. Przy takich zależnościach mediany wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ w otworze B28 oraz otworach eksploatacyjnych można potwierdzić słuszność wcześniej wysuniętej tezy o uprzywilejowanym przepływie gazów, głównie CO_2 (prawdopodobnie poprzez otwór B4) do otworu B22. Można przyjąć, że migracja ditlenku węgla w złożu Borzęcin następuje po stro-



Rys. 7. Zmienność $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)_{1+19}$ w latach 2009–2015 na tle odległości przestrzennej od otworu zatłaczającego gazy kwaśne

pie skały zbiornikowej w kierunku kulminacji złoża w obrębie otworu B22 (rysunek 2).

Wnioski

- Zarówno zmienność czasowa, jak i przestrzenna wodoru i węgla w metanie i ditlenku węgla pokazują, że układ jest bardzo dynamiczny.
- Należy wziąć pod uwagę zmienności ciśnienia i temperatury, które mogą wpływać na uwolnienie/rozpuszczenie niewielkich ilości CO_2 (towarzyszą temu efekty izotopowe) z wód złożowych i/lub skał.
- W trakcie okresów przestoju może dochodzić do utleniania metanu oraz redukcji ditlenku węgla w odrębnych miejscach w złożu.
- Istnieje preferencyjna ścieżka migracji ditlenku węgla w złożu z otworu zatłaczającego B28 do otworu B22 oraz sucha termogeniczna geneza gazu ziemnego w złożu Borzęcin.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 1, s. 27–35, DOI: 10.18668/NG.2017.01.03

Artykuł nadesłano do Redakcji 19.08.2016 r. Zatwierdzono do druku 23.11.2016 r.

Badania były przedmiotem rozprawy doktorskiej Łukasza Pleśniaka, a znaczna ilość współautorów wynika z pomocy, której udzielił autorowi przy pracach analitycznych. Badania sfinansowane zostały ze środków operatora kopalni Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo SA pt. *Śledzenie tempa i kierunków migracji oraz proporcji mieszania zatłaczanych gazów, oraz kontrola szczelności złoża Borzęcin: badania izotopowe węgla, wodoru, azotu, tlenu i siarki*; Unii Europejskiej i Urzędu Marszałkowskiego Województwa Dolnośląskiego w ramach projektu *Przedsiębiorczy doktorant – inwestycja w innowacyjny rozwój regionu*, Program Operacyjny Kapitał Ludzki; działania COST ES0806 w ramach SIBAE (*Stable Isotopes in Biosphere-Atmosphere-Earth System Research*), a także środków wewnętrznych i statutowych Uniwersytetu Wrocławskiego.

Literatura

- [1] Dokumentacja Geologiczna Złoża Gazu Ziarnego Borzęcin, 1970.
- [2] Hosgormez H., Etiope G., Yalcin M.: *New evidence for a mixed inorganic and organic origin of the Olympic Chimaera fire (Turkey): a large onshore seepage of abiogenic gas*. *Geofluids* 2008, vol. 8, s. 263–273.
- [3] Hughes T., Honari A., Graham B., Chauhan A., Johns M., May E.: *CO₂ sequestration for enhanced gas recovery: New measurements of supercritical CO₂-CH₄ dispersion in porous media and a review of recent research*. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2012, vol. 9, s. 457–468.
- [4] IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG): *CO₂ Storage in Depleted Gas Fields*, 2009/01, June 2009.

- [5] IPCC 2005: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz B., Davidson O., de Coninck H.C., Loos M., Meyer L.A. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York 2005, 442 s.
- [6] Khan C., Amin R., Madden G.: *Carbon dioxide injection for enhanced gas recovery and storage (reservoir simulation)*. Egyptian Journal of Petroleum 2013, vol. 22, s. 225–240.
- [7] Kotarba M., Nagao K.: *Composition and origin of natural gases accumulated in the Polish and Ukrainian parts of the Carpathian region: Gaseous hydrocarbons, noble gases, carbon dioxide and nitrogen*. Chemical Geology 2008, vol. 255, s. 426–438.
- [8] Kühn M., Förster A., Großmann J., Lillie J., Pilz P., Reinicke K., Schäfer D., Tesmer M.: *The Altmark natural gas field is prepared for the enhanced gas recovery pilot test with CO₂*. Energy Procedia 2013, vol. 37, s. 6777–6785.
- [9] Lubaś J.: *Pionierskie doświadczenia Polski w zakresie sekwestracji dwutlenku węgla*. Przegląd Geologiczny 2007, vol. 55, nr 8, s. 663–665.
- [10] Pooladi-Darvish M., Hong H., Theys S., Stocker R., Bachu S., Dashtgard S.: *CO₂ injection for enhanced gas recovery and geological storage of CO₂ in the long Coulee Glauconite F pool, Alberta*. In: SPE (Ed.), SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver 2008, Colorado.



Dr Łukasz PLEŚNIAK
Asystent w Instytucie Biochemii i Biofizyki Polskiej Akademii Nauk.
ul. Pawińskiego 5a
02-106 Warszawa
E-mail: lukasz.plesniak@ibb.waw.pl



Prof. zw. dr hab. Mariusz-Orion JĘDRYSEK
Kierownik Zakładu Geologii Stosowanej, Geochemii i Gospodarki Środowiskiem.
Instytut Nauk Geologicznych
Uniwersytet Wrocławski
pl. Maksy Borna 9, 50-204 Wrocław
E-mail: mariusz.jedrysek@uwr.edu.pl



Prof. nzw. dr hab. inż. Irena MATYASIK
Adiunkt, kierownik Laboratorium Nafty i Gazu w Zakładzie Geologii i Geochemii.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: irena.matyasik@inig.pl



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



Dr hab. prof. Sonja LOJEN
Kierownik Isotopic Biogeochemistry Group.
Jozef Stefan Institute
Jamova Cesta 39
1000 Ljubljana, Słowenia
E-mail: sonja.lojen@ijs.si



Mgr inż. Stojan ZIGON
Pracownik techniczny
Isotopic Biogeochemistry Group
Jozef Stefan Institute, Jamova Cesta 39
1000 Ljubljana, Słowenia
E-mail: stojan.zigon@ijs.si



Dr Marta JAKUBIAK
Adiunkt w Zakładzie Geologii Stosowanej, Geochemii i Gospodarki Środowiskiem.
Instytut Nauk Geologicznych
Uniwersytet Wrocławski
pl. Maksy Borna 9, 50-204 Wrocław
E-mail: marta.jakubiak@uwr.edu.pl



Dr Michał BUCHA
Asystent w Katedrze Geochemii, Mineralogii i Petrografii.
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. Będzińska 60
41-200 Sosnowiec
E-mail: michal.bucha@gmail.com



Mgr Dominika KUFKA
Asystent, p.o. kierownika Laboratorium Zgazowania Węgla Brunatnego.
Poltegor-Instytut
Instytut Górnictwa Odkrywkowego
ul. Parkowa 25, 51-616 Wrocław
E-mail: dominika.kufka@igo.wroc.pl



Mgr inż. Janusz KRAJNIAK
Pracownik techniczny w Zakładzie Geologii Stosowanej, Geochemii i Gospodarki Środowiskiem.
Instytut Nauk Geologicznych
Uniwersytet Wrocławski
pl. Maksy Borna 9, 50-204 Wrocław
E-mail: janusz.krajniak@uwr.edu.pl

Michał MATUSEWICZ
Magistrant
Zakład Geologii Stosowanej, Geochemii i Gospodarki Środowiskiem
Instytut Nauk Geologicznych
Uniwersytet Wrocławski
pl. Maksy Borna 9, 50-204 Wrocław
E-mail: whatsapp@op.pl