

Prof. dr hab. Zdzisław M. Migaszewski
Zakład Chemii Analitycznej i Geochemii Środowiska
Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
ul. Uniwersytecka 7
25-406 Kielce
e-mail: zmig@ujk.edu.pl

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Marka Janigi pt. „Carbon stable isotope composition of individual hydrocarbons (CSIA) for shale formation evaluation”, wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Ireny Matyasik, prof. INiG-PIB i promotora pomocniczego dr Piotra Dziadzio w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym, przedstawionej do oceny przez Radę Dyscyplin Naukowych *nauki o Ziemi i środowisku oraz geografia społeczno-ekonomiczna i gospodarka przestrzenna* Uniwersytetu Wrocławskiego w dniu 18.02.2022 r.

∴

Wstęp

Występowanie wzajemnych relacji między stosunkami trwałych izotopów węgla w lotnych węglowodorach gazów naturalnych a dojrzałością termiczną i stopniem konwersji macierzystej materii organicznej jest jednym z kluczowych zagadnień geochemii naftowej. Badania dojrzałości termicznej połączone z interpretacją i korelacją różnych parametrów fizykochemicznych, chemicznych i izotopowych są prowadzone w wielu specjalistycznych ośrodkach naukowo-badawczych, obejmując swym zakresem konwencjonalne zbiorniki gazu naturalnego, łupki bitumiczne, węgle, wysięki i inne środowiska geochemiczne. Na podstawie oznaczeń stosunków trwałych izotopów węgla w metanie, etanie i propanie dokonuje się oceny stopnia transformacji termicznej skały macierzystej, stanowiącej źródło generowania węglowodorów gazowych i ciekłych.

W tym też kontekście recenzowana praca doktorska mieści się w nurcie badawczym wymienionej problematyki. Celem badań było wykorzystanie metod stosowanych w geochemii organicznej (składu chemicznego i izotopowego oraz współczynników pirolitycznych) do charakterystyki formacji łupkowych w pięciu odwiertach na obszarze syneklizy bałtyckiej (obszary koncesji Wejherowo, Kartuzy-Szemud i Stara Kiszewa) i wyznaczenie takich parametrów, które umożliwiłyby lokalizację miejsc/zbiorników reprezentujących najlepszą lub potencjalną produkcję węglowodorów (z ang. *sweet spots*). Próbkę pobrano z odgazowanych rdzeni i płuczki wiertniczej. Dla realizacji tego celu wykonano analizy chemiczne, izotopowe i geochemiczne Rock-Eval. Analizy chemiczne pozwoliły na wyznaczenie współczynników molekularnych ($\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$), natomiast analizy izotopowe wartości $\delta^{13}\text{C}$ w metanie, etanie

i propanie oraz dodatkowo δD w metanie. Pyroliza Rock-Eval pozwoliła z kolei na oznaczenie zawartości wolnych węglowodorów (S1), węglowodorów wygenerowanych z krakingu kerogenu (S2) i całkowitego węgla organicznego (TOC, czyli sumy pirolizowanego i rezydualnego węgla organicznego).

Praca została przygotowana pod kierunkiem dr hab. inż. Ireny Matyasik prof. INiG, znanej specjalistki z zakresu geochemii naftowej, która od wielu lat zajmuje się badaniem markerów geochemicznych w aspekcie źródeł pochodzenia materii organicznej i jej transformacji termicznej w osadach kopalnych.

Ocena redakcyjna rozprawy doktorskiej

Treść recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr inż. Marka Janigi pt.: „Carbon stable isotope composition of individual hydrocarbons (CSIA) for shale formation evaluation” jest zgodna z jej tytułem. Dostarczona wersja papierowa dysertacji w języku angielskim składa się z 127 stron i obejmuje wraz ze stroną tytułową: abstrakt (w tym streszczenie w języku polskim), spis treści, listę tabel i materiałów uzupełniających, 6 rozdziałów (wstęp, spektrometrię mas do oznaczania stosunków izotopowych, modele genezy gazu naturalnego, metodykę, wyniki, dyskusję i wnioski), spis publikacji i załączniki. W nadesłanych materiałach brak jest jednak autoreferatu, co uniemożliwia pełną ocenę dorobku organizacyjno-naukowego Doktoranta.

Praca jest napisana dość poprawnym językiem angielskim i nie sprawia trudności w zrozumieniu jej treści. Recenzent stwierdził jednak szereg drobnych uchybień gramatycznych, interpunkcyjnych i stylistycznych, które powinny być usunięte przed ewentualnym opublikowaniem części pracy w jednym z czasopism indeksowanym. Tak też na przykład w samym tylko tytule wyraz „stable” jako przymiotnik należy umieścić przed „carbon isotope composition”. Wśród innych uchybień redakcyjnych, w tym też skrótów myślowych, występujących w manuskrypcie należy wymienić:

1. Brak informacji odnośnie wkładu własnego Doktoranta w poszczególnych etapach badań. W związku z powyższym rodzi się pytanie: czy praca stanowi kompilację wyników badań wykonanych przez inne osoby i zawartych w raporcie w „Blue Gas Project” („MWSSSG” BG1/MWSSSG/13)?
2. Kolejne podrozdziały pracy nie powinny się zaczynać od nowych stron (w przeciwieństwie do rozdziałów), lecz zachować ciągłość na tej samej stronie po odpowiednim odstępnie.
3. Zdaniem recenzenta rozdział „Isotope ratio mass spectrometry” jest zbędny i tylko pewne jego elementy dotyczące oznaczeń trwałych izotopów węgla w metanie, etanie i propanie, wykonane do celów niniejszej pracy, powinny być włączone do metodyki badań.
4. Wyniki analiz izotopowych i chemicznych powinny być przedstawione albo w tabelach albo na rycinach. Nie należy dublować tych dwóch sposobów prezentacji wyników, chyba że przedstawiają one różne dodatkowe dane porównawcze.
5. Brak lokalizacji otworów na ogólnej mapie koncesji (ryc. 1, str. 30); należałoby też załączyć bardziej szczegółową mapę obszaru badań, co ma znaczenie w kontekście jego budowy geologicznej i jej wpływu na dojrzałość termiczną macierzystej substancji organicznej.
6. Str. 21 i 24; Powinno się też na samym wstępie objaśnić w nawiasach skróty terminów użytych w dalszych rozdziałach pracy, np. C₁ (CH₄), C₂ (C₂H₆), C₃ (C₂H₆). To samo dotyczy trwałych izotopów węgla, np. $\delta^{13}C-C_1$ ($\delta^{13}C-CH_4$), $\delta^{13}C-C_2$ ($\delta^{13}C-C_2H_6$),

$\delta^{13}\text{C}-\text{C}_3$ ($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_3\text{H}_8$). Aby uniknąć nieporozumień, w publikacjach przedstawiających wyniki badań izotopowych umieszcza się często składnik badany po sygnaturze izotopowej, np. $\delta^{13}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ lub $\delta^{13}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$.

7. W tekście podaje się tylko nazwiska cytowanych autorów bez inicjałów, np. H.M. Chung ... na str. 22, 95, 96, 97, D.J. Byrne, David J. Byrne na str. 98.
8. Str. 32; Powinno być: "from -230.0 to -212.9‰".
9. Tabele 6-10; 2–3 wyniki z pojedynczej formacji skalnej to trochę za mało do ich interpretacji statystycznej. Nie jest to zbyt wiarygodne źródło informacji.
10. Tabele 6-10; wartości średnie powinny być zaokrąglone do pierwszego miejsca po kropce/przecinku (do trzech liczb znaczących, tak jak w przypadku wartości minimalnych i maksymalnych).
11. Tabele 32 i 33 (opcjonalnie); Bardziej pogładowe byłoby załączenie w tych samych tabelach dla celów porównawczych wyniki analiz z obszaru badań.
12. Str. 84; W przypadku wartości delt izotopowych bardziej czytelnie jest określenie "more/less positive/negative values" zamiast "higher/lower values". Podobnie, lepiej jest użyć terminów "isotopically lighter/heavier" lub "enriched in $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ isotope" zamiast "lighter/heavier".
13. Str. 85; Przydałoby się wymienić w dalszej części zdania, jakie procesy wpływają na skład izotopowy etanu i propanu.
14. Fig. 66 i 67; Na rzędnych i odciętych należałoby zaznaczyć "δ" a nie "d" (vide Fig. 68).

Lektura rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Marka Janigi skłania też do postawienia dodatkowego pytania odnośnie kryterium selekcji próbek do analiz izotopowych. Dlaczego nie wykonano oznaczeń δD w odwiercie L-1? Rozumiem, że oznaczeń δD w etanie i propanie nie wykonano w ramach raportu "Blue Gas Project" ("MWSSSG" BG1/MWSSSG/13).

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Z uwagi na stosunkowo niewielką zmienność wartości $\delta^{13}\text{C}$ w metanie, etanie i propanie w obrębie wydzielonych jednostek litostratygraficznych i całych formacji skalnych na badanym obszarze, Doktorant dokonał interpretacji uzyskanych wyników w profilach poszczególnych odwiertów. Oznaczenia trwałych izotopów węgla wraz ze współczynnikiem wilgotności (*wetness index*; $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$) mają kluczowe znaczenie dla określenia genezy węglowodorów.

Wyniki analiz izotopowych wykazały wzbogacenie w cięższy izotop węgla (^{13}C) w oznaczonych węglowodorach w kolejności odwiertów L-1, O-2, K-1, B-1 i W-1 i tylko nieliczne próbki odbiegają od tego trendu. W odwiercie L-1 średnie wartości $\delta^{13}\text{C}$ w metanie, etanie i propanie wahają się odpowiednio w przedziałach: od -48,8 do -47,4‰, od -38,9 do -37,9‰ i od -32,6 do -31,5‰, natomiast w odwiercie W-1 odpowiednio w zakresach: od -41,8 do -37,4‰, od -34,8 do -34,2‰ i od -26,3 do -25,7‰. Taki sam trend zarejestrowano w przypadku trwałych izotopów wodoru w metanie (bez nieoznaczonego L-1) odpowiednio w przedziale od -211,4 do -205,8‰ w O-2 i od -155,2 do -152,4‰ w W-1. Zmienność tego składu izotopowego koreluje się ze wzrostem dojrzałości macierzystej substancji organicznej, stanowiącej naturalne źródło węglowodorów. W przypadku krakingu kerogenu typu I lub II, wartość $\delta^{13}\text{C}$ około -50‰ stanowi początek okna ropnego, natomiast wartość $\delta^{13}\text{C}$ około -40‰ – odpowiednio jego zakończenie. Ta ostatnia wartość jest także granicą między oknem ropnym i gazowym.

Wartości współczynników wilgotności $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$ większości próbek wahają się od 1 do 10. Parametr ten oraz skład izotopowy węgla w metanie (wykresy Bernarda i Bernarda/Whiticara; ryc. 61, 62) wskazują na termogeniczne pochodzenie węglowodorów, a wykres Schoella (ryc. 63) na gaz dojrzały związany z ropą naftową. Jego genezę potwierdzają też wartości $\delta\text{D} - \delta^{13}\text{C}$ w metanie, mieszczące się w polu termogenicznym (ryc. 64).

Na podstawie analizy porównawczej z modelami Fabera i Tanga, Doktorant wykazał, że w przypadku gazu łupkowego nie ma prostej zależności liniowej między wartościami $\delta^{13}\text{C}$ w metanie, etanie i propanie a wzrostem dojrzałości macierzystej materii organicznej (refleksyjności wityryny, VR_o), jak to ma miejsce w przypadku konwencjonalnych zbiorników gazowych. Jako przykład mogą służyć równania Fabera pozwalające oszacować VR_o na podstawie wartości $\delta^{13}\text{C}$ dla gazu termogenicznego z pierwotnego krakingu kerogenu typu I i II. Dla metanu, etanu i propanu wynoszą one odpowiednio: $-41,3\text{‰}$, $-32,2\text{‰}$ i $-29,7\text{‰}$ a w przypadku metanu wartość w badanych próbkach jest bardziej ujemna od powyższej wartości teoretycznej. Porównanie wyników oznaczeń trwałych izotopów węgla (i odpowiednio wodoru) w próbkach badanych z próbkami pobranymi z formacji łupkowej Barnett (USA), wskazuje, że gazy z odwiertów L-1 i O-2 powstały w warunkach najniższej dojrzałości termicznej macierzystej substancji organicznej ($\text{VR}_o = 0,9\%$), natomiast z odwiertów W-1 i B-1 w środowisku o najwyższej dojrzałości termicznej ($\text{VR}_o = 1,5\%$). Z tego też względu, ostatnie dwa odwierty są najbardziej perspektywiczne w wyznaczeniu potencjalnych sweet spotów.

Na podstawie wartości średnich arytmetycznych $\delta^{13}\text{C}$ w metanie, etanie i propanie z formacji łupków Barnett i z odwiertu W-1, autor dysertacji wyznaczył perspektywiczne granice tych wartości, które mogą być wykorzystane przy poszukiwaniu sweet spotów:

- $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ bardziej dodatnie od -40‰ ,
- $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$ bardziej dodatnie od -35‰ ,
- $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_3\text{H}_8$ bardziej dodatnie od -30‰ ,
- $\delta\text{D}-\text{CH}_4$ bardziej dodatnie od -150‰ .

Wyniki analiz izotopowych w metanie, etanie i propanie (w skali logarytmicznej) na wykresie Chunga nie są ułożone w linii prostej, co wskazuje na mieszanie się z gazem biogenicznym, wtórny kraking, bakteryjne utlenianie i wyciek/dyfuzję metanu (ryc. 73-77). Wyraźne przesunięcie $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ w stronę wartości bardziej ujemnych potwierdza mieszanie się z gazem biogenicznym (przy jego udziale $<25\%$). Z kolei niesymetryczność wartości $\delta^{13}\text{C}$ w etanie i propanie, szczególnie w odwiertach W-1 i B-1 oraz mniejsza w odwiertach O-2 i K-1, potwierdza występowanie wtórnego krakingu. W czasie pierwszego etapu tego procesu, propan staje się izotopowo cięższy natomiast etan izotopowo lżejszy, co pogłębia różnicę wartości $\delta^{13}\text{C}$ między tymi węglowodorami do co najmniej 7‰ . Z kolei w drugim etapie krakingu, w warunkach większej dojrzałości termicznej macierzystej substancji organicznej, oba gazy stają się izotopowo lżejsze, wykazując przy tym różne tempo frakcjonowania. Prowadzi to do inwersji normalnego trendu izotopowego z sekwencji $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4 < \delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6 < \delta^{13}\text{C}-\text{C}_3\text{H}_8$ do $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4 > \delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6 > \delta^{13}\text{C}-\text{C}_3\text{H}_8$ (z ang. *isotope roll-over effect*). Wymienione procesy wskazują na obecność sweet spotów.

Wartości współczynników molekularnych $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$, $i-\text{C}_4\text{H}_{10}/n-\text{C}_4\text{H}_{10}$, $i-\text{C}_5\text{H}_{12}/n-\text{C}_5\text{H}_{12}$ użyte łącznie są również przydatne w wyznaczeniu lokalizacji sweet spotów. W oparciu o wyniki tych współczynników z formacji Barnett i Fayetteville oraz odwiertu W-1, Doktorant wyznaczył graniczne wartości, które mogą być markerami sweet spotów:

- Współczynniki wilgotności $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8) = >10$,

- Wskaźnik izomeryzacji butanu $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_4\text{H}_{10} = \geq 0,7$, przy założeniu, że $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8) = \leq 20$,
- Wskaźnik izomeryzacji pentanu $i\text{-C}_5\text{H}_{12}/n\text{-C}_5\text{H}_{12} = \geq 2$, przy założeniu, że $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8) = \leq 20$.

Doktorant stwierdził też występowanie średniej korelacji ($r = 0,63$) między dojrzałością macierzystej substancji organicznej (T_{\max}) a wartością $\delta^{13}\text{C}$ metanu oraz brak korelacji między T_{\max} a $\delta^{13}\text{C}$ etanu ($r = 0,17$) i propanu ($r = 0,27$). Wynika stąd, że nie tylko parametry geochemiczne pirolityczne, lecz przede wszystkim skład chemiczny i izotopowy węglowodorów powinny być uwzględnione w badaniach dojrzałości źródłowej materii organicznej w aspekcie ewolucji zbiorników gazowych oraz wyznaczania potencjalnych obszarów występowania węglowodorów lotnych.

Podsumowanie

Interpretacja wyników analiz izotopowych i chemicznych próbek węglowodorów lotnych pobranych z 5 odwiertów na obszarze syneklizy bałtyckiej jest poprawna i dobrze udokumentowana, nie budząc tym samym zastrzeżeń recenzenta. Na podkreślenie zasługuje też dorobek naukowy Doktoranta, ściśle związany z wiodącą tematyką badawczą. Jest On współautorem 16 artykułów, głównie w czasopiśmie Nafta-Gaz. Z innych parametrów naukowych z Bazy Web of Science Core Collection (według stanu na 7.03.2022 r.), należy wymienić: Impact Factor = 2 i liczbę cytowań (bez autocytowań) = 42.

Rekapitulując, mimo pewnych krytycznych uwag redakcyjnych, uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Marka Janigi **spełnia wymogi formalne i merytoryczne** stawiane pracom doktorskim i wnioskuję o podjęcie uchwały o **dopuszczeniu Doktoranta** do dalszego etapu postępowania kwalifikacyjnego w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk o Ziemi w dyscyplinie nauki o Ziemi i środowisku.



Prof. dr hab. Zdzisław M. Migaszewski