

## Badania trwałych izotopów węgla poszczególnych związków węglowodorowych (CSIA) dla oceny formacji łupkowych

### Streszczenie

Skład chemiczny i izotopowy gazu zmienia się wraz termiczną dojrzałością źródłowej substancji organicznej. Suchy gaz biogeniczny o bardziej ujemnych wartościach  $\delta^{13}\text{C}$  przechodzi w gaz mokry okna ropnego, a następnie w suchy gaz okna gazowego o wartościach  $\delta^{13}\text{C}$  zbliżających się do zera. Dla gazów z formacji łupkowych zależności te są identyczne, a analizy składu chemicznego i izotopowego gazu łupkowego są wykorzystywane do typowania obszarów perspektywicznych tzw.: „sweet spots”.

Celem pracy było znalezienie parametrów i ich wartości, na podstawie składu chemicznego i izotopowego, oznaczających prawdopodobne wystąpienie „sweet spot”. W tym celu wykorzystano wyniki analiz gazu z pięciu odwiertów poszukiwawczych z północy Polski. Odwierty położone są na terenie trzech koncesji (Wejherowo, Kartuzy-Szemud i Stara Kiszewa) zlokalizowanych w województwie pomorskim.

W pracy przedstawiono wyniki analiz składu chemicznego i izotopowego gazów ziemnych oraz wyniki analiz geochemicznych Rock-Eval z pięciu odwiertów eksplorujących formacje łupkowe syluru i ordowiku. Analizy statystyczne przeprowadzono z wykorzystaniem statystyki opisowej, korelacji i regresji liniowej. Wykorzystując wszystkie wyniki jako jedną populację statystyczną, obliczono współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla składu izotopowego poszczególnych węglowodorów gazu ziemnego z parametrami pirolitycznymi i wskaźnikami wyliczonymi na podstawie składu chemicznego. Korelacje pomiędzy parametrami pirolitycznymi a składem izotopowym lub wskaźnikami chemicznymi nie są wysokie. Przykładowo umiarkowane korelacje występują pomiędzy dojrzałością źródłowej materii organicznej (Tmax) a składem izotopowym węgla w metanie ( $r = 0,63$ ).

Wyniki analiz składu izotopowego węgla wyraźnie różnicują próbki z każdego odwiertu (poza gazami z odwiertów L-1 i O-2). Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  metanu, etanu i propanu są progresywnie wyższe w sekwencji L-1, O-2, K-1, B-1 i W-1. Dojrzałość termiczną źródłowej materii organicznej oceniono wykorzystując model matematyczny Tanga uwzględniający również udziału metanu biogenicznego. Dojrzałość termiczna odpowiada głównie zakresowi od 0,9% (L-1 i O-2) do 1,5% (B-1 i W-1) w skali refleksyjności wityrynytu. Skład wszystkich gazów ziemnych wskazuje na mieszanie z gazem biogenicznym (udział biometanu w gazie poniżej około 25%).

Odchylenie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  metanu w kierunku bardziej ujemnych we wszystkich próbkach również potwierdziło mieszanie z gazem biogenicznym (graficzny model Chunga tzw.: „natural gas plot”). Również wartości składu izotopowego węgla etanu i propanu

odbiegały od teoretycznych (zwłaszcza w odwiertach W-1 i B-1; nieco mniej w odwiertach O-2 i K-1). Potwierdza to występowanie wtórnego krakingu.

W najbardziej produktywnych złożach gazu łupkowego występuje zwykle inwersja składu izotopowego węgla metanu, etanu i propanu (tzw.: „roll-over effect”). W analizowanych gazach zjawisko to nie wystąpiło, ale dostrzegalne są zmiany w różnicach ( $\delta^{13}\text{C-C}_3 - \delta^{13}\text{C-C}_2$ ) i ( $\delta^{13}\text{C-C}_2 - \delta^{13}\text{C-C}_1$ ). Wykorzystanie wykresu zestawiającego obydwie te różnice uznano za najlepszy sposób przedstawienia wyników przy omawianiu zjawiska wtórnego krakingu, który może prowadzić do inwersji składu izotopowego. Dla wszystkich próbek różnica między etanem i metanem ( $\delta^{13}\text{C-C}_3 - \delta^{13}\text{C-C}_2$ ) stale maleje wraz ze wzrostem dojrzałości termicznej. Różnica propanu i etanu ( $\delta^{13}\text{C-C}_2 - \delta^{13}\text{C-C}_1$ ) wzrasta przy niższych dojrzałościach termicznych (do około 1,5% VRo) i maleje przy wyższych wartościach termicznej dojrzałości.

Wykorzystując wyniki analiz składu chemicznego gazów obliczono wskaźniki  $C_1/C_{2+3}$ ,  $C_2/C_3$ ,  $i-C_4/n-C_4$  oraz  $i-C_5/n-C_5$ . Wskaźniki te są cennym źródłem informacji o gazie ziemnym, pozwalając uniknąć wpływu sposobu poboru i rodzaj odwiertu na skład chemiczny gazu. Podobnie jak przy wynikach analiz składu izotopowego, próbki różnicują się i tworzą sekwencję L-1 i O-2, K-1, B-1 i W-1.

Głównym celem pracy było wybranie parametrów/wskaźników i ich wartości determinujących strefy perspektywiczne w formacjach łupkowych. Wykorzystując skład gazów z odwiertu W-1 (najwyższa dojrzałość termiczna źródłowej materii organicznej) oraz dane referencyjne z formacji Barnett określono przybliżone wartości składu izotopowego metanu, etanu i propanu oraz wskaźników  $C_1/C_{2+3}$ ,  $i-C_4/n-C_4$  i  $i-C_5/n-C_5$  przy których można spodziewać się wystąpienia „sweet spots”.

Uniwersytet Wrocławski Instytut Nauk Geologicznych		
Wpłynęło do ING	<u>03.02.2022</u>	<u>H.p</u>
Wpł. do jedn. org.	Data	Strona
Znak sprawy		

*Joséphine Marek*