

Irena Matyasik, Tomasz Słoczyński  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Niekonwencjonalne złoża gazu – *shale gas*

### Wprowadzenie

Pomysł na podjęcie prac nad *shale* gazem zrodził się po licznych dyskusjach przeprowadzonych z amerykańskimi naukowcami, którzy obecnie pracują nad nowymi metodami dla szacowania zasobów niekonwencjonalnych złóż gazu ziemnego, upatrując w nich sposobu na dywersyfikację zapasów tego cennego ekologicznego surowca energetycznego. Wobec wyczerpujących się w Polsce zapasów węglowodorów, jak i kurczących się możliwości wskazania nowych obszarów poszukiwawczych, należy sięgnąć do potencjału częściowo znanego i częściowo wykorzystanego, w którym pozostały zasoby niewydobyte i nawet niedokładnie oszacowane. Dla ich dobrego rozpoznania, a później szczypania, w pierwszym rzędzie konieczne jest opracowanie metod badawczych, a następnie technologii, która będzie pomocna w eksploatacji złóż niekonwencjonalnych.

W pracach rekonesansowych wykorzystano nie tylko literaturę fachową, ale także prześledzono wzmianki prasowe, z których można było wnioskować jak ważny jest to obecnie problem w wielu częściach świata, gdzie poszukiwania węglowodorów znajdujących się w konwencjonalnych złożach prowadzone są od kilkudziesięciu lat.

Pod pojęciem *shale gas* rozumiemy gaz ziemny zawarty w silnie zdiagenezowanych skałach ilasto-mułowcowych, o bardzo małej porowatości i bardzo niskiej przepuszczalności.

Z kolei *tight gas* to gaz ziemny zamknięty (uwięziony) w izolowanych porach piaskowców, lub rzadziej utworów węglanowych, charakteryzujących się bardzo niskimi wartościami parametru przepuszczalności, przy najczęściej (choć niekoniecznie) niskich wartościach porowatości. Wspólną cechą *shale gas* i *tight gas*, a jednocześnie różniącą je od konwencjonalnych akumulacji gazu ziemnego, jest brak samoistnego przyływu gazu do odwierconego otworu w ilościach, w których eksploatacja metodami tradycyjnymi byłaby ekonomicznie uzasadniona.

Do końca lat 80. tego typu akumulacje nie były obiektem szczególnego zainteresowania eksploratorów. Dopiero w ostatnim dwudziestoleciu, z uwagi na stały wzrost cen tego surowca, a także postęp technologiczny, umożliwiający obniżenie kosztów wierceń otworów poziomych i zabiegów stymulujących przyływy gazu do otworu, obserwuje się stały wzrost światowego wydobycia gazu ziemnego z tego typu złóż.

Znaczenie niekonwencjonalnych złóż na świecie systematycznie wzrasta. W Stanach Zjednoczonych – kraju o najbardziej rozwiniętym przemyśle naftowym, ukierunkowanym na niekonwencjonalne źródła węglowodorów – zasoby w łupkach *shale gas* szacowano na 5–10% łącznych wydobywalnych zasobów gazu ziemnego, lecz kolejne nowe odkrycia powodują, iż wspomniany odsetek wkrótce może być znacznie wyższy. Wydobycie gazu łupkowego w 1996 r. wynosiło 8,5 mld Nm<sup>3</sup>, a w 2006 r. już prawie trzykrotnie więcej.

Jeszcze większe znaczenie mają złoża typu *tight gas*. Obecnie w Stanach Zjednoczonych działa 40 tys. otworów tego typu, które dostarczają 70 mld Nm<sup>3</sup> gazu rocznie, co stanowi ponad 10% całkowitego tamtejszego wydobycia. Poza firmami amerykańskimi tylko kilka wielkich międzynarodowych koncernów, jak BP, Total czy Schlumberger, potrafi dzisiaj skutecznie eksploatować te złoża [21, 23, 26]. Na przeszkodzie stoją bardzo drogie i wymagające dużego zaawansowania technologicznego wiercenia poziomych otworów na dużych głębokościach (przekraczających często 3 km) oraz skomplikowane i kosztowne technologie hydraulicznego szczelinowania górotworu (tworzenie sztucznych spękań), polegające na tworzeniu sieci szczelin, rozbiegających się koncentrycznie od odwiertu nawet na 900 m, by jak największą powierzchnię skał połączyć z otworem eksploatacyjnym.

## Możliwości występowania niekonwencjonalnych złóż gazu ziemnego w Polsce

Obszary w Polsce, które mają największy potencjał dla występowania gazu w łupkach, o dużej miąższości i dojrzłości termicznej, związane są z utworami ordowiku oraz syluru w basenie bałtyckim i basenie lubelsko-podlaskim. Stąd też zainteresowanie Polską, która – jak twierdzi Paweł Poprawa z Państwowego Instytutu Geologicznego – ma spory, może nawet największy w Europie potencjał eksploacyjny. Tutejsze czarne łupki zalegają na głębokościach od 500 do 4000 m w kilku basenach sedimentacyjnych. Najbardziej obiecująca jest strefa ciągnąca się skośnym pasem przez Polskę; od środkowego Pomorza po Lubelszczyznę, oraz obszar leżący na przedpolu Sudetów. Dalej ze wspomnianego artykułu dowiadujemy się o tym, że Ministerstwo Środowiska od 1996 r. udzieliło pięciu firmom zagranicznym koncesji na prowadzenie poszukiwań. Nad wejściem do Polski zastanawiają się kolejne, wśród których są zarówno niewielkie wyspecjalizowane spółki, jak i giganci przemysłu naftowego. Eksploratorzy kończą analizowanie materiałów archiwalnych, pochodzących z wcześniejszych, dosyć licznych polskich wierceń geologicznych. Niektórzy wykonali również dodatkowe prace sejsmiczne i badania geochemiczne. W ciągu dwóch, trzech lat powinniśmy już dość dokładnie wiedzieć, ile gazu łupkowego mamy w Polsce i jaka jego część jest możliwa do wydobycia. Dłuższą historię ma inne źródło niekonwencjonalne – *tight gas*, czyli gaz zaciśnięty, zamknięty lub uwieczony (polskie nazewnictwo nie jest jeszcze ustalone). Spółka Aurelian Gas w 2007 r. w swoim otworze Trzek-1 (w okolicach Poznania) nawierciła na głębokości 3600 m piaskowce, wcześniej badane za pomocą czterech wierceń w latach 1974–1986 i uznane za zupełnie nieproduktywne. Po przeprowadzeniu szczelinowania gaz wręcz buchnął z odwiertu. Dlaczego pomijano takie warstwy skalne? Przede wszystkim dlatego, że nie istniały tanie i skuteczne sposoby udrażniania przepływu gazu zamkniętego w niewielkich porach skalnych, praktycznie izolowanych od siebie lub połączonych najwyżej kapilarną siecią kanalików.

Pionierami w rozpoczęciu eksploatacji *tight* gazu byli także Amerykanie. W końcu lat 60. ub. wieku uruchomili pierwszy otwór *tight* gazowy w basenie San Juan w stanie Nowy Meksyk. Dzisiaj w Stanach Zjednoczonych działa 40 000 otworów tego typu, które dostarczają 70 mld Nm<sup>3</sup>

gazu rocznie – co stanowi ponad 10% całkowitego tamtejszego wydobycia.

Specjaliści szacują, że światowe zasoby gazu w złożach niekonwencjonalnych, pomijając nawet wielce problematyczne hydraty metanu, są dziesięciokrotnie większe od zasobów konwencjonalnych. W Polsce można wytypować kilka takich regionów, w których występują formacje spełniające (w większym lub mniejszym stopniu) wyżej wymienione kryteria [18]:

- basen bałtycki (synekliza bałtycka) – utwory ordowiku i syluru,
- basen lubelsko-podlaski – utwory ordowiku i syluru,
- blok małopolski – utwory ordowiku i syluru,
- zapadlisko przedkarpackie – utwory miocenu,
- strefa wielkopolska – utwory karbonu.

Istotnymi ograniczeniami dla występowania akumulacji i eksploatacji gazu łupkowego są: zmienność litologiczna utworów w profilach odwiertów, ich zawodnienie, a także zaangażowanie tektoniczne obszaru.

W Polsce można również wydzielić kilka obszarów perspektywicznych dla poszukiwań gazu typu *tight*, tj. gazu zakumulowanego w skałach porowatych, w których na skutek procesów diagenetycznych (kompakcji, cementacji, rekrytalizacji) porowatość, a zwłaszcza przepuszczalność została znacząco zredukowana. Najbardziej interesujące rejonu występowania tego typu złóż to:

- monoklina przedsudecka – eoliczne piaskowce czerwonego spągowca, klastyczne utwory karbonu,
- niecka mogileńsko-łódzka – eoliczne piaskowce czerwonego spągowca,
- pomorski segment bruzdy śródpolskiej – eoliczne i fluwialne piaskowce czerwonego spągowca,
- kujawski segment bruzdy śródpolskiej oraz eoliczne i fluwialne piaskowce czerwonego spągowca,
- blok górnośląski – klastyczne utwory karbonu,
- zachodnia część basenu bałtyckiego – środkowokambryjskie piaskowce,
- basen lubelsko-podlaski – środkowokambryjskie piaskowce,
- utwory fliszowe Karpat zewnętrznych – piaskowce kredy-paleogenu.

## Możliwości występowania niekonwencjonalnych złóż gazu ziemnego w Europie

W Europie znajdują się liczne obszary gdzie można oczekiwać występowania *shale* gazu. W tej kwestii na łamach dziennika *The New York Times* wypowiedział się Brian

Horsfield, znany profesor geochemii z GFZ Poczdam, który na ten temat miał także wystąpienie na ostatniej konferencji IMOG (*International Meeting Organic Geochemistry*)

w Bremie. W swojej wypowiedzi informuje o rozpoczęciu dużego projektu (GASH), finansowanego częściowo przez przemysł, w ramach którego będzie tworzona mapa miejsc w Europie dla potencjalnych poszukiwań *shale* gazu. Mają nad tym pracować naukowcy z Holandii, Francji i Niemiec. Projekt ma trwać 6 lat, a poszczególne etapy będą obejmowały badania w skali regionalnej i zbiornikowej. Prace ekspertów będą opierać się na doświadczeniach zaczerpniętych z USA w Teksasie, gdzie głównym źródłem dla *shale* gazu są osady *Barnett Shale* [2, 5, 13]. Pierwsze osady, które będą poddane analizie, to łupki w Szwecji, a następne – w Holandii i Niemczech. W dalszej kolejności zainteresowanie kierowane jest na Austrię, Francję i Polskę. Problem jest bardzo ważny dla Unii Europejskiej, ponieważ jest to szansa na uniezależnienie się od monopolisty – rosyjskiego Gazpromu, który do krajów europejskich dostarcza 25% gazu. Europejczycy mają nadzieję, że *shale* gaz w niedługim czasie zabezpieczy zapotrzebowanie na ten surowiec w Europie, podobnie jak ma to miejsce w USA.

Brian Horsfield uważa, że koncerny naftowe na razie są powściągliwe w dyskusjach o ich działalności w poszukiwaniu *shale* gazu, czego powodem może być obawa przed spekulacjami co do cen działek, gdzie takie poszukiwania mogłyby być prowadzone.

Austriacka Kompania Energetyczna przeprowadziła testy łupków z basenu wiedeńskiego, z którego od 1930 roku wydobyto tysiące milionów baryłek ropy. Jeden z ekspertów miał się wyrazić, że osady w tym basenie są położone na znacznie większych głębokościach, niż te znane w USA *Barnett Shale*, chociaż są całkiem zasobne w substancję organiczną. Większe głębokości będą pociągały za sobą wyższe ceny eksploatacji, a więc także prawdopodobny wzrost ceny rynkowej [13].

W tym samym artykule mowa jest również o wszczęciu poszukiwań przez Holandię, która otrzymała dwie koncesje w południowej Szwecji. Z kolei w Polsce firma

Lane Energy prowadzi rekonesans odnośnie możliwości poszukiwania *shale* gazu. Otrzymała ona koncesję na poszukiwania o powierzchni 405 000 hektarów w rejonie polskiego basenu bałtyckiego, o czym poinformował Kamlesh Parmar – dyrektor Lane Energy Poland [5].

Znawcy zagadnienia uważają, że – pomimo tego całego entuzjastycznego podejścia do *shale* gazu – upłynie wiele lat zanim dopracujemy się w Europie ekonomicznie opłacalnego wydobycia z niekonwencjonalnych złóż gazu. „Nasze prace są w zarodku w porównaniu z tym, co wykonali Amerykanie” – powiedział Alastair Syme, analityk przy Merrill Lynch z Londynu i dodał, że jest to problem na środek przyszej dekady, a nie na teraz [26].

Wiele z tych dyskusji jest następstwem sukcesu produkcji niekonwencjonalnego gazu z łupków *Barnett*, *Fayetteville* i *Woodford* w USA. Według ostatnich doniesień pojawiają się nowe rejony w USA z szansą na *shale gas*: Appalachy, Płn. Luizjana i południowy Teksas. Każdy z takich basenów należy traktować jednostkowo pod względem kryteriów eksploatacyjnych i operacyjności. Złoża niekonwencjonalne charakteryzują się na ogół niższymi koncentracjami w zbiorniku, są rozproszone na dużym obszarze i dlatego dla ich produkcji wymagają zastosowania stymulacji lub nawet metod ekstrakcji czy konwersji. Jest to jednak produkcja obiecująca i przewidywania znawców branży energetycznej w USA są takie, że *tight gas*, *shale gas* i gaz z odgazowania węgla w 2020 roku będzie stanowić do 64% całkowitej produkcji.

Departament Energii USA opublikował w kwietniu 2009 roku raport dotyczący rozwoju poszukiwań za *shale* gazem w tym kraju – podano w nim, iż możliwe do odkrycia zasoby mogą zabezpieczyć dla USA zapotrzebowanie na gaz przez kolejne 90 lat, a uwzględniając oddzielnie *shale gas* – nawet 116 lat. Przewiduje się, że produkcja *shale* gazu do 2020 roku wzrośnie do 4,8 Tcf. Jak bliskie są te oceny – dokładnie nie wiadomo. Zależy to od wielu czynników, w tym także od rozwoju metod stymulacyjnych.

### Badania geochemiczne dla potrzeb oceny złóż typu *shale gas*

Systemy *shale* gazu mogą zawierać gaz dwóch typów: biogeniczny lub termogeniczny, ale mogą być także mieszaniną tych dwóch typów. Gaz biogeniczny zawiera zwykle suchy gaz, zaabsorbowany przez materię organiczną.

Jedną z ważnych ról w charakterystyce i wyborze najlepszych otworów dla poszukiwań odgrywa mineralogia. Najwyższe wydajności określono dla skał o zawartości 45% kwarcu i tylko 27% mułowców (ilastych). Skład mineralogiczny jest szczególnie istotny dla zaplanowania

procesów stymulacji wydobycia gazu [7, 8, 15]. Najbardziej znane złoża gazu niekonwencjonalnego w USA związane są z *Barnett Shale* w Teksasie. W *Barnett Shale* zawartość minerałów ilastych, kwarcu i węglanów jest bardzo zróżnicowana, co wpływa na dużą różnorodność wykształcenia szczelin i heterogeniczność budowy zbiornika. Złoża te występują na głębokościach ok. 1800–2500 m, o miąższościach serii złożowej ok. 100 m. Występujący tam gaz to głównie gaz wolny. Pochodzi on z termogenicznego

krakingu kerogenu lub wygenerowanej uprzednio ropy naftowej.

**Geochemiczne kryteria dla szacowania shale gas na przykładzie Barnett Shale**

Łupki *Barnett Shale* występują w 38 regionach w północno-zachodnim Teksasie i zaliczane są, podobnie jak podścielające je utwory, do dewonu. Wśród nich wydzielono 5 litofacji. Wszystkie litofacje są scharakteryzowane poprzez wysoki zapis promieniowania gamma ( $>100^\circ$  API), a wśród nich łupki fosforanowe – mające najwyższe promieniowanie gamma. Mikropory w cienkich warstwach nie wykazują ciągłości, co jest spójne z niską przepuszczalnością. Te cienkie sekcje wykazują obecność pirytu, rozproszonych wapiennych skorupki oraz okazjonalnie fragmenty alg i konodontów [10, 16, 17].

Badania geochemii organicznej w poszukiwaniach niekonwencjonalnych złóż gazu dotyczą dwóch kierunków: badań skał macierzystych i gazów.

Dla skał macierzystych ważne jest określenie:

- zasobności w substancję organiczną (*TOC*),
- poziomu dojrzałości termicznej (*VR*),
- klasyfikacji typu kerogenu (typ I, II lub III).

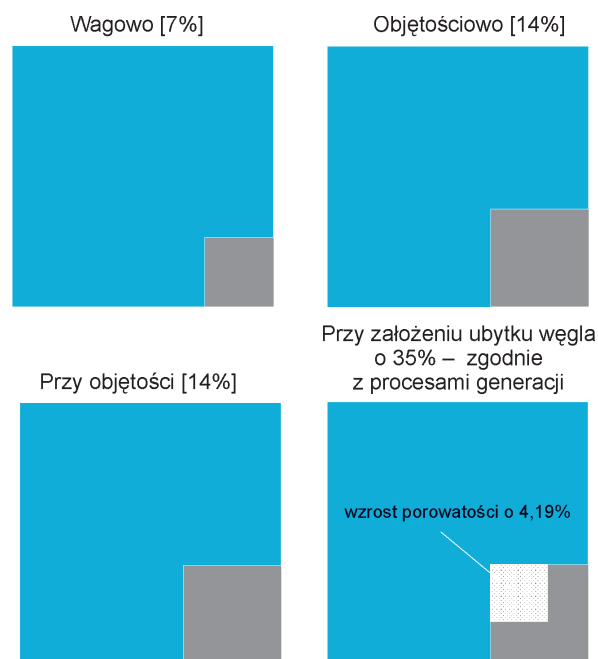
Dla gazów natomiast powinno się określać:

- charakterystykę gazu i poziom dojrzałości termicznej,
- czy gaz towarzyszy ropie naftowej, czy jest generowany w miejscu, czy też przymigrował; stosunek gazu wolnego do adsorbowanego,
- modelowanie kinetyki generowania gazu.

Warunkiem obecności dobrego systemu typu *shale gas* jest występowanie dobrej jakości skał macierzystych o wysokim potencjale generacyjnym, możliwość procesów pierwotnego i wtórnego krakingu kerogenu i rezydualnej ropy naftowej, wystarczająca absorpcja ropy naftowej w skale, która ulega krakingowi, wzrost porowatości na skutek destrukcji materii organicznej oraz skład mineralogiczny o właściwościach zapewniających łamliwość (kruchość) skał [11, 23].

Ważnym parametrem jest dojrzałość termiczna skał, ponieważ to ona determinuje skład (jakość) gazu. Jeżeli przeobrażenie jest w zakresie od 0,7 do 1,0%  $R_o$  – wówczas możemy się spodziewać złóż gazu towarzyszącego ropie naftowej, zaś przy wartościach powyżej 1,4%  $R_o$  można oczekiwać ciągłego przyływu gazu. W łupkach *Barnett* szacuje się, że 30% stanowi gaz towarzyszący ropie naftowej. W skałach o niższej dojrzałości, przy obecności węglowodorów ciekłych, przyływy gazu są znacznie niższe, ponieważ ciecze są zaokludowane w przestrzeni

porowej i hamują przepływ gazu. Sprawia to, że spada przyływ gazu i szybko obniża się jego wydobywanie. Próbkę o wysokiej dojrzałości termicznej cechuje wyższy zakres przepływu gazu, z powodu krakingu ropy i kerogenu. Termiczna konwersja prowadzi do destrukcji materii organicznej – co pośrednio wpływa na wzrost porowatości i stworzenie dogodnych warunków dla akumulacji większych ilości gazu (rysunek 1).



Rys. 1. Zmiana porowatości o 4,19% na skutek procesów generacyjnych dla skały zawierającej 7% *TOC*, co w przeliczeniu na objętość skały stanowi 14%

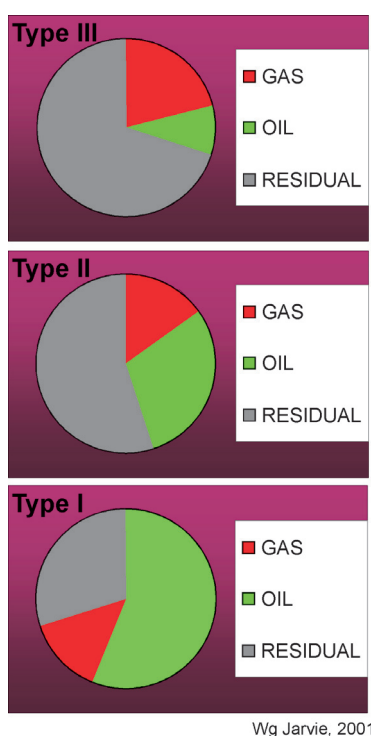
Absorpcja może także odgrywać kluczową rolę w odzyskiwaniu gazu z zaabsorbowanej ropy, kiedy następuje wzrost temperatury zbiornika. Przy wyższej temperaturze zdolność adsorpcyjna znacznie spada. Jak już wielokrotnie wspomniano, łupki gazowe są skałami macierzystymi, zatem ich klasyfikacja odbywa się według zasad obowiązujących w geochemii naftowej, czyli substancja organiczna może należeć do jednego z trzech typów kerogenu, o określonym składzie macerałowym. Ilość organicznej materii określa procent *TOC* w odniesieniu do całej skały. Najbardziej popularnym wskaźnikiem określającym dojrzałość termiczną jest refleksyjność wityryny, czyli macerału wywodzącego się ze zdrewniałych łodyg roślinnych. Okno ropne odpowiada zakresowi ok. 0,5–1,3%  $R_o$ , a okno gazowe – 1,1% i powyżej, przy czym w oknie ropnym może być także generowany gaz, w mniejszych ilościach.

Zatem z geochemicznego punktu widzenia, dla typowania obszarów do poszukiwań *shale* gazu powinno się opracować mapy rozkładu *TOC* wraz z dojrzałością oraz



określić źródłowe skały dla akumulowanych węglowodorów lub drogi migracji do pułapek.

W przypadku charakterystyki skał macierzystych dla gazu – trudniejsze są badania genetyczne, z uwagi na brak możliwości wykorzystania biomarkerów, które zwykle są obecne w ekstrahowalnej substancji organicznej, ale tylko do pewnego poziomu dojrzałości termicznej. Pozostają więc badania kerogenu wykonane poprzez pirolizę Rock-Eval oraz analizę składu elementarnego, macerałowego i mineralnego. Typ kerogenu (jak pokazano na rysunku 2) determinuje w głównej mierze charakter i proporcje produkowanych węglowodorów.



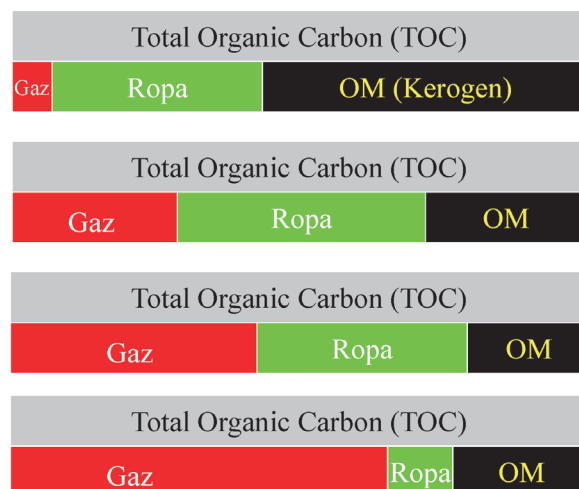
Wg Jarvie, 2001

Rys. 2. Proporcje generowanych węglowodorów w zależności od typu kerogenu

W przypadku badań dla *shale* gazu częściej mamy do czynienia ze „starymi” próbkami rdzeniowymi lub okruchowymi, ale jako że ważniejsze jest tutaj określenie typu kerogenu i jego poziomu dojrzałości termicznej, czas przechowywania próbek nie wpływa na jakość potrzebnych parametrów. Należy jednak mieć na uwadze, że inne parametry (np.  $S_1$ ) mogą być zaniżone, ze względu na straty spowodowane przechowywaniem próbek.

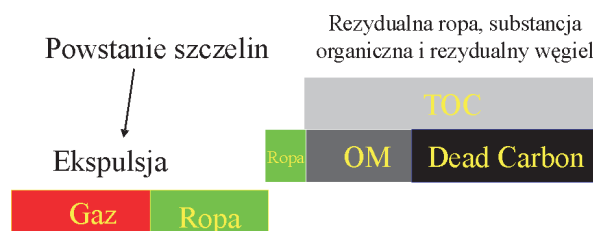
Podczas termicznego dojrzwania zawartość węgla produkcyjnego (mobilnego) maleje, na skutek generowanej ropy i gazu. Równowaga zawartości węgla organicznego zostaje zachowana do momentu braku ekspulsji; wraz ze wzrostem ubytku wodoru nieznacznie wzrasta wartość węgla rezydualnego (martwego, bezproduktywnego). Jeżeli

istnieje dobre uszczelnienie, wówczas ekspulsja jest znacznie utrudniona i przy odpowiednio wysokich temperaturach powyżej ( $>150^\circ\text{C}$ ) następuje kraking ropy – co prowadzi do wzrostu ilości produkowanego gazu (rysunek 3).



Rys. 3. Kraking ropy w skałach przy temperaturze  $>150^\circ\text{C}$

Kiedy z kolei występuje ekspulsja wygenerowanej ropy i gazu, to automatycznie następuje zredukowanie (strata) ilości węgla organicznego zawartego w ropie i gazie. Pozostały węgiel organiczny jest reprezentowany przez część pozostałej substancji organicznej i bezproduktywny węgiel (*dead carbon*) (rysunek 4) [4, 14].



Rys. 4. Ekspulsja ropy i gazu powoduje ubytek węgla organicznego

Wiele z tych informacji można otrzymać z analizy pirolitycznej Rock-Eval – co ma jeszcze dodatkową zaletę; wobec rozpowszechnienia tej metody, można porównywać ze sobą różne osady badane na całym świecie, zwłaszcza te predystynowane do poszukiwania *shale* gazu. Bardzo przydatny parametr geochemiczny przy charakterystyce *shale* gazu dotyczy poziomu dojrzałości termicznej, która może być określona poprzez  $T_{max}$  i przeliczona na wielkość odpowiadającą refleksyjności wityrynytu.  $VR_o$  jest pomiarem zmian w chemicznej strukturze wityrynytu i jego zdolności do odbicia światła. Opierając się na wielu wynikach badań wykonanych dla *Barnett Shale*, Jarvie opracował wzór do przeliczania  $R_o$  z  $T_{max}$  [12]:

$$\text{Obl.}\%VR_o = 0,018 \times T_{max} - 7,16 \quad (1)$$

Dla innych łupków charakterystycznych dla *shale* gazu trendy powinny być takie same lub podobne. Okazuje się, że wartości mierzone  $R_o$  są wyższe aniżeli te wyliczane według opracowanego przez Jarvie wzoru [10, 11]. Kolejna informacja powinna dotyczyć stopnia transformacji kerogenu  $TR$ , która jest zarówno funkcją facji organicznej, jak i stopnia dojrzałości termicznej. Dla obliczenia  $TR$  konieczna jest charakterystyka geochemiczna próbek niedojrzałych, ponieważ  $TR$  jest miarą konwersji substancji organicznej prowadzącej do wytworzenia węglowodorów i pozostałości.

$$TR = (HI_{początkowe} - HI_{obecne})/HI \quad (2)$$

Dla wzorcowych próbek *Barnett Shale* zakłada się, że początkowe  $HI$  wynosiło ok. 434 mg HC/g  $TOC$ , co wobec obecnej wartości  $HI = 45$  mg HC/g  $TOC$  oznacza, że  $TR$  jest na poziomie 89%. Z kolei niżej przeobrażone próbki o obecnej wartości  $HI = 300$  mg HC/g  $TOC$  będą charakteryzowały się wartością stopnia konwersji  $TR = 31\%$ , czyli będą produkować ciekłe węglowodory i mniejsze ilości gazu. Zatem w przypadku badań nad *shale* gazem

Tablica 1. Kalibracje  $T_{max}$  z pomiarami refleksyjności wityrnytu, według Jarvie 2007

$T_{max}$ ekw. $R_o = 0,0180 \times T_{max} - 7,16$	
410	0,22
420	0,40
430	0,58
440	0,76
450	0,94
460	1,12
470	1,30
480	1,48
490	1,66
500	1,84
510	2,02
520	2,20
530	2,38
540	2,56

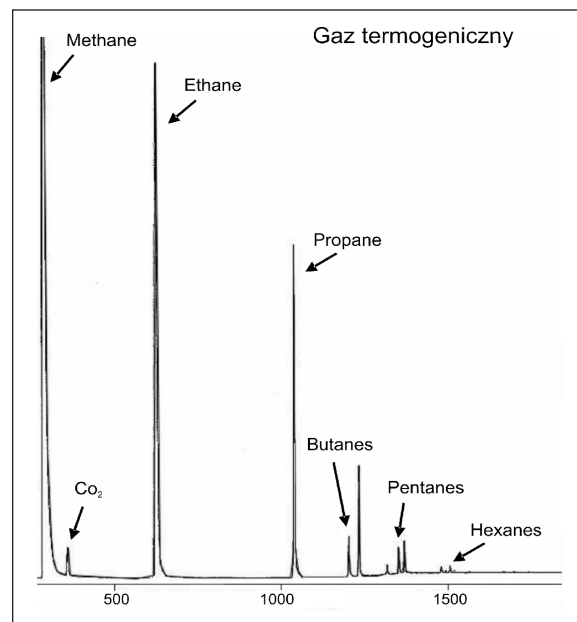
konieczne są analizy określające potencjał generacyjny w postaci parametru  $HI$  i  $S_2$  – co umożliwi ocenę potencjału produkcyjnego dla gazu.

### Charakterystyka gazów – interpretacja trendów frakcjonowania izotopowego gazów zgodnie z etapami generowania

Pod kątem badań na potrzeby *shale* gazu, zazwyczaj gazy naturalne analizujemy dwutorowo:

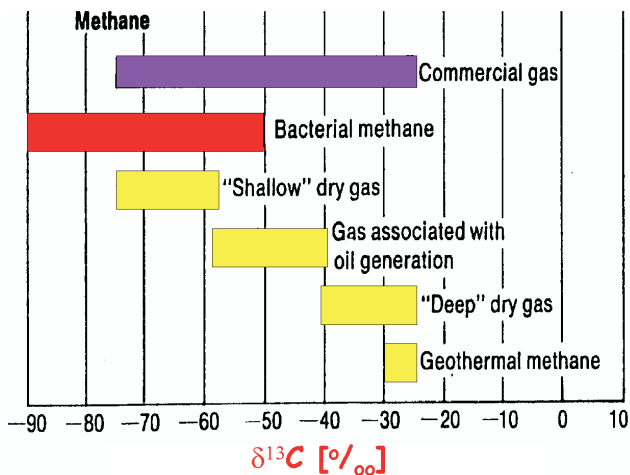
1. Dla określenia składu cząsteczkowego (rysunek 5), na podstawie którego określa się:
  - wilgotność, czyli  $(C_1/C_2+)$ ,
  - dojrzałość  $(C_1/C_2+; iC_4/nC_4)$ ,
  - biogeniczny/termogeniczny typ gazu (na podstawie składu i w relacji do składu izotopowego).
2. Dla określenia składu izotopowego, gdzie analizuje się izotopy węgla i wodoru w metanie oraz w pozostałych, wyższych składnikach.

Te dwie charakterystyki dostarczają informacji o typie produkcji i pozwalają korelować gaz ze znanych akumulacji, z gazem otrzymywanym z symulacji procesów generacji w skali laboratoryjnej. W geochemii jest rzeczą wiadomą, że większość wiązań w związkach zawartych w kerogenie i ropie naftowej posiada wiązania 12C-12C, mniej wiązań 12C-13C i najmniej wiązań typu 13C-13C. Podczas generacji gazu, w pierwszej kolejności destrukcji ulegają wiązania 12C-12C, co oznacza, że gazy z wczesnej generacji będą charakteryzowały się niższymi wartościami izotopowymi, bo będą wzbogacone w węgiel 12C, a rezydualna ropa i kerogen będą z kolei cięższe izotopowo,



Rys. 5. Chromatogram gazu termogenicznego

gdyż będą zawierały więcej węgla 13C. Ze wzrostem przeobrażenia termicznego skład izotopowy gazu będzie wzbogacany w 13C, czyli gazy będą izotopowo cięższe (rysunek 6).



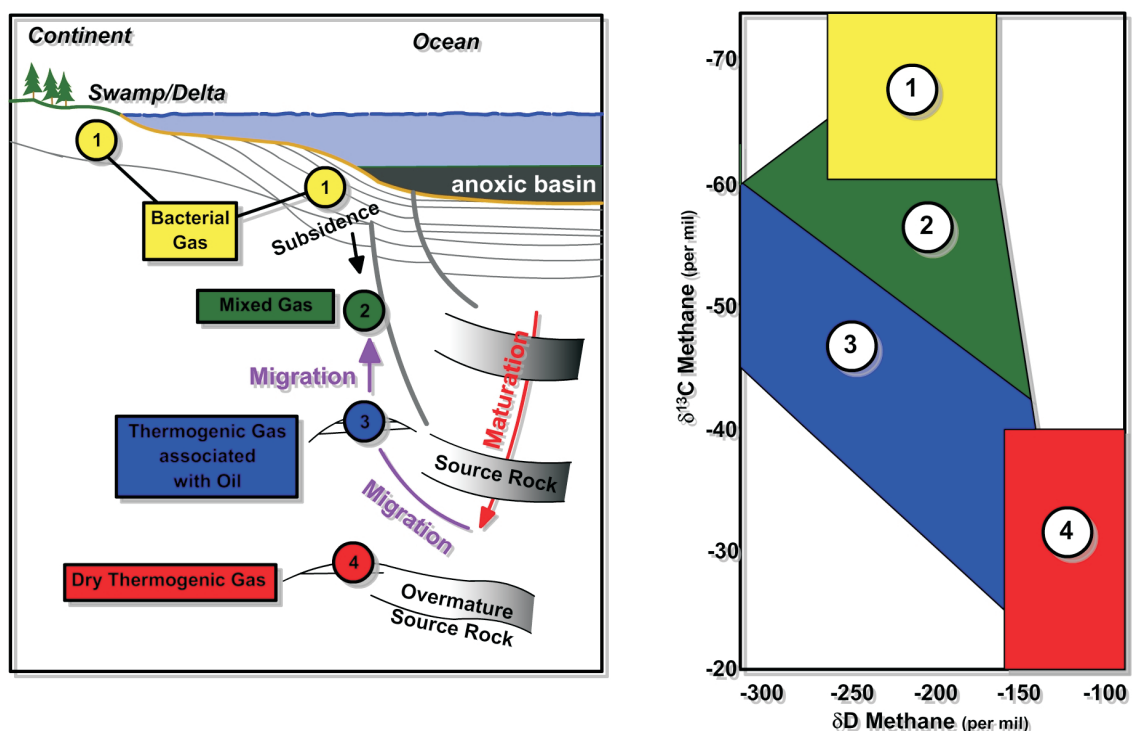
Rys. 6. Diagram obrazujący zmianę składu izotopowego gazów w zależności od etapu ich generowania

Skład izotopowy gazu jest także zależny od źródłowej materii organicznej, z której jest generowany; czyli pośrednio można wnioskować o typie sedymentacji i środowisku – co ilustruje rysunek 7. Oprócz izotopów węgla określa się także izotopy wodoru i interpretuje je wspólnie z izotopami węgla. W ten sposób można wydzielać grupy gazów biogenicznych, termogenicznych i mieszanych [1, 25].

Nowe techniki analityczne, takie jak np. GCIRMS, pozwalają na analizę izotopową poszczególnych składników gazowych, a także węglowodorów o wyższej ilości atomów

węgla – co umożliwi korelację gazów i kondensatów. W przypadku *shale* gazu jest to bardzo ważny element badawczy, ponieważ w jednym basenie o wysokiej dojrzałości obecne są zarówno gazy, jak i kondensaty. Analizy takie wykonano na dużej populacji próbek dla łupków *Barnett*, z Fort Worth Basin w Teksasie [9, 24].

Zrozumienie zmian w składzie izotopowym gazów generowanych ze wzrostem stopnia przeobrażeń termicznych w łupkach typu *Barnett Shale* jest kluczowym dla całkowitego zrozumienia procesów, w których gazy te zostały wygenerowane. W pierwszym rzędzie należy rozróżnić, czy były to procesy bezpośredniego krakingu kerogenu, czy wtórnego termicznego krakingu węglowodorów wygenerowanych we wcześniejszym etapie. Te dwa procesy będą występowały przy różnych głębokościach pograżenia, czyli przy różnej dojrzałości termicznej. Dla *Barnett Shale* wykonano analizy indywidualnych składników gazowych i kondensatu, i dodatkowo określono poziom dojrzałości termicznej kondensatów z zastosowaniem nowych wskaźników adamantanowych. Wyniki badań izotopowych były korelowane z wartościami refleksyjności wityrnytu – mierzonego na rdzeniach i próbkach powierzchniowych. Na tej podstawie opracowano metodę przewidywania poziomu dojrzałości termicznej z pomiarów izotopowych. Model ten następnie skalibrowano w oparciu o eksperymenty pirolizy wodnej, przeprowadzone na odpowiednikach niedojrzałych łupkach *Barnett* [19].



Rys. 7. Zmiany składu izotopowego metanu w zależności od pochodzenia gazu [19]

Inne wskaźniki geochemiczne w badaniach *shale* gazu

Dla próbek kondensatów można określić poziom dojrzałości termicznej wykorzystując do tego celu specyficzne związki – adamantany [3]. Wartości wskaźnika metyloadamantanowego, obliczonego według ich zawartości w kondensatach, uznano za równoważne refleksyjności wityrnytu zmierzonej dla *Barnett Shale* [19].

Na podstawie obliczonych wskaźników, według (1) i (2), zestawionych w tabelicy 2, można było wydzielić dwie grupy gazów, z których jedna była generowana w zakresie 1,3–1,6%  $R_o$ , a druga w zakresie dojrzałości 1,6–1,9%  $R_o$ . Pomiary dojrzałości termicznej interpretowane wspólnie ze składem izotopowym mogą być wykorzystane do modelowania stopnia dojrzałości termicznej [1, 9].

Model ten może być wykorzystywany do przewidywania stopnia przeobrażenia dla generacji gazów, ale powinien być skalibrowany indywidualnie dla różnych skał macierzystych.

$$MAI(\%) = \frac{1 - MA}{(1 - MA) + 2 - MA} \quad (1)$$

$$MDI(\%) = \frac{4 - MD}{(1 - MD) + (3 - MD) + (4 - MD)} \quad (2)$$

Zintegrowanie analizy geologicznej z wynikami badań geochemicznych

Integracja charakterystyki geologiczno-strukturalnej oraz wydzielenia facjalnych z wynikami badań geochemicznych może stanowić dopiero podstawę do planowania prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych za *shale* gazem.

W pierwszym rzędzie należy wydzielić strefy najbardziej dogodnie do poszukiwań, czyli:

- wydzielić litofacje, które będą najbardziej produktywne w wierceniach horyzontalnych za *shale* gazem,

Tablica 2. Wydzielenie grup gazów i kondensatów na podstawie wskaźników adamantowych [19]

A)

Próbka	MAI* [%]	$R_o$ [%]	Grupa gazu
AC	0,70	1,3–1,6	2A
AU	0,70	1,3–1,6	2A
E	0,77	1,3–1,6	2A
AH	0,77	1,3–1,6	2A
Z	0,78	1,3–1,6	2A
X	0,80	1,6–1,9	2B
W	0,83	1,6–1,9	2B

\*MAI (wskaźnik metyloadamantanowy)

B)

MAI [%] Methyladamantine Index	MDI [%] Methyldimantane Index	$R_o$ [%]
50–70	30–40	1,1–1,3
70–80	40–50	1,3–1,6
80–90	50–60	1,6–1,9
>90	>60	>1,9

Facje organiczne

Konwencjonalna ocena potencjału genetycznego poziomów macierzystych jest bardziej ogólna, gdyż zakłada się tam homogeniczność skał macierzystych i prowadzi obliczenia statystyczne. Jednakże skały macierzyste tak naprawdę nie są homogenicznym ciałem osadowym, lecz heterogenicznym – co jest spowodowane czasowymi zmianami lateralnymi i wertykalnymi osadzających się facji. Jest to nieodłączne zjawisko historii depozycji osadów skał macierzystych. Dlatego, jeżeli chcemy bardzo precyzyjnie określić potencjał genetyczny (generacyjny) danego basenu, musimy wiele uwagi poświęcić na określenie historii

- zdefiniować litofacje i parasekwencje,
- określić organofacje,
- wykonać model generacji gazu w warunkach laboratoryjnych.

Analiza stratygraficzna, biostratygraficzna oraz mineralogiczno-petrograficzna prowadzi do zbudowania stratygraficznego modelu sekwencyjnego badanego basenu.

depozycji i związanych z nią facji organicznych. Na podstawie tego można kreślić mapy rozkładu potencjału generacyjnego z uwzględnieniem wszystkich parasekwencji.

Takie podejście prowadzi do odpowiedzi nie tylko na pytanie, jak wysoki jest potencjał genetyczny, ale jeszcze na inne pytania:

- jakiego typu jest potencjał węglowodorowy,
- jakie są facje petrograficzne (skąd pochodzi materiał źródłowy),
- jak jest termiczna stabilność osadów (czyli jak łatwo ulega on destrukcji termicznej).

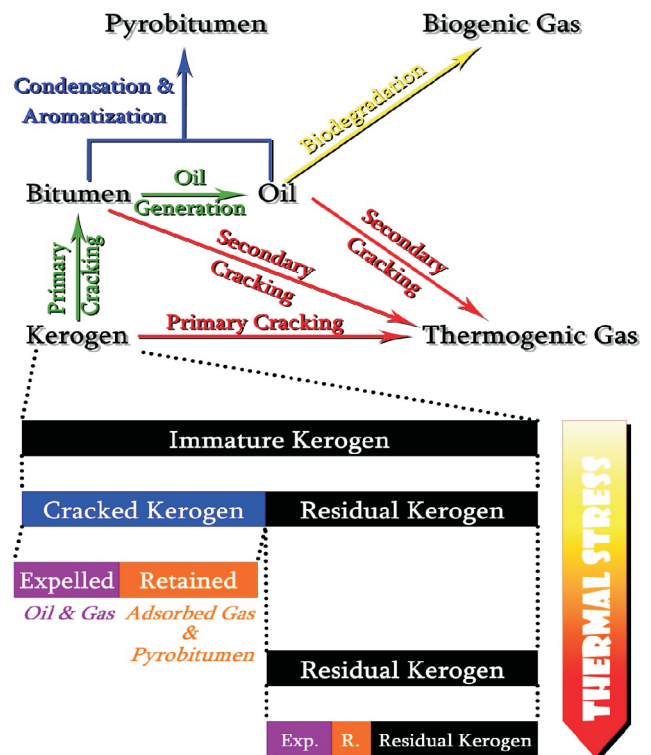


Powyższe podejście wymaga zastosowania modelowania generacji i oceny jakości produktów (przewidywanie składu węglowodorowego) w skali regionalnej. Oznacza to, że każda facja organiczna powinna być zdefiniowana i oddzielnie przebadana.

Procesy symulacji tworzenia się węglowodorów powinny określić ilościowo i jakościowo otrzymane produkty, powstałe na drodze krakingu, który w pirolizie na sucho ostatecznie prowadzi także do powstania pirobituminu (rysunek 8).

Obecnie w laboratoriach opracowywane są różne metody przeprowadzania eksperymentów pirolizy z użyciem jak najmniejszej ilości próbki, które będą miały zastosowania do oceny niekonwencjonalnych złóż typu *shale gas*.

W bezwodnej pirolizie MSSV-PY proces odbywa się w warunkach zamkniętych i obejmuje reakcje I i II krakingu. Drugi typ pirolizy (tzw. wielostopniowej) obejmuje także pierwszy kraking rezydualnego kerogenu (rysunek 9). Metodę pirolizy MSSV-PY-GC stosuje się między innymi w laboratorium w Oklahomie, gdzie prowadzone są prace nad *shale gazem*. Z laboratorium tym INiG wspólnie realizuje projekt w zakresie współpracy polsko-amerykańskiej.

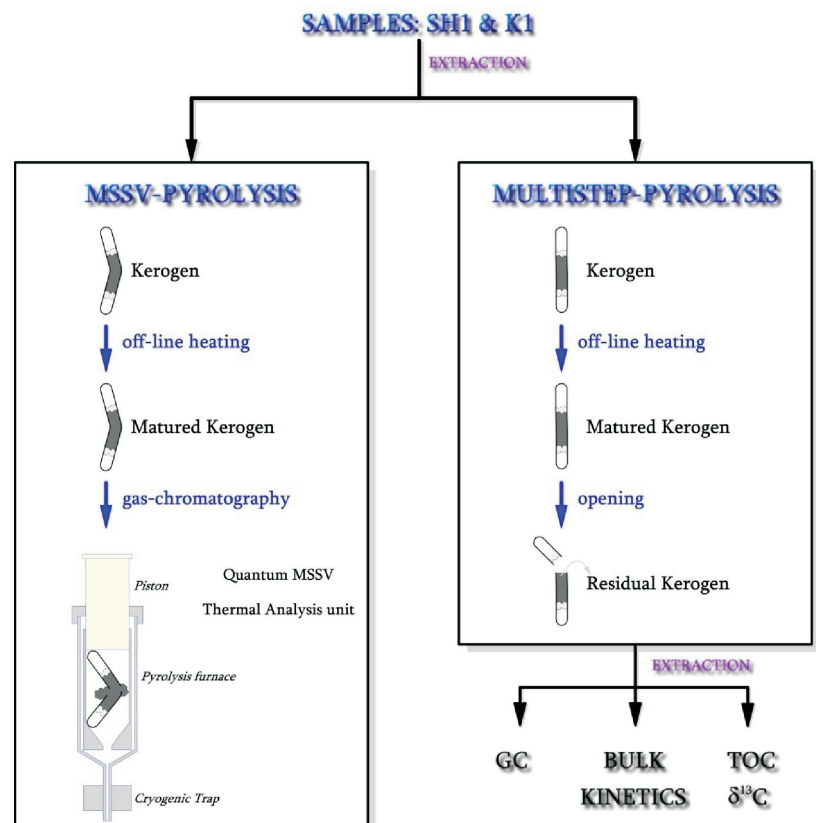


Rys. 8. Schemat powstawania węglowodorów na drodze termicznych przemian kerogenu [6]

### Eksperymenty pirolizy dla symulacji generacji gazu

Na podstawie eksperymentów pirolizy otrzymuje się informacje o typie generowanych gazów, które można korelować z gazami akumulowanymi w konwencjonalnych złóżach. Próbka po pirolizie analizowana jest chromatograficznie, co pozwala przypisać dany zapis chromatograficzny do wydzielonej facji organicznej. Eksperymenty te dostarczają także informacji o parametrach kinetycznych kerogenu (rysunek 9), potrzebnych do obliczania wydajności i szybkości produkowanego *shale gazu*.

Na początku termicznej degradacji kerogenu węglowodory gazowe w zakresie  $C_1$ – $C_5$  generowane są w małych ilościach, ale przy wzroście temperatury ich udział jest dominujący. Metan jest głównym składnikiem gazu generowanego przy  $395^\circ\text{C}$ , przy wzroście temperatury o  $1^\circ\text{C}/\text{godz}$ . Zaobserwowano podobne trendy dla próbek niedojrzałych i tych o większej dojrzałości. Wydajność węglowodorów  $C_2$ – $C_5$  wzrasta wykładniczo przy wyższej temperaturze. Maksimum wydajności zostaje osiągnięte przy temperaturze



Rys. 9. Dwa typy pirolizy bezwodnej w zamkniętym układzie, według R.P. Philp

423°C. Przy dalszym wzroście temperatury następuje kraking węglowodorów C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>. W pirolizie tej ograniczono się do pewnego poziomu dojrzałości, równoważnej 2,2%

R<sub>o</sub>, a więc wtórny kraking jest znacznie zredukowany. Z pirolizy obliczono wydajności otrzymanych gazów i określono energię aktywacji.

### Podsumowanie

Jako wzorcowe dla *shale* gazu traktowane są łupki należące do formacji *Barnett Shale* w Teksasie. Przy jakichkolwiek pracach rozpoznawczych, to one służą za wzorzec geochemiczny, litologiczny, facjalny i geologiczny. Jest to podyktowane sukcesem produkcji niekonwencjonalnego gazu z łupków Barnett, Fayetteville i Woodford w USA, gdzie same łupki *Barnett Shale* dostarczają 6% całkowitego wydobycia gazu naturalnego w 48 stanach. Dlatego też cała praca została wykonana w ten sposób, że poszczególne etapy rozpoznania dla *shale* gazu omawiano na przykładzie i wynikach dla *Barnett Shale*.

Na tej podstawie można już nakreślić schemat badań; tak geochemicznych, jak i geologicznych, które powinny być wykonywane w każdym basenie, gdzie zamierza się prowadzić prace poszukiwawcze za *shale* gazem.

Prace te powinny obejmować charakterystykę geochemiczną:

- określenie zasobności w substancję organiczną,
- ocenę stopnia dojrzałości termicznej,
- wydzielenie środowisk depozycyjnych,
- izotopową charakterystykę gazów,
- eksperymenty symulacji generacji gazu,
- wydzielenie i zdefiniowanie facji organicznych,
- badania biomarkerów w ekstraktach bitumicznych,

- analizę kondensatów (izotopową i adamantanów), oraz geologiczno-statygraficzną.

Przedstawione podejście metodyczne będzie bardzo pomocne w prowadzeniu prac rekonesansowych dla poszukiwań *shale* gazu w Polsce. Znaczenie gazu z łupków ilastych dla przemysłu naftowego wciąż wzrasta, a w naszym kraju prowadzi się dopiero pierwsze prace dla oceny możliwości występowania osadów zawierających potencjalne możliwości jego produkcji. Pierwszy etap prac dotyczy opracowania bazy danych geochemicznych i właściwości petrofizycznych dla pięciu rejonów:

- basenu bałtyckiego (synekliza bałtycka) – utwory ordowiku i syluru,
- basenu lubelsko-podlaskiego – utwory ordowiku i syluru,
- bloku małopolskiego – utwory ordowiku i syluru,
- zapadliska przedkarpackiego – utwory miocenu,
- strefy wielkopolskiej – utwory karbonu.

Po wykonaniu map rozkładu *TOC*, *HI*, porowatości i dojrzałości termicznej, wytypowane zostaną rejonu do badań szczegółowych – dla wydzielenia sekwencji starygraficznych i facji organicznych, dla których to badań prowadzone będą prace analityczne i korelacyjne, jakich przykłady przedstawiono w niniejszym artykule.

Artykuł nadesłano do Redakcji 18.01.2010 r. Przyjęto do druku 19.01.2010 r.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

### Literatura

- [1] Berner U., Faber E.: *Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter; based on dry, open-system pyrolysis*. Proceedings of the 17<sup>th</sup> international meeting on Organic chemistry; Part III, Origin of natural gases; petroleum geochemistry, impact of organic geochemistry on exploration; migration and expulsion of oil and gas. Organic Geochemistry, vol. 24, No. 10-11, pp. 947-955, 1996.
- [2] Bowker Kent A.: *Development of the Barnett Shale Play, Fort Worth Basin*. West Texas Geological Society Bulletin, 42 (6): 4-11, 2003.
- [3] Chen Junhong, Fu Jiamo, Sheng Guoying, Liu Dehan, Zhang Jianjun: *Diamondoid hydrocarbon ratios; novel maturity indices for highly mature crude oils*. Organic Geochemistry, vol. 25, No. 3-4, pp. 179-190, 1996.
- [4] Claypool G.E.: *Kerogen conversion in fractured shale petroleum systems*. AAPG Bulletin, vol. 82, No. 13, 1998.
- [5] Cohen Dave: *A shale gas boom?* Published by ASP-USA, June 25 2009.
- [6] Cooles G.P., Mackenzie A., Quigley S.: *Calculation of petroleum masses generated and expelled from source rocks*. Advances in Organic Geochemistry, vol. 10, pp. 235-245, 1986.
- [7] Curtis J.B.: *Fractured shale-gas systems*. AAPG Bulletin, vol. 86, pp. 1921-1938, 2002.
- [8] Hill R.J., Jarvie D.M., Zumberge J., Henry M., Pollastro R.M.: *Oil and gas geochemistry and petroleum systems of the Fort Worth Basin*. AAPG Bulletin, vol. 91, No. 4, pp. 445-473, 2007.
- [9] Hill R.J., Zhang E., Katz B.J., Tang Y.: *Modelling of gas generation from the Barnett Shale Fort Worth Basin*. Texas, 2007.
- [10] Jarvie D.M., Hill R.J., Pollastro R.M., Wawrek D.A., Bowker K.A., Claxton B.L., Tonery M.H.: *Evaluation of unconven-*

- tional natural gas prospects: The Barnett Shale fractured shale gas model (abs)*. 21<sup>st</sup> IMOG, September 8-12 2003, Krakow, Poland, Book of Abstracts, Part II, p. 3-4, 2003.
- [11] Jarvie D.M., Hill R.J., Ruble T.E., Pollastro R.M.: *Unconventional shale gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment*. AAPG Bulletin, vol. 91, No. 4, pp. 475-501, 2007.
- [12] Jarvie D.M.: *Factors affecting Rock-Eval derived kinetic parameters*. Chemical Geology, vol. 93, pp. 79-99, 1991.
- [13] Jolly David: *Europe starting search for shale gas*. The New York Times, Published: Friday, August 22 2008.
- [14] Jones R.W.: *Comparison of carbonate and shale source rocks in Palacas*. ed. Petroleum geochemistry and source rocks potential of carbonate rocks: AAPG Studies in Geology, 18, p. 163-180, 1984.
- [15] Marble W.: *Attributes of a successful unconventional gas project*. 8<sup>th</sup> Annual Unconventional Gas Conference, Calgary, 2006.
- [16] Montgomery S.D., Jarvie K.A. Bowker, Pollastro R.M.: *Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-*tef* potential*. AAPG Bulletin, vol. 89, pp. 155-175, 2005.
- [17] Pollastro R.M.: *Total petroleum system assessment of undiscovered resources in the giant Barnett Shale continuous (unconventional) gas accumulation, Fort Worth Basin, Texas*. AAPG Bulletin, vol. 91, No. 4, pp. 551-578, 2007.
- [18] Poprawa P., Kiersnowski H.: *Perspektywy poszukiwań złóż gazu ziemnego w skałach ilastych (shale gas) oraz gazu ziemnego zamkniętego (tight gas) w Polsce*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 429, 145-152, 2008.
- [19] Rodriguez Maiz N.D., R. Paul Philp: *Geochemical characterization of gases from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas*. AAPG Bulletin, 2009.
- [20] Ross D.J.K., Bustin R.M.: *Shale gas potential of the lower Jurassic Gordondale Member northwestern British Columbia, Canada*. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, vol. 95, No. 1, p. 51-75, 2007.
- [21] Rutkowski M.: *Wyciskanie gazu*. Tygodnik Polityka, 24.02.2009.
- [22] Sandvik E.I., Young W.A., Curry D.J.: *Expulsion from hydrocarbon sources: The role of organic absorption*. Advances in Organic Geochemistry 1991: Organic Geochemistry, vol. 19, No. 1-3, p. 77-87, 1992.
- [23] Schmoker J.W.: *Resource assessment perspectives for unconventional gas system*. AAPG Bulletin, vol. 86, p. 1993-1999, 2002.
- [24] Schoell M.: *Genetic characterization of natural gases*. AAPG Bulletin, vol. 67, No. 12, pp. 2225-2238, 1983.
- [25] Tang Y, Jenden P.D., Nigrini A., Teeman S.C.: *Modelling early methane generation in coal*. Energy and Fuels, vol. 10, pp. 659-671, 1996.
- [26] [www.energy.gov.ab.ca](http://www.energy.gov.ab.ca) > ... > About Natural Gas, September 2009.



Dr inż. Irena MATYASIK – adiunkt, kierownik Laboratorium Nafty i Gazu w Zakładzie Geologii i Geochemii INiG. Ukończyła Wydział Chemiczny Politechniki Krakowskiej. Prowadzi prace z zakresu geochemii naftowej. Specjalizuje się w badaniach geochemii organicznej skał macierzystych i mediów złożowych, korelacją rop naftowych i skał macierzystych w oparciu o wyniki analiz biomarkerów.



Mgr inż. Tomasz SŁOCZYŃSKI – ukończył Wydział Geologiczno-Poszukiwawczy Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie ze specjalizacją geologia prospekcyjna. Obecnie jest asystentem w Zakładzie Geologii i Geochemii INiG w Krakowie. Specjalizuje się w badaniach nad macierzystością skał oraz w modelowaniu procesów generacji i ekspulsji węglowodorów.

## ZAKŁAD GEOLOGII I GEOCHEMII

Zakres działania:

- analiza systemów naftowych (badania skał macierzystych, modelowanie generacji, ekspulsji i migracji węglowodorów, analiza dróg migracji, analiza parametrów zbiornikowych pułapek złożowych);
- badania prospekcyjne (trendy przestrzennego rozwoju parametrów zbiornikowych i filtracyjnych, analiza macierzystości, ranking stref zbiornikowych);
- konstrukcja statycznych modeli geologiczno-złożowych 3D;
- analiza procesów diagenetycznych i ich wpływu na parametry zbiornikowe skał;
- genetyczna korelacja płynów złożowych ze skałami macierzystymi;
- obliczanie zasobów złóż węglowodorów z analizą niepewności;
- modele przepływu płynów złożowych w skałach zbiornikowych;
- badania ekshalacji gazu;
- badania złóż typu tight/shale gas;
- specjalistyczne analizy: przestrzeni porowej, petrograficzne, geochemiczne RSO, płynów złożowych, analizy biomarkerów, analizy chromatograficzne, analiza GC/MS, GC/MS/MS;
- interpretacja danych geofizyki wiertniczej.

**Kierownik:** dr inż. Grzegorz Leśniak

**Adres:** ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków

**Telefon:** 12 421-00-33 wew. 262

**Faks:** 12 430-38-85

**E-mail:** [grzegorz.lesniak@inig.pl](mailto:grzegorz.lesniak@inig.pl)