

Ewaluacja *sweet spotów* w polskich formacjach łupkowych w odniesieniu do wybranych parametrów geochemicznych

Evaluation of sweet spots in Polish shale formations in relation to the selected geochemical parameters

Irena Matyasik, Marek Janiga, Karol Spunda

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W artykule skupiono się na parametrach geochemicznych kluczowych dla oceny potencjału węglowodorowego formacji łupkowych (zawartość substancji organicznej oraz jej termiczna dojrzałość i stopień transformacji). Przeprowadzono analizę porównawczą pomiarów gazu pozyskanego w procesie desorpcji rdzeni z analizą nasyczeń uzyskanych z pirolizy Rock-Eval i określono procent zachowania wolnych węglowodorów przy obliczonej generacji w poziomach macierzystych. Zaobserwowano duże rozbieżności pomiędzy pomierzonymi wartościami refleksyjności macerałów wityrinitopodobnych lub na zooklastach a obliczonymi wartościami VR z parametru T_{max} . Oznacza to ograniczoną stosowalność i uniwersalność wzoru według Jarvie (Wüst, 2013). Opracowano, na podstawie dużej populacji próbek, nowy wzór przeliczeniowy. Dodatkowo w artykule przedstawiono wyniki analiz składu izotopowego. Stwierdzono duże zróżnicowanie wartości $\delta^{13}C$ metanu, etanu i propanu pomiędzy odwiertami. Udział wyższych węglowodorów w składzie gazów jest bardzo wysoki, co może oznaczać termogeniczne pochodzenie gazu. Większość próbek to gaz związany z ropą naftową i gaz mieszany, jedna próbka to gaz związany z kondensatem (wykres według Petersa). Generacja gazu z obydwu odwiertów odpowiada zakresowi okna ropnego do początku okna gazowego (VR od około 0,6% do około 1,35%) (Peters et al., 2005). Dodatkowo, wykorzystując dane z eksperymentów degazacyjnych (ilości gazu całkowitego) oraz parametry pirolityczne otrzymane z analiz Rock-Eval (T_{max} i TOC), stwierdzono, że korelacja pomiędzy dojrzałością źródłowej substancji organicznej (określaną na podstawie T_{max}) a ilościami gazu jest niewielka ($r = 0,37$ dla gazu całkowitego). Natomiast korelacja pomiędzy zawartością węgla organicznego (TOC) a ilościami gazu jest wysoka dla gazu całkowitego ($r = 0,70$).

Słowa kluczowe: sweet spot, substancja organiczna, dojrzałość termiczna, gaz z formacji łupkowych, skład izotopowy.

ABSTRACT: The article focuses on the geochemical parameters of key importance to the assessment of the hydrocarbon potential of shale formations (the content of organic matter and its thermal maturity and degree of transformation). A comparative analysis of the measurements of gas obtained in the process of core desorption with the analysis of saturations obtained from Rock-Eval pyrolysis was performed. Percentage of retained free hydrocarbons in source levels at the calculated generation was determined. Large discrepancies were observed between the measured reflectance values of vitrinite-like macerals or on zooclasts and the calculated VR values from the T_{max} parameter. This means limited applicability and universality of Jarvie formula (Wüst, 2013). A new conversion formula was calculated based on a large sample population. Additionally, the article presents the results of isotopic composition analyzes. Large differences in the $\delta^{13}C$ methane, ethane and propane values were stated between the wells. The content of higher hydrocarbons in the gas composition is very high, which may indicate thermogenic origin. Most samples are oil-related gas and mixed gas, one sample is condensate related gas (Peters chart). The gas generation from both wells corresponds to the range of the oil window to the beginning of the gas window (VR from about 0.6 to about 1.35%) (Peters et al., 2005). In addition, using data from degasification experiments (total gas quantities) and pyrolysis parameters obtained from Rock Eval analyzes (T_{max} and TOC), it was found that the correlation between the maturity of the source organic matter (determined on the basis of T_{max}) and the amounts of gas is small ($r = 0.37$ for total gas). In contrast, the correlation between the organic carbon content (TOC) and the amounts of gas is high for total gas ($r = 0.70$).

Key words: sweet spot, organic matter, thermal maturity, shale gas, isotopic composition.

Autor do korespondencji: M. Janiga, e-mail: marek.janiga@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 29.08.2019 r. Zatwierdzono do druku 31.01.2020 r

Wprowadzenie

Dotychczasowe prace z zakresu charakterystyki geochemicznej formacji łupkowych na syneklizie perybałtyckiej pozwoliły na zweryfikowanie metodologii prac analitycznych mających na celu wyznaczenie *sweet spotów*. Określenie *sweet spot* jest wielorako rozumiane, w zależności od typu informacji branych pod uwagę przy interpretacji. Najogólniej *sweet spot* można zdefiniować jako kolokwialne określenie na miejsce lub obszar w obrębie rejonu poszukiwawczego/zbiornika reprezentującego najlepszą produkcję lub potencjalną produkcję. *Sweet spoty* w zbiornikach łupkowych mogą być określone przez zasobność w substancję organiczną lub miąższość skał, obecność naturalnych szczelin lub innych czynników wyznaczonych przy użyciu danych geologicznych, takich jak wyniki wieloaspektowej/wielokierunkowej analizy rdzeni (Ciechanowska et al., 2013).

Bardzo istotną cechą formacji łupkowych mającą wpływ na obecność *sweet spotów*, na którą zwraca uwagę wielu badaczy (Glaser et al., 2014; Liu i Wang, 2016), jest ich heterogeniczność w rozumieniu właściwości geochemicznych i geologicznych. Każda z charakterystyk ma indywidualne kryteria dla wyznaczania *sweet spotów*, bowiem w rozumieniu definicji tego pojęcia, w odniesieniu do szacowania ryzyka poszukiwania gazu w formacjach łupkowych, jest to koincydencja (najkorzystniejsza kombinacja) wielu czynników: geologicznych, geomechanicznych, petrofizycznych i geochemicznych ograniczonych do jednej strefy.

Pierwszym kryterium w zakresie oceny geochemicznej jest lateralna, ale także i przestrzenna dystrybucja TOC. Kryterium wyjściowe, jakie stanowi zasobność w substancję organiczną TOC, może być określane albo w sposób ciągły z pomiarów geofizyki wiertniczej, albo z bezpośrednich pomiarów laboratoryjnych, przy zastosowaniu różnego typu analizatorów, np. Leco lub Rock-Eval. Te bezpośrednie pomiary, wykonywane punktowo, służą często do kalibracji pomiarów ciągłych.

TOC należy odczytywać jako miarę ilości substancji organicznej w stanie obecnym, która jest mierzona w laboratorium, a podawana zwykle w procentach wagowych lub objętościowych. Wartość ta jest ściśle związana ze stopniem przemian termicznych, a więc zależy od głębokości zalegania formacji, w których poszukiwany jest gaz. Zawartość TOC może być rekonstruowana do wartości początkowych, uwzględniając skład wyjściowy kerogenu i stopień przemian termicznych (Matyasik i Słoczyński, 2010).

Kolejne kryterium to dojrzałość źródłowej substancji organicznej. Parametr dojrzałości jest istotny z dwóch powodów: po pierwsze, jego poziom wyznacza stopień transformacji kerogenu i w dalszym postępowaniu wpływa na rekonstrukcję warunków początkowych, a po drugie, determinuje jakość

nasyceń węglowodorami i stopień ich odzysku, co w konsekwencji prowadzi do oszacowania ryzyka poszukiwawczego w formacjach łupkowych.

Wśród geochemicznych kryteriów ważne miejsce zajmuje wartość nasycenia gazem lub ropą, co warunkuje występowanie *sweet spotów* i świadczy o zachodzących procesach generacji lub krakingu w przypadku poziomów o wysokiej dojrzałości termicznej. Informacje o stopniu nasycenia uzyskuje się zazwyczaj z desorpcji rdzeni i jest to o tyle korzystne, że pozyskany gaz można poddać analizie składu molekularnego i składu izotopowego, uszczegółowiając dane dotyczące termicznej dojrzałości substancji organicznej (Huang et al., 2012; Jiak et al., 2014).

Materiał i metody

Artykuł przedstawia wyniki analiz próbek pochodzących z dwóch odwiertów na północy Polski, oznaczonych jako L-1 i B-1. Odwierty przewiercały formacje łupkowe na syneklizie perybałtyckiej. Badania desorpcyjne były oznaczeniami wolumetrycznymi, a gaz resztkowy był szacowany. Analizy parametrów geochemicznych zostały wykonane na urządzeniu Rock-Eval 6 Turbo. Analizy składu gazu prowadzono z wykorzystaniem dwóch chromatografów firmy Agilent wyposażonych w detektory FID, TCD i FPD. Analizy składu izotopowego wykonano przy użyciu izotopowego spektrometru masowego Delta V Advantage i chromatografu Trace GC Ultra (Thermo Scientific).

Wyniki analiz Rock-Eval (55 analiz dla L-1 i 36 analiz dla B-1) i badań desorpcyjnych (57 analiz dla L-1 i 36 analiz dla B-1) przedstawiono w tabelach 1 i 2. Wyniki analiz składu izotopowego gazu (38 analiz dla L-1 i 34 analizy dla B-1) zawarto w tabelach 3 i 4.

Ocena zdolności produkcyjnych skał paleozoicznych do generowania węglowodorów pod kątem wyznaczania *sweet spotów*

W przypadku gazu z formacji łupkowych istotna jest rekonstrukcja początkowych warunków potencjału generacyjnego skały macierzystej poprzez określenie początkowej zawartości całkowitego węgla organicznego (TOC₀). Ma ona istotne znaczenie dla ilościowego oszacowania zarówno całości węglowodorów, które mogą zostać wygenerowane w zależności od typu kerogenu, jak również ilości gazu zaadsorbowanego i porowatości organicznej. Obecna dystrybucja TOC, która zależy od TOC₀, rodzaju kerogenu, kinetyki skały źródłowej i dojrzałości termicznej, stanowi zatem ważne kryterium

oceny gazu wolnego w stosunku do adsorbowanego gazu, co jest kluczowe przy podejmowaniu decyzji produkcyjnych (Pepper i Corvi, 1995).

W prezentowanej pracy zilustrowano zmienność parametrów geochemicznych w dwóch profilach wierceń, które odróżniają się poziomem dojrzałości termicznej (L-1 i B-1). Dokonano analizy statystycznej dla wszystkich wydziałów facjalnych pod kątem oceny parametrów geochemicznych, tj. zasobności w materię organiczną (TOC%), poziomu dojrzałości termicznej (T_{max} w °C), zawartości wolnych węglowodorów S_1 (mg HC/g skały), potencjału generacyjnego S_2 (mg HC/g skały). Dla każdego otworu wykonano zestaw logów geochemicznych, tj. przedstawiono zmienność parametrów geochemicznych w funkcji głębokości. Następnie przeprowadzono rekonstrukcję pierwotnej zasobności w substancję organiczną oraz początkowego potencjału węglowodorowego. Przyjęto 2% TOC jako kryterium pozwalające na uwzględnienie wydzielenia wśród potencjalnych *sweet spotów*, pod warunkiem spełnienia innych warunków gwarantujących obecność gazu (Peters, 1986).

W pomiarach dokonywanych na próbach okruchowych lub rdzeniowych uzyskanych z wierceń, w przypadku których wpływ miały dodatki organiczne, wartość TOC może być zafałszowana i dlatego należy zawsze pozyskać informację odnośnie do stosowanych płynów technologicznych.

Należy także podkreślić, że jest to parametr pomierzony na obecnym etapie ewolucji termicznej, który w zależności od stopnia transformacji i typu materii organicznej może charakteryzować się różną produktywnością i właściwościami sorpcyjnymi. Ten parametr niestety nie zawsze można było odnieść do wydzielen o miąższościach powyżej 30 m. Główny nacisk położono na wypracowanie metod interpretacji w relacji nasycen gazem, dojrzałości termicznej oraz typu substancji organicznej i wpływu na odtworzenie wartości początkowego potencjału generacyjnego. Jako kryterium nasycenia przyjęto wartość 0,3 m³/t skały, mierzoną z desorpcji rdzeni jako gaz całkowity (sumaryczna ilość gazu z desorpcji, gazu traconego i gazu resztkowego). W przyjętych kryteriach zachowano wartość 0,3 m³/t dla łupków paleozoicznych.

Najwięcej kontrowersji, a zarazem niepewności co do właściwego pomiaru przysparza parametr trzeciego kryterium, tj. dojrzałość termiczna substancji organicznej. Jest on bardzo zmienny w badanych próbkach paleozoicznych formacji łupkowych, a jego wartość zależy od stosowanej metody pomiarowej. Jako kryterium przyjęto wartość 0,8% VRo, czyli nieco niższą niż zalecana w literaturze (Jarvie et al., 2007; Jarvie, 2010; Wüst, 2013). Wartość parametru dojrzałości była otrzymywana kilkoma drogami, z których pomiar mikroskopowy refleksyjności macerałów wityrynitopodobnych posłużył do kalibracji innych parametrów, określających także dojrzałość.

Badania wykonane w ramach projektu wykazały konieczność zweryfikowania wzoru przeliczeniowego według Jarviego (Jarvie et al., 2007; Jarvie, 2010; Wüst, 2013), zgodnie z którym wartość VR obliczano z pomiaru T_{max} . W przypadku polskich łupków paleozoicznych syluru, ordowiku i kambru górnego zależności te nie zyskały wysokiego współczynnika korelacji i dlatego zmodyfikowano wzór do przeliczania T_{max} na VR, opierając się na analizie statystycznej wyników analiz.

Ocenę macierzystości i rekonstrukcję do warunków początkowych przeprowadzono według poniższych założeń:

$$TOC = TOC_{ker} + TOC_{rez}$$

gdzie:

TOC_{ker} – generatywny – odpowiedzialny za generację węglowodorów i za rozwój porowatości organicznej,

TOC_{rez} – niegeneratywny – pozostaje wartością stałą, nie ma wkładu do generacji, ale bierze udział w zachowaniu węglowodorów (adsorpcji).

Natomiast TOC_{ker} będzie podzielony na TOC znajdujący się w wygenerowanej ropie naftowej, która częściowo uległa ekspulsji, i pozostałości węgla generatywnego.

$$TOC_{ker} = TOC_{(ropa)} + TOC_{ker rez}$$

TOC obecny jest aktualnie niższy od początkowego i jest sumą $TOC_{gen. ob.} + TOC_{niegen. ob.}$

W profilu landoweru ogniwo łożyców bitumicznych z Jantaru charakteryzuje się dobrymi właściwościami geochemicznymi dla zaliczenia go do *sweet spotu*. Zawartość substancji organicznej średnio wynosi 2,33%, maksymalnie 6,77%. Początkowa wartość wskaźnika węglowodorowego wynosi średnio 334 mg HC/g TOC. Łupki należące do ogniwa z Jantaru charakteryzują się niskim wskaźnikiem tlenowym OI, co bardzo korzystnie wpływa na możliwości generacji ropy naftowej w procesach termokatalitycznych. Na podstawie współzależności wskaźników HI oraz OI wszystkie analizowane próbki można zaklasyfikować do kerogenu II typu.

Łupki bitumiczne ogniwa z Jantaru cechuje także wysoka zawartość węgla generatywnego, który stanowi od 13% do 48%. Ponad 75% (zakres od 61% do 91%) substancji organicznej uległo przetworzeniu w węglowodory, generując średnio 17,28 mg HC/g skały. Część węglowodorów jest adsorbowana w postaci gazu, czego dowodem są wyniki desorpcji rdzeni, zgodnie z którymi ilości gazu uzyskiwanego z desorpcji były w zakresie 0,55–1,16 m³/t skały, a ilości ekstraktów bitumicznych w zakresie 762–2145 ppm. W składzie frakcyjnym ekstraktów bitumicznych większość stanowiły węglowodory alifatyczne (średnio ponad 60%).

Wyższa część profilu utworów landoweru charakteryzuje się niższym potencjałem generacyjnym i niższymi zawartościami substancji organicznej w odniesieniu do TOC, które przyjmuje

wartości poniżej przyjętego kryterium. Dlatego też jako *sweet spoty* można rozpatrywać mało mięjsze ogniwo z Jantaru.

W tym wydzieleniu wszystkie trzy kryteria geochemiczne są w pełnej koincydencji i dlatego z geochemicznego punktu widzenia jest jednym z poziomów, który może być traktowany jako potencjalny *sweet spot*. Zawartości gazu wolnego w tym wydzieleniu są w zakresie od 0,65 m³/t do 1,65 m³/t, co stanowi bardzo dobry prognostyk obecności *sweet spotu* dla gazu w łupkach.

Generacja węglowodorów i ilość zaadsorbowanych gazów

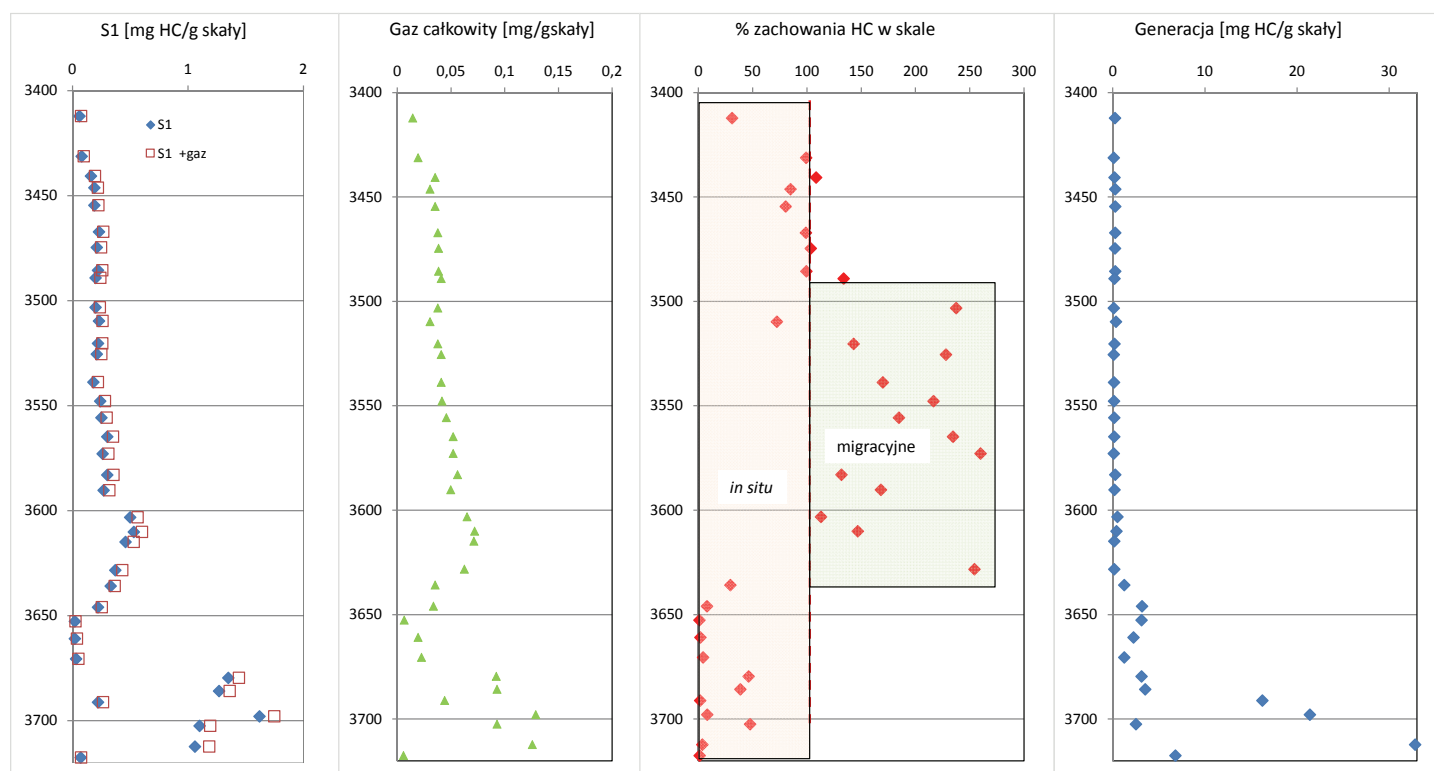
Przeprowadzono analizę porównawczą pomiarów gazu pozyskanego w procesie desorpcji rdzeni z analizą nasyceń uzyskanych z pirolizy Rock-Eval i określono procent zachowania wolnych węglowodorów przy obliczonej generacji w poziomach macierzystych, w tym w utworach landoweru. Wyniki badań pirolitycznych zestawiono w koniunkcji z badaniami desorpcji gazów oraz badaniami bituminologicznymi (tabele 1 i 2).

O zachodzących procesach generacji i jednocześnie zachowaniu węglowodorów w miejscu generacji świadczą wolne węglowodory gazowe uzyskane w wyniku desorpcji rdzeni

w ilości około 1,56 m³/t skały w ordowiku w profilu otworu B-1. Zawartości gazu wyrażone w m³/t skały zostały przeliczone na mg/g skały dla porównania z parametrami S1 i S2.

Dla każdego profilu obliczono także ilość wygenerowanych węglowodorów oraz procent zachowania ich w skale. Wyniki tych badań pokazały, że część gazów desorbowanych z poziomów o niskim potencjale generacyjnym może być migracyjna, ponieważ ilość generacji jest mniejsza aniżeli ilość desorbowanego gazu. Taki przypadek został odnotowany w utworach wenloku w profilu odwiertu B-1, co zilustrowano na wykresach (rys. 1–3). Kolejna obserwacja po przeanalizowaniu parametrów z desorpcji na tle parametrów z pirolizy prowadzi do wniosku, że w większości przypadków ilość desorbowanych gazów jest bardzo zbliżona do parametru S1, zatem w przypadku gdy nie były wykonywane pomiary desorpcji, można informację taką uzyskać wprost z pomiaru S1, pod warunkiem że analiza była przeprowadzana na próbkach rdzeniowych, a otwór nie był wiercony płuczką na bazie dodatków olejowych.

Najwięcej kontrowersji, a zarazem niepewności co do właściwego pomiaru trzeciego kryterium z zakresu geochemii, przysparza parametr dojrzałości termicznej, który jest bardzo zmienny, a jego wartość zależy od typu oznaczenia. Jako kryterium przyjęto wartość 0,8% VR, czyli nieco niższą niż zalecana w literaturze. Wartość parametru dojrzałości była



Rys. 1. Wykresy ilustrujące ilości gazu z desorpcji w stosunku do generacji węglowodorów w profilu utworów paleozoicznych odwiertu B-1 (głębokość w metrach)

Fig. 1. Chart illustrating the amount of gas from desorption in relation to hydrocarbon generation in the profile of the B-1 well (depth in meters)

Tabela 1. Wyniki oznaczeń ilości gazów z desorpcji próbek rdzeniowych z odwiertu B-1 oraz obliczona ilość węglowodorów pozostałych w skale

Table 1. Amounts of gas from cores degassing from well B-1 and calculated amounts of hydrocarbons left in rock

Litostratygrafia	Głębokość	Gaz desorbowany	Gaz resztkowy	Gaz tracony	Gaz całkowity	T _{max}	S ₁	HC wygenerowane	Σ HC zachowanych w skale
	[m]	[m ³ /t]	[m ³ /t]	[m ³ /t]	[m ³ /t]	[°C]	[mg HC/g skały]	[mg HC/g skały]	[mg HC/g skały]
Formacja iłowców z Pelplina	3411,80	0,14	0,03	0,01	0,18	323	0,06	0,24	0,0744
	3430,85	0,20	0,03	0,01	0,24	427	0,08	0,10	0,0992
	3440,25	0,36	0,03	0,05	0,44	437	0,16	0,18	0,1952
	3445,90	0,31	0,03	0,04	0,38	440	0,19	0,26	0,2204
	3454,14	0,36	0,04	0,04	0,44	442	0,19	0,28	0,2252
	3466,80	0,38	0,04	0,05	0,47	439	0,23	0,27	0,2676
	3474,29	0,39	0,04	0,05	0,48	438	0,21	0,24	0,2484
	3485,20	0,38	0,04	0,06	0,48	440	0,22	0,26	0,2584
	3488,70	0,39	0,04	0,08	0,51	437	0,20	0,18	0,2408
	3502,77	0,41	0,02	0,04	0,47	429	0,20	0,10	0,2376
	3509,32	0,26	0,02	0,10	0,38	441	0,23	0,36	0,2604
	3519,98	0,37	0,02	0,08	0,47	430	0,22	0,18	0,2576
	3525,11	0,41	0,03	0,07	0,51	432	0,21	0,11	0,2508
	3538,45	0,43	0,03	0,05	0,51	434	0,18	0,13	0,2208
	3547,45	0,42	0,03	0,07	0,52	439	0,24	0,13	0,2816
	3555,28	0,46	0,04	0,07	0,57	434	0,25	0,16	0,2956
	3564,43	0,51	0,04	0,10	0,65	429	0,30	0,15	0,352
	3572,49	0,51	0,04	0,10	0,65	427	0,26	0,12	0,312
	3582,60	0,54	0,05	0,11	0,70	434	0,30	0,27	0,356
	3589,88	0,53	0,04	0,05	0,62	436	0,27	0,19	0,3196
3602,78	0,63	0,04	0,14	0,81	436	0,50	0,50	0,5648	
3609,75	0,74	0,03	0,13	0,90	441	0,53	0,41	0,6020	
3614,49	0,69	0,03	0,17	0,89	439	0,46	0,17	0,5312	
3627,91	0,61	0,04	0,13	0,78	428	0,37	0,17	0,4324	
Formacja iłowców z Pasłęka	3635,46	0,36	0,05	0,03	0,44	462	0,33	1,24	0,3652
	3645,59	0,36	0,04	0,02	0,42	461	0,22	3,18	0,2536
	3652,25	0,06	0,02	< 0,01	0,08	318	0,02	3,11	0,0264
	3660,55	0,20	0,03	0,01	0,24	323	0,02	2,25	0,0392
	3670,13	0,24	0,03	0,01	0,28	322	0,03	1,24	0,0524
Ogniwo iłowców z Jantaru	3679,20	0,86	0,06	0,23	1,15	467	1,35	3,11	1,4420
	3685,41	0,79	0,06	0,31	1,16	467	1,27	3,52	1,3628
Formacja margli i iłowców z Prabut	3690,78	0,48	0,03	0,04	0,55	438	0,22	16,24	0,2640
Formacja iłowców z Sasina	3697,55	1,18	0,05	0,38	1,61	469	1,62	21,38	1,7400
	3702,07	0,83	0,03	0,30	1,16	457	1,10	2,51	1,1928
	3711,87	1,25	0,07	0,25	1,57	455	1,06	32,8	1,1856
Formacja wapieni z Kopalina	3717,11	0,07		< 0,01	0,07	319	0,07	6,80	0,0756

Tabela 2. Wyniki oznaczeń ilości gazów z desorpcji próbek rdzeniowych z odwiertu L-1 oraz obliczona ilość węglodorów pozostałych w skale

Table 2. Amounts of gas from cores degassing from well L-1 and calculated amounts of hydrocarbons left in rock

Litostratygrafia	Głębokość	Gaz resztkowy	Gaz tracony	Gaz desorbowany	Gaz całkowity	TOC	ESO	T _{max}	S ₁	HC wygenerowane	Σ HC zachowanych w skale
	[m]	[m ³ /t]	[m ³ /t]	[m ³ /t]	[m ³ /t]	[% wag.]	[% wag.]	[°C]	[mg HC/g skały]	[mg HC/g skały]	[mg HC/g skały]
Formacja iłwców i mułowców z Kociewia	2273,00	0,00	0,01	0,09	0,10	0,32	0,037	439	0,05	0,40	14,6232
	2288,00	0,00	0,01	0,07	0,08	0,27	0,029	435	0,05	0,26	21,89832
	2303,00	0,00	0,01	0,10	0,11	0,37	0,046	441	0,06	0,48	14,35378
	2318,00	0,07	0,02	0,10	0,19	0,31	0,043	436	0,07	0,33	25,68736
	2333,00	0,08	0,01	0,07	0,16	0,16	0,016		0,02		
	2348,00	0,00	0,02	0,09	0,11	0,36	0,041	438	0,07	0,41	19,33045
	2363,00	0,01	0,01	0,11	0,13	0,27	0,031	434	0,06	0,24	28,98626
	2378,00	0,00	0,05	0,14	0,19	0,35	0,044	435	0,08	0,35	27,10484
	2393,00	0,00	0,03	0,12	0,15	0,30	0,044	441	0,05	0,37	16,59412
	2408,00	0,00	0,04	0,20	0,24	0,47	0,066	435	0,12	0,47	29,66097
	2423,00	0,02	0,02	0,11	0,15	0,33	0,045	440	0,06	0,41	17,5662
	2438,00	0,00	0,00	0,07	0,07	0,22	0,035	434	0,04	0,21	22,2425
	2453,00	0,00	0,02	0,14	0,16	0,31	0,047	442	0,06	0,40	18,31923
	2468,00	0,02	0,04	0,24	0,30	0,43	0,073	435	0,11	0,43	30,90551
	2483,00	0,00	0,01	0,08	0,09	0,20	0,023		0,04		
	2498,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,24	0,046	433	0,07	0,21	35,56176
	2513,00	0,00	0,05	0,26	0,31	0,43	0,075	440	0,10	0,53	23,46331
	2528,00	0,02	0,05	0,29	0,36	0,46	0,074	433	0,13	0,40	39,48579
	2543,00	0,00	0,07	0,36	0,43	0,46	0,081	438	0,12	0,51	30,32508
	2558,00	0,00	0,00	0,22	0,22	0,56	0,108	436	0,23	0,64	38,6022
	2573,00	0,00	0,00	0,20	0,20	0,66	0,098	437	0,19	0,72	28,7174
	2588,00	0,00	0,06	0,38	0,44	0,44	0,094	431	0,19	0,36	62,87938
	2603,00	0,00	0,04	0,36	0,40	0,62	0,102	437	0,21	0,68	35,65866
	2618,00	0,02	0,05	0,41	0,48	0,55	0,112	427	0,30	0,34	98,24732
	2633,00	0,00	0,06	0,45	0,51	0,74	0,137	439	0,35	0,88	44,65021
	2648,00	0,00	0,07	0,43	0,5	0,61	0,120	426	0,33	0,37	99,34366
	2663,00	0,00	0,05	0,40	0,45	0,61	0,128	435	0,36	0,63	62,43354
2678,00	0,00	0,03	0,29	0,32	0,52	0,099	431	0,28	0,43	70,3583	
2688,00	0,00	0,04	0,41	0,45	0,47	0,106	439	0,28	0,61	51,82395	
2698,00	0,02	0,04	0,35	0,41	0,53	0,090	421	0,30	0,24	137,977	
2708,00	0,00	0,04	0,37	0,41	0,50	0,086	434	0,23	0,48	54,35899	
2718,00	0,00	0,07	0,45	0,52	0,60	0,107	425	0,34	0,35	109,6187	
2728,00	0,02	0,05	0,28	0,35	0,42	0,083	441	0,22	0,64	39,02994	
2738,00	0,02	0,05	0,47	0,54	0,62	0,103	426	0,30	0,40	85,49898	
2748,00	0,00	0,05	0,43	0,48	0,65	0,113	429	0,37	0,49	82,7096	
Formacja iłwców z Pelplina	2758,00	0,00	0,09	0,57	0,66	0,90	0,173	436	0,67	1,47	49,28702
	2768,00	0,00	0,01	0,54	0,55	0,87	0,153	436	0,63	0,92	73,33362
	2778,00	0,03	0,06	0,57	0,66	0,89	0,154	434	0,67	0,28	253,7453
	2788,00	0,00	0,06	0,66	0,72	0,84	0,140	441	0,60	0,78	84,10224
	2798,00	0,04	0,07	0,67	0,78	0,85	0,147	435	0,64	0,97	72,52746
2813,00	0,21	0,07	0,60	0,88	1,04	0,164	437	0,78	1,29	65,87553	

cd. Tabela 2/ ect. Table 2

Litostratygrafia	Głębokość	Gaz resztkowy	Gaz tracony	Gaz desorbowany	Gaz całkowity	TOC	ESO	T _{max}	S ₁	HC wygenerowane	Σ HC zachowanych w skale
	[m]	[m ³ /t]	[m ³ /t]	[m ³ /t]	[m ³ /t]	[% wag.]	[% wag.]	[°C]	[mg HC/g skały]	[mg HC/g skały]	[mg HC/g skały]
Formacja iłwów z Pelplina	2823,00	0,05	0,07	0,54	0,66	0,97	0,149	441	0,63	1,47	46,47432
	2833,00	0,00	0,03	0,30	0,32	0,59	0,063	451	0,22	1,12	21,88869
	2843,00	0,03	0,02	0,24	0,29	0,65	0,049	452	0,20	1,20	18,63655
Formacja iłwów z Pasłęka	2853,00	0,00	0,00	0,10	0,1	0,10	0,014		0,03		
	2863,00	0,04	0,00	0,09	0,13	0,16	0,015		0,05		
	2873,00	0,00	0,01	0,13	0,14	0,50	0,023	464	0,12	1,21	10,85623
	2883,00	0,01	0,03	0,25	0,3	0,31	0,030		0,11		
	2893,00	0,00	0,01	0,17	0,18	0,30	0,029	476	0,15		
Ogniwo iłwów bitumicznych z Jantaru	2903,00	0,06	0,22	0,94	1,22	2,39	0,347	441	1,73	3,58	51,07222
Formacja margli i iłwów z Prabut	2913,00	0,01	0,14	0,75	0,89	0,69	0,144	444	0,61	1,06	64,14704
Formacja iłwów z Sasina	2923,00	0,02	0,56	1,12	1,70	3,87	0,689	444	3,58	7,11	52,27662
	2928,00	0,01	0,03	0,18	0,21	0,39	0,029		0,06		
	2933,00	0,00	0,02	0,10	0,12	0,08	0,020				
Formacja wapieni z Kopalina	2943,00	0,01	0,00	0,08	0,09	0,06	0,019		0,02	0,24	11,37904
	2953,00	0,00	0,02	0,09	0,11	0,03	0,016				
Formacja iłwów z glaukonitem ze Słuchowa	2963,00	0,02	0,03	0,16	0,22	0,15	0,019		0,03		

otrzymywana kilkoma drogami, z których pomiar mikroskopowy refleksyjności macerałów wityrytopodobnych posłużył do kalibracji innych parametrów, określających także dojrzałość (Mahlstedt i Horsfield, 2012; Lu et al., 2015).

Parametr dojrzałości jest istotny z kilku powodów: po pierwsze, jego poziom wyznacza stopień transformacji kerogenu i w dalszym postępowaniu wpływa na rekonstrukcję warunków początkowych, a po drugie, determinuje jakość nasyceń węglowodorami i stopień ich odzysku, co w konsekwencji prowadzi do oszacowania ryzyka poszukiwawczego w formacjach łupkowych. Badania wykonane w ramach projektu wykazały konieczność zweryfikowania wzoru przeliczeniowego Jarwiego (Jarvie et al., 2007; Jarvie, 2010), zgodnie z którym wartość VR obliczano z pomiaru T_{max}. W przypadku polskich łupków paleozoicznych syluru, ordowiku i kambru górnego zależności te nie zyskały wysokiego współczynnika korelacji i dlatego zmodyfikowano wzór do przeliczania T_{max} na VR, opierając się na analizie statystycznej wyników analiz objętych projektem.

Wykonane logi geochemiczne zostały przeanalizowane pod kątem korelacji wskaźników dojrzałości termicznej uzyskanych różnymi metodami (rys. 4). Takie działania zostały podyktowane dużymi rozbieżnościami w niektórych próbkach pomiędzy pomierzonymi wartościami refleksyjności macerałów wityrytopodobnych lub na zooklastach a obliczonymi wartościami VR z parametru T_{max}. Analizy te wykazały ograniczoną stosowność i uniwersalność wzoru Jarwiego. Opracowano na podstawie dużej populacji próbek wzór przeliczeniowy, który dobrze sprawdza się w przypadku łupków paleozoicznych rozpoznanych wierceniami na koncesjach PGNiG SA, w tym L-1 i B-1.

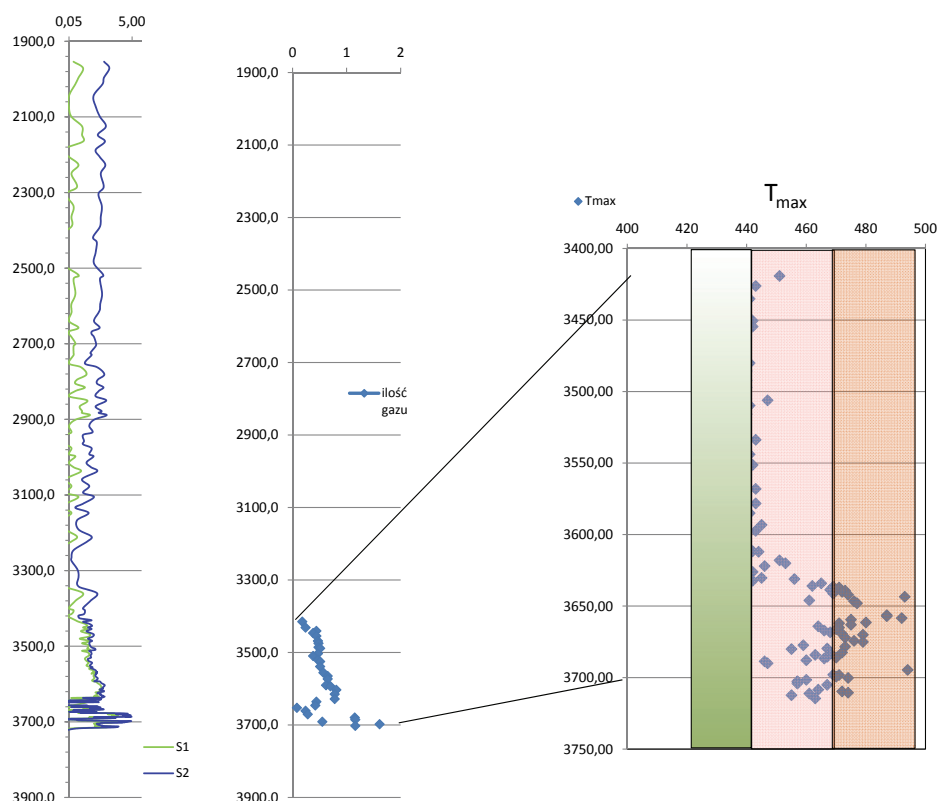
Obliczone parametry odpowiadające teoretycznej wartości refleksyjności wityrytynu według zmodyfikowanego wzoru (1):

$$R_0 = 0,01073 \cdot T_{max} - 3,80452 \quad (1)$$

pozwalają na uzyskanie dobrej korelacji z pozostałymi parametrami – zarówno otrzymanymi z bezpośrednich pomiarów mikroskopowych, jak i tymi przeliczonymi na podstawie

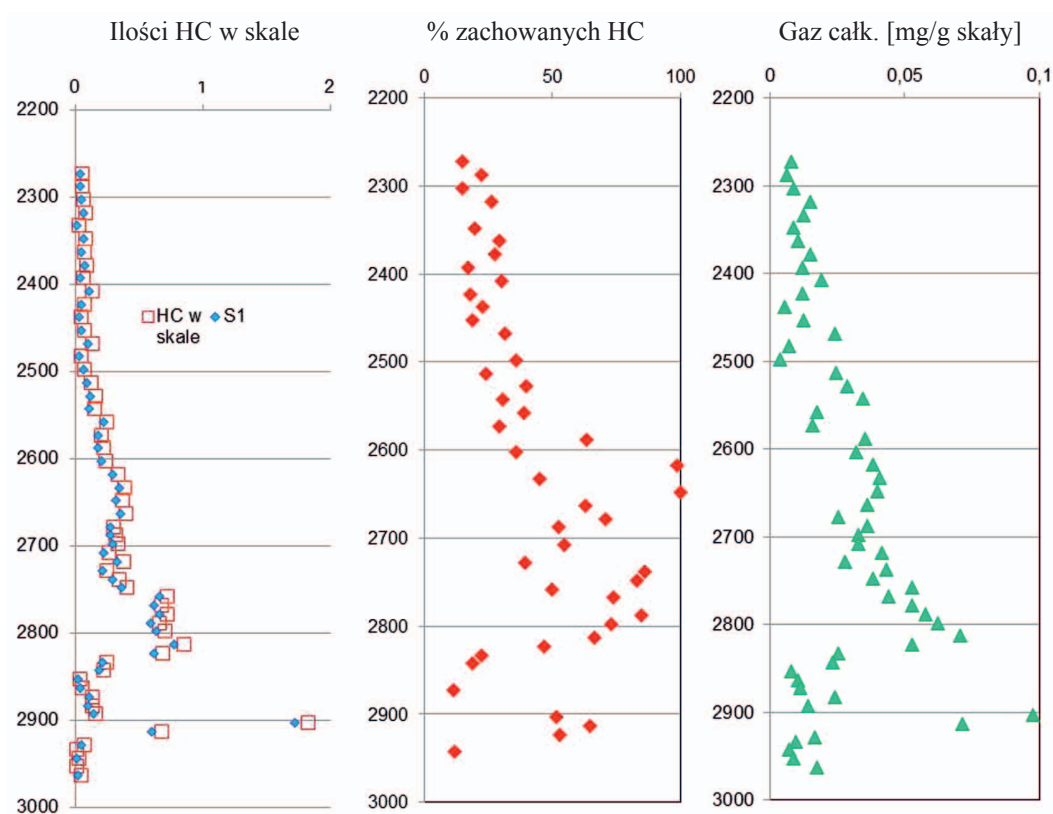
wskaźników biomarkerowych. W przypadku polskich łupków syluru i ordowiku zaleca się korzystanie z podanego powyżej

wzoru, który daje lepsze dopasowanie ze wszystkimi parametrami określającymi dojrzałość termiczną.



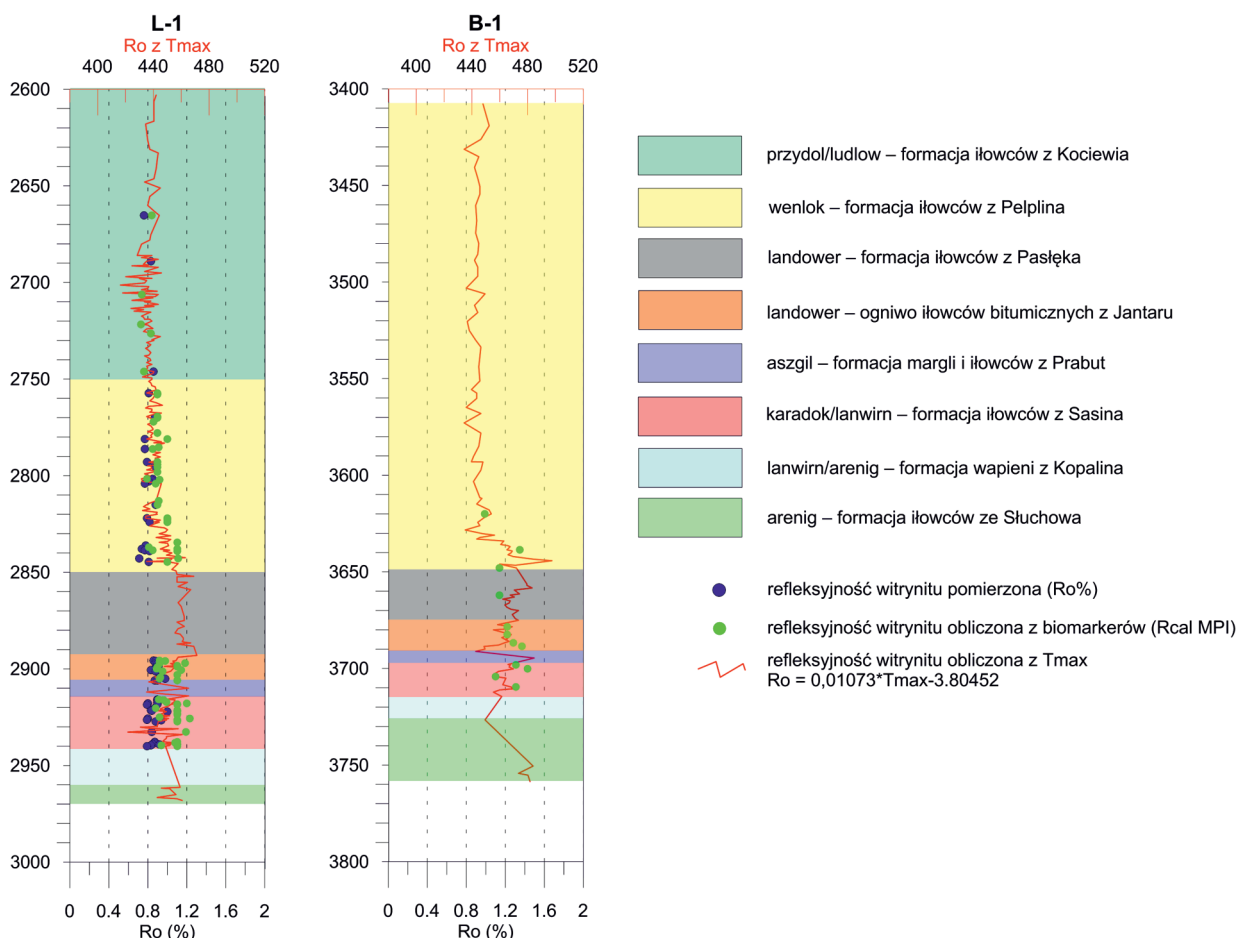
Rys. 2. Wykres ilustrujący wzrost zawartości gazu z desorpcji wraz ze wzrostem potencjału generacyjnego i stopniem dojrzałości termicznej do głównej fazy okna ropnego w całym profilu odwiertu B-1 (głębokość w metrach)

Fig. 2. Chart illustrating the increase in desorption gas content with the increase in generation potential and degree of thermal maturity in the B-1 well profile (depth in meters)



Rys. 3. Wykresy ilustrujące ilości gazu z desorpcji w stosunku do generacji węglowodorów w profilu utworów paleozoicznych odwiertu L-1 (głębokość w metrach)

Fig. 3. Chart illustrating the amount of gas from desorption in relation to hydrocarbon generation in the profile of the L-1 well (depth in meters)



Rys. 4. Logi geochemiczne dojrzałości termicznej w utworach paleozoicznych w profilach L-1 i B-1 (głębokość w metrach)
Fig. 4. Geochemical logs of thermal maturity in the profiles of L-1 and B-1 wells (depth in meters)

Badania gazów desorbowanych

Ilości gazu całkowitego są najważniejszym parametrem otrzymywanym dzięki szczelnemu poborowi rdzenia i mierzeniu ilości poszczególnych rodzajów gazów podczas badań degazacyjnych. Dla dwóch przykładowych otworów L-1 i B-1, o różnych parametrach dojrzałościowych, przeprowadzono analizy statystyczne wyników badań gazów pozyskiwanych z tych otworów. W przypadku formacji iłwoców i mułowców z Kociewia ilości gazów całkowitych wahają się od 0,05 m³/t do 0,54 m³/t, a wartość średnia wynosi 0,29 m³/t; wartości te nie wykazują dużej zmienności. Formacja iłwoców z Pelplina charakteryzuje się ilościami gazu całkowitego od 0,29 m³/t do 0,88 m³/t (wartość średnia wynosi 0,61 m³/t). Ilości gazu całkowitego formacji iłwoców z Pasłęka są podobne do tych zaobserwowanych dla iłwoców i mułowców z Kociewia, wahają się od 0,1 m³/t do 0,3 m³/t, a wartość średnia wynosi 0,17 m³/t. W przypadku ogniwa iłwoców bitumicznych z Jantaru ilości gazu całkowitego wynoszą średnio 1,22 m³/t. Próbkę z formacji z Sasina cechują się wysokim poziomem nasycenia węglowodorami gazowymi – na poziomie 1,7 m³/t.

Na podstawie wyników (38 analiz) składu chemicznego i izotopowego gazów z degazacji płuczki wiertniczej (Isotube) wykonano analizę statystyczną. Skład izotopowy węgla w metanie wahał się od wartości -50,8‰ do -43,5‰. Dodatkowo wartości składu izotopowego węgla w etanie i propanie wahają się od -39,0‰ do -32,8‰ oraz od -33,2‰ do -27,6‰. Wartości najmniejsze, największe, rozstęp, średnie arytmetyczne i mediany zostały przedstawione w tabeli 3. Średnie arytmetyczne składu izotopowego węgla w metanie, etanie i propanie z poszczególnych wydzielań litostratygraficznych są do siebie zbliżone. Dodatkowo na wykresie głębokościowym (rys. 7 – zakres głębokościowy od 2600 m) również można zaobserwować małą zmienność składu izotopowego.

Z drugiego otworu (B-1) zebrano wyniki badań desorpcyjnych 36 próbek rdzenia. Dla ogniwa iłwoców bitumicznych z Jantaru ilości gazu całkowitego wahają się od 1,15 m³/t do 1,16 m³/t, a dla formacji iłwoców z Sasina – od 1,16 m³/t do 1,61 m³/t.

Skład izotopowy węgla (34 próbki) w metanie waha się od -46,1‰ do -39,6‰. W przypadku etanu waha się od -36,2‰ do -32,3‰, a dla propanu – od -30,4‰ do -27,6‰. Wartości najmniejsze, największe, rozstęp, średnie arytmetyczne i mediany zostały przedstawione w tabeli 4. Średnie

Tabela 3. Parametry statystyczne oznaczeń składu izotopowego węgla w metanie, etanie i propanie w próbkach odwiertu L-1**Table 3.** Statistical parameters of carbon isotope composition in methane, ethane and propane in L-1 well samples

		$\delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_2$	$\delta^{13}C_3$
Formacja iłowców i mułowców z Kociewia	min.	-50,8	-39,0	-33,2
	max.	-43,5	-32,8	-27,6
	rozstęp	7,3	6,2	5,6
	średnia	-48,76	-38,00	-32,04
	mediana	-48,60	-38,40	-32,20
	n	30	30	30
Formacja iłowców z Pelplina	min.	-47,9	-38,2	-31,8
	max.	-47,1	-37,8	-31,3
	rozstęp	0,8	0,4	0,5
	średnia	-47,40	-37,93	-31,50
	mediana	-47,20	-37,80	-31,40
	n	3	3	3
Formacja iłowców z Pasłęka	pojedyncza próbka	-47,7	-38,2	-32
Ogniwo iłowców bitumicznych z Jantaru	pojedyncza próbka	-47,8	-38,8	-32,4
Formacja margli i iłowców z Prabut	pojedyncza próbka	-48,0	-38,6	-32,3
Formacja iłowców z Sasina	min.	-47,9	-38,9	-32,7
	max.	-47,8	-38,8	-32,4
	rozstęp	0,1	0,1	0,3
	średnia	-47,85	-38,90	-32,60
	mediana	-47,85	-38,90	-32,60
	n	2	2	2
Sylur i ordowik (wszystkie wydzielenia z odwiertu L-1)	min.	-50,8	-39,0	-33,2
	max.	-43,5	-32,8	-27,6
	rozstęp	7,3	6,2	5,6
	średnia	-48,53	-38,08	-32,04
	mediana	-48,30	-38,40	-32,20
	n	38	38	38

min. – wartość najmniejsza, max. – wartość największa, średnia – średnia arytmetyczna, n – liczba analiz

arytmetyczne składu izotopowego węgla w metanie, etanie i propanie z poszczególnych wydzieleni litostratygraficznych są do siebie zbliżone. Dodatkowo na wykresie głębokościowym (rys. 5) również można zaobserwować małą zmienność składu izotopowego.

Skład izotopowy węgla w węglowodorach gazowych jest ściśle związany z poziomem dojrzałości termicznej źródłowej substancji organicznej. Zarówno skład chemiczny, jak i izotopowy gazów zmienia się wraz z jej wzrostem. Suchy gaz biogeniczny o bardzo ujemnej $\delta^{13}C$ przechodzi w gaz mokry okna ropnego, a następnie w suchy gaz okna gazowego o wartościach $\delta^{13}C$ zbliżających się do zera. Zależnie od źródeł

literaturowych za początek okna ropnego można przyjmować wartości $\delta^{13}C$ w metanie od -60‰ do -50‰ (Whiticar i Faber, 1986; Whiticar, 1994).

Wartości składu izotopowego węgla w metanie wraz ze współczynnikiem wilgotności (tzw. *wetness index* – $C_1/C_{(2+3)}$) zostały przedstawione na wykresie Bernarda (rys. 6). Wszystkie analizowane próbki gazów reprezentują gaz mokry, przyjmując wartości $C_1/C_{(2+3)}$ niższe niż 10. Udział wyższych węglowodorów w składzie gazu jest bardzo wysoki, co może oznaczać termogeniczne pochodzenie gazu. Dla określenia rodzaju gazu naniesiono na wykres (według Peters et al., 2005) wartości $\delta^{13}C$ i δD (rys. 7). Większość próbek gazów znajduje się

Tabela 4. Parametry statystyczne oznaczeń składu izotopowego węgla w metanie, etanie i propanie w próbkach odwiertu B-1
Table 4. Statistical parameters of carbon isotope composition in methane, ethane and propane in B-1 well samples

		$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$
Formacja iłowców z Pelplina	min.	-46,1	-35,1	-28,8
	max.	-43,6	-32,3	-27,6
	rozstęp	2,6	2,7	1,2
	średnia	-44,73	-33,63	-28,09
	mediana	-44,72	-33,52	-28,08
	n	24	24	24
Formacja iłowców z Pasłęka	min.	-44,6	-35,2	-29,0
	max.	-43,3	-34,2	-27,7
	rozstęp	1,3	0,9	1,3
	średnia	-44,06	-34,73	-28,38
	mediana	-44,16	-34,76	-28,37
	n	4	4	4
Ogniwo iłowców bitumicznych z Jantaru	min.	-42,5	-35,6	-29,8
	max.	-39,6	-35,3	-29,5
	rozstęp	2,9	0,3	0,3
	średnia	-41,03	-35,46	-29,66
	mediana	-41,03	-35,46	-29,66
	n	2	2	2
Formacja margli i iłowców z Prabut	pojedyncza próbka	-43,3	-34,7	-29,1
Formacja iłowców z Sasina	min.	-44,1	-36,2	-30,4
	max.	-40,8	-35,2	-29,6
	rozstęp	3,3	1,0	0,8
	średnia	-42,56	-35,79	-29,91
	mediana	-42,73	-35,99	-29,73
	n	3	3	3
Sylur i ordowik (wszystkie wydzielenia z odwiertu B-1)	min.	-46,1	-36,2	-30,4
	max.	-39,6	-32,3	-27,6
	rozstęp	6,5	3,9	2,9
	średnia	-44,20	-34,09	-28,41
	mediana	-44,36	-34,27	-28,23
	n	34	34	34

min. – wartość najmniejsza, max. – wartość największa, średnia – średnia arytmetyczna, n – liczba analiz

w polach gazów związanych z ropą naftową i gazów mieszanym, jedna próbka – w polu gazów związanych z kondensatem.

Próbki gazów reprezentują mokry gaz mieszany lub związany z ropą naftową. Niskie wartości $\delta^{13}\text{C}$ metanu oraz etanu i propanu sugerują morski charakter źródłowej substancji organicznej.

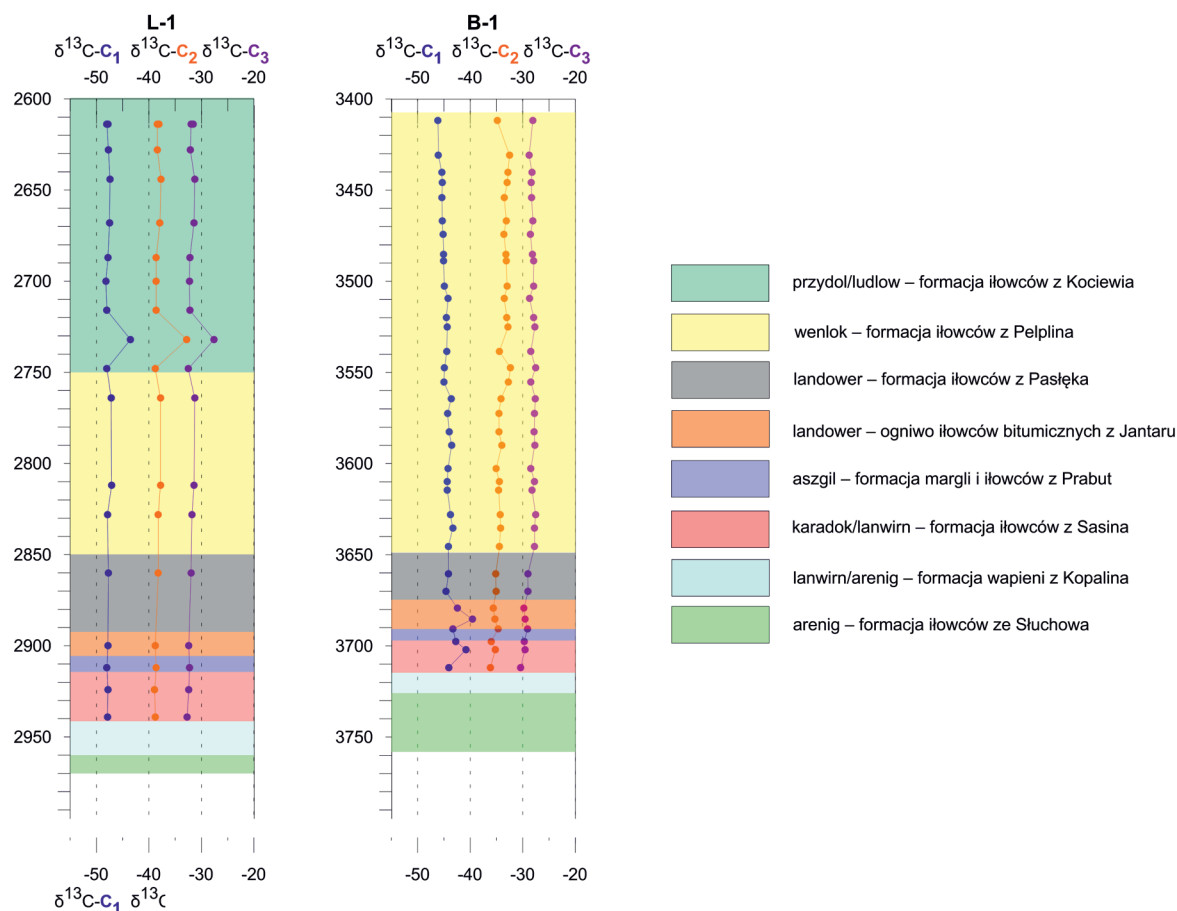
Skład izotopowy gazów może być także wykorzystany dla określenia dojrzałości substancji organicznej (VR_o). Zarówno

metan, jak i etan i propan odzwierciedlają dojrzałość substancji organicznej. Zależności te są wyrażone wzorami:

$$\delta^{13}\text{C C}_1 [\text{‰}] = 15,4 \log_{(10)} \% \text{VR}_o - 41,3 \quad (2)$$

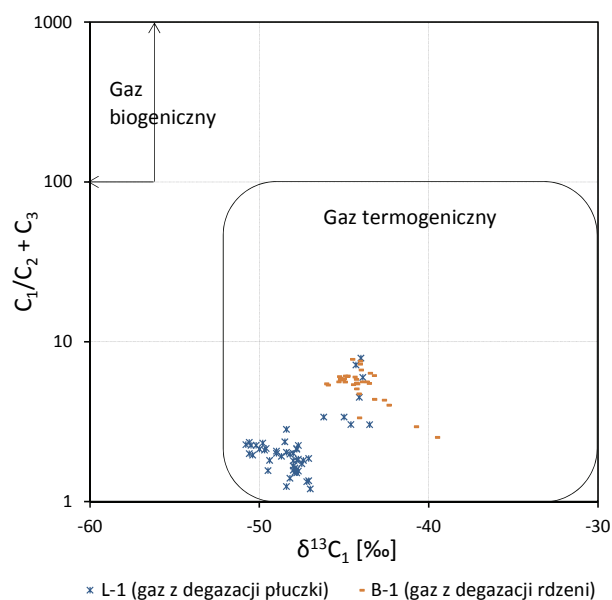
$$\delta^{13}\text{C C}_2 [\text{‰}] = 22,6 \log_{(10)} \% \text{VR}_o - 32,2 \quad (3)$$

$$\delta^{13}\text{C C}_3 [\text{‰}] = 20,9 \log_{(10)} \% \text{VR}_o - 29,7 \quad (4)$$



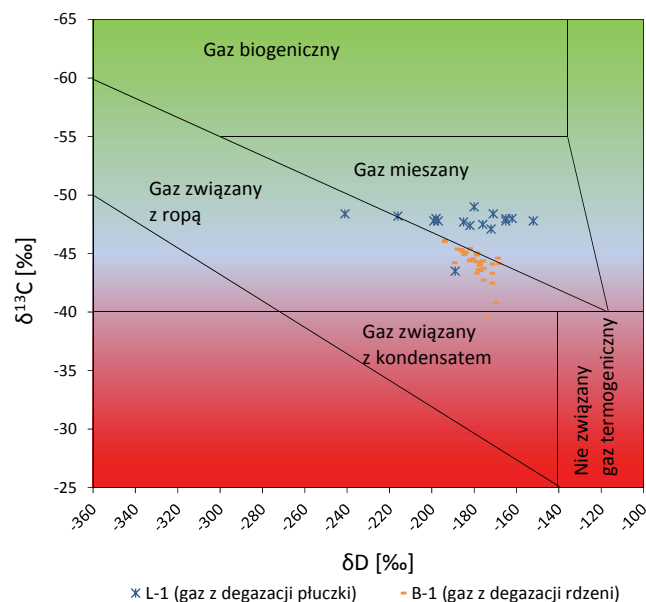
Rys. 5. Wykres zestawiający skład izotopowy węgla metanu, etanu i propanu wraz z głębokością (głębokość w metrach)

Fig. 5. Chart comparing the carbon isotopic composition of the methane, ethane and propane along with depth (depth in meters)



Rys. 6. Wykres Bernarda dla gazów z odwiertów B-1 i L-1 (zmodyfikowane za Bernard et al., 1978)

Fig. 6. Bernad chart for gases from B-1 and L-1 wells (modified after Bernard et al., 1978)



Rys. 7. Wykres określający rodzaj gazu w zależności od składu izotopowego węgla i wodoru w metanie (zmodyfikowane za Peters et al., 2005)

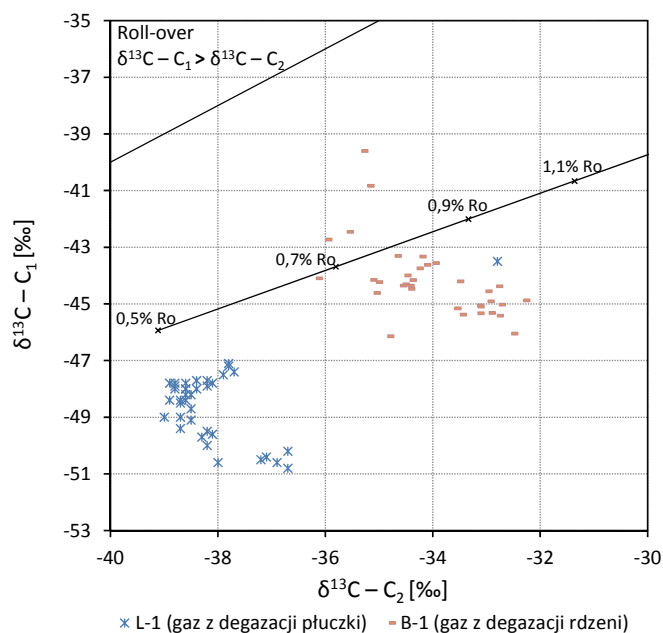
Fig. 7. Chart determining the type of gas depending on the isotope composition of carbon and hydrogen in methane (modified after Peters et al., 2005)

Wzory 2, 3 i 4 pozwalają szacować dojrzałość na podstawie składu izotopowego dla gazu termogenicznego pochodzącego z pierwotnego krakingu kerogenu typu I i II (Whiticar, 1994). Dane z analiz składu izotopowego węgla w metanie, etanie i propanie zostały zestawione na rysunkach 8 i 9. Na wykresy naniesiono dodatkowo krzywe będące teoretycznymi wartościami składu izotopowego otrzymanymi z powyższych wzorów. Na obydwu wykresach widać, że skład izotopowy próbek odbiega od teoretycznych wartości. Podobna sytuacja występuje dla próbek gazów z formacji Barnett i Fayetteville, więc może być to charakterystyczne dla gazów z formacji łupkowych (Zumberge et al., 2012). Dodatkowo w przypadku gazów z formacji łupkowych wydaje się, że zmiana składu izotopowego węgla w metanie i etanie wraz ze wzrostem poziomu dojrzałości substancji organicznej, na którym następuje generacja gazu, nie jest zależnością liniową (jak w przypadku gazów konwencjonalnych), lecz wykładniczą.

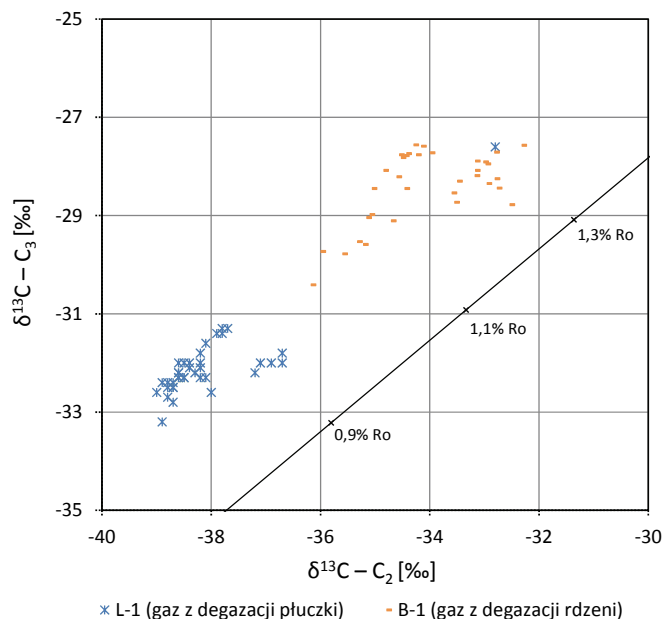
Zaprezentowane powyżej wykresy są zbieżne co do interpretacji etapu generowania gazu w formacjach łupkowych. Generacja gazu odpowiada zakresowi okna ropnego do początku okna gazowego (VR od około 0,6% do około 1,35%).

Korelacja ilości gazów z degazacji z wybranymi parametrami geochemicznymi

Wykorzystując dane z eksperymentów degazacyjnych (ilości gazu całkowitego) oraz parametry pirolityczne otrzymywane z analiz Rock-Eval (T_{max} i TOC), wykreślono diagramy



Rys. 8. Wykres zestawiający $\delta^{13}C-C_2$ z $\delta^{13}C-C_1$ dla próbek gazów
Fig. 8. Chart comparing $\delta^{13}C-C_2$ and $\delta^{13}C-C_1$ of gas samples



Rys. 9. Wykres zestawiający $\delta^{13}C-C_2$ z $\delta^{13}C-C_3$ dla próbek gazów
Fig. 9. Chart comparing $\delta^{13}C-C_2$ and $\delta^{13}C-C_3$ of gas samples

T_{max} -Gaz całkowity oraz TOC-Gaz całkowity (rys. 10 i 11) dla odwiertów L-1 i B-1. Wykreślone diagramy przedstawiono wraz z linią trendu, jej wzorem oraz współczynnikiem determinacji (R^2). Korelacja pomiędzy T_{max} a ilościami gazu całkowitego jest niewielka. Dla większości próbek występuje jednak wyraźna korelacja pomiędzy ilością węgla organicznego (TOC) a gazem całkowitym.

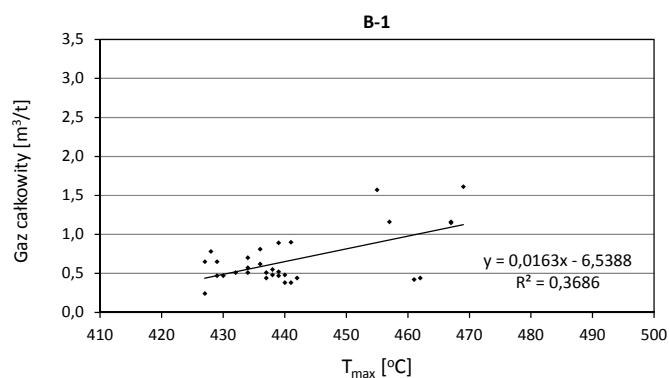
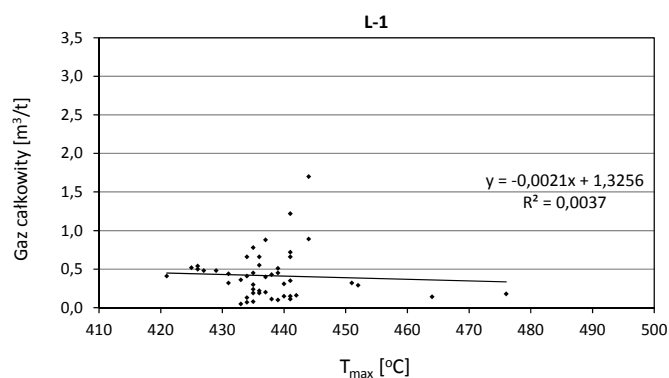
Wnioski

Dla wyznaczania *sweet spotów* przy poszukiwaniach gazu w formacjach łupkowych na syneklizie perybałtyckiej w północnej Polsce wybrano trzy kryteria z zakresu ewaluacji geochemicznej:

- zasobność wydzielonych poziomów macierzystych w substancję organiczną (2% TOC);
- nasycenie węglowodorami;
- stopień dojrzałości termicznej substancji organicznej (wartość 0,8% VRo).

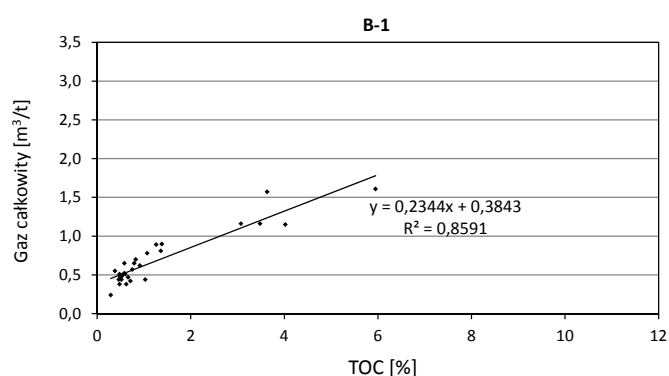
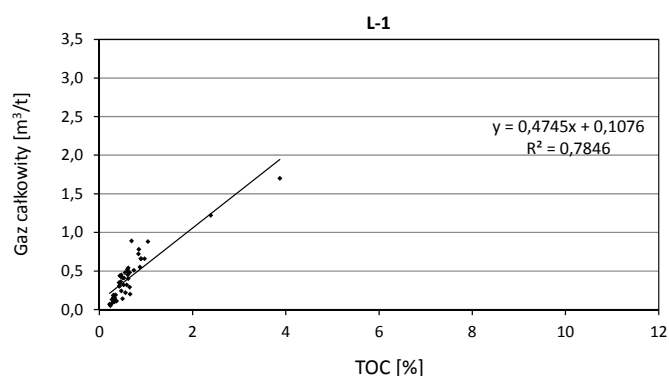
Są to bazowe cechy, których koincydencja jest uwzględniana w następnych krokach wyznaczania *sweet spotów* wspólnie z właściwościami petrofizycznymi i geomechanicznymi.

Dla wyznaczonych wydzieleń ogniwa z Jantaru czy iłowców z Sasina, charakteryzujących się najwyższymi zawartościami substancji organicznej, zrekonstruowano warunki początkowe przedgeneracyjne. Obecna ilość substancji organicznej związana jest ze stopniem jej termicznego przeobrażenia oraz typem kerogenu. Dla dwóch przykładowych profili wierceń na bazie zrekonstruowanych wartości TOC₀ oraz HI₀ obliczono



Rys. 10. Wykresy zestawiające T_{\max} i gaz całkowity

Fig. 10. Chart comparing T_{\max} and total gas



Rys. 11. Wykresy zestawiające TOC i gaz całkowity

Fig. 11. Chart comparing TOC and total gas

ilość wygenerowanych węglowodorów i zestawiono z wielkością nasycenia ropą lub gazem. Nasycenie węglowodorami determinuje miejsce występowania *sweet spotów*, zwłaszcza jeżeli jest ono spójne z generacją węglowodorów i wysoką dojrzałością termiczną, wskazującą na wtórny kraking. Nasycenie węglowodorami zostało poparte wynikami uzyskanymi z degazacji rdzeni wiertniczych. Wyniki tych badań pokazały, że część gazów desorbowanych z poziomów o niskim potencjale generacyjnym może być migracyjna, ponieważ ilość generacji jest mniejsza aniżeli ilość desorbowanego gazu. Taki przypadek został odnotowany w utworach wenloku w profilu odwiertu B-1. W poziomach o wysokiej zawartości substancji organicznej, predysponowanych jako *sweet spoty*, zachowanie wygenerowanych węglowodorów sięga nawet do 90%.

Kolejna obserwacja po przeanalizowaniu parametrów z desorpcji na tle parametrów z pirolizy prowadzi do wniosku, że w większości przypadków ilość desorbowanych gazów jest bardzo zbliżona do parametru S1, zatem w przypadku, gdy nie były wykonywane pomiary desorpcji, można informację taką uzyskać wprost z pomiaru S1.

Trzecie kryterium – dojrzałość termiczna – w przypadku badanych próbek wzbudziło najwięcej niepewności odnośnie do stosowania wzorów (znanych z literatury) do przeliczeń parametrów V_r oraz T_{\max} . Wykazano wysoką zmienność tego

parametru w zależności od stosowanej metody. W przypadku badanych utworów niemożliwe okazało się zastosowanie powszechnej formuły pozwalającej na obliczenie wartości refleksyjności wityritu na podstawie wartości T_{\max} . Konieczne było skonstruowanie równania, które mogłoby zostać wykorzystane do obliczenia wartości VR_o dla polskich skał paleozoicznych.

Wyznaczono zależności poszczególnych parametrów geochemicznych z ilością zaadsorbowanego gazu w formacjach łupkowych. Ilości i skład gazu są związane z dojrzałością termiczną źródłowej substancji organicznej i zasobnością w substancję organiczną. Pozwala to wykorzystywać te wyniki badań do doprecyzowania innych pomiarów. Skład izotopowy metanu, etanu i propanu dobrze odzwierciedla dojrzałość termiczną substancji organicznej, a ilości gazu pozyskiwanego z degazacji rdzeni (gaz całkowity) są dobrze skorelowane z zawartością węgla organicznego. Dodatkowo w przypadku gazów z formacji łupkowych wydaje się, że zmiana składu izotopowego węgla w metanie i etanie wraz ze wzrostem poziomu dojrzałości substancji organicznej, na którym następuje generacja gazu nie jest zależnością liniową (jak w przypadku gazów konwencjonalnych), lecz wykładniczą.

Pozyskane doświadczenie w zakresie badań polskich formacji łupkowych może zostać zastosowane w dalszych pracach badawczych nie tylko w przypadku złóż niekonwencjonalnych.

Artykuł powstał na podstawie projektu Blue Gas „MWSSSG” pn.: *Metodologia wyznaczania sweet spot’ów na podstawie własności geochemicznych, petrofizycznych, geomechanicznych w oparciu o korelację wyników badań laboratoryjnych z pomiarami geofizycznymi i model generacyjny 3D*, nr projektu BG1/MWSSSG/13.

Literatura

- Bernard B.B., Brooks J.M., Sackett W.M., 1978. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *Journal of Geophysical Research*, 83: 4053–4061. DOI: 10.1029/JC083iC08p04053.
- Ciechanowska M., Matyasik I., Such P., Kasza P., Lubaś J., 2013. Uwarunkowania rozwoju wydobywania gazu z polskich formacji łupkowych. *Nafta-Gaz*, 1: 7–17.
- Glaser K.S., Miller C.K., Johnson G.M., Toelle B., Kleinberg R.L., Pennington W.D., 2014. Seeking the Sweet Spot: Reservoir and Completion Quality in Organic Shales. *Oilfield Review* 25, 4: 16–29.
- Huang J., Zou C., Li J., 2012. Shale gas accumulation conditions and favorable zones of Silurian Longmaxi Formation in south Sichuan Basin, China. *Journal of China Coal Society*, 37(5): 782–787.
- Jarvie D.M., 2010. Reservoir-rock savvy: Understanding which type of petroleum system is present is essential to unlock reservoirs. *Oil and Gas Investor*, April 27: 65–66.
- Jarvie D.M., Hill R.J., Ruble T.E., Pollastro R.M., 2007. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bulletin*, 91, 4: 475–499. DOI: 10.1306/12190606068.
- Jiak K., Yao S., Wu H., 2014. Advances in characterization of pore system of gas shales. *Geological Journal of China Universities*, 20(1): 151–161.
- Liu N., Wang G., 2016. Shale gas sweet spot identification and precise geo-steering drilling in Weiyuan Block of Sichuan Basin, SW China. *Petroleum Exploration and Development*, 43(6): 1067–1075. DOI: 10.1016/S1876-3804(16)30124-0.
- Lu J., Ruppel S.C., Rowe H.D., 2015. Organic matter pores and oil generation in the Tuscaloosa marine shale. *AAPG Bulletin*, 99(2): 333–357. DOI: 10.1306/08201414055.
- Mahlstedt N., Horsfield B., 2012. Metagenetic methane generation in gas shales I. Screening protocols using immature samples. *Marine and Petroleum Geology*, 31: 27–42. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2011.06.011.
- Matyasik I., Słoczyński T., 2010. Niekonwencjonalne złoża gazu – shale gas. *Nafta-Gaz*, 3: 167–177.
- Pepper A.S., Corvi P.J., 1995. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology*, 12, 3: 291–319. DOI: 10.1016/0264-8172(95)98381-E.
- Peters K.E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin*, 70: 318–329. DOI: 10.1306/94885688-1704-11D7-8645000102C1865D.

- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan M.J., 2005. The Biomarker Guide, Volume 1, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. *Cambridge University Press*. DOI: 10.1017/CBO9780511524868.
- Whiticar M.J., 1994. Correlation of natural gases with their sources. *AAPG Memoir*, 60: 261–283. DOI: 10.1306/M60585.
- Whiticar M.J., Faber E., 1986. Methane oxidation in sediment and water column environments – isotope evidence. *Organic Geochemistry*, 10: 759–768. DOI: 10.1016/S0146-6380(86)80013-4.
- Wüst A.J., 2013. Vitrinite reflectance versus pyrolysis Tmax data: Assessing thermal maturity in shale plays with special reference to the Duvernay shale play of the Western Canadian Sedimentary Basin, Alberta, Canada. *Society of Petroleum Engineers*. DOI: 10.2118/167031-MS.
- Zumberge J., Ferworn K., Brown S., 2012. Isotopic reversal rollover in shale gases produced from the Mississippian Barnett and Fayetteville formations. *Marine and Petroleum Geology*, 31: 43–52. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2011.06.009.



Dr hab. inż. Irena MATYASIK, prof. INiG – PIB
Kierownik Laboratorium Nafty i Gazu
w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
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



Mgr inż. Karol SPUNDA
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: karol.spunda@inig.pl