

10.09. 2019, Kraków

dr hab. inż. Irena Matyasik Profesor INiG-PIB  
Instytut Nafty i Gazu - Państwowy Instytut Badawczy  
Zakład Geologii i Geochemii  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
*matyasik@inig.pl*

## RECENZJA

### **Rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Twaróg pt.: "ANALIZA WYNIKÓW POWIERZCHNIOWYCH BADAŃ GEOCHEMICZNYCH W REJONIE RABKI - MSZANY DOLNEJ - LIMANOWEJ W ASPEKcie OCENY PROCESÓW ROZPRASZANIA LEKKICH WĘGLOWODORÓW ZE ŹRÓDEŁ WGŁĘBNYCH**

Recenzowana praca traktuje o powierzchniowych badaniach geochemicznych i zintegrowaniu interpretacji otrzymanych wyników z budową strukturalno-tektoniczną wybranej części polskich Karpat zewnętrznych, dla określenia aktywnych dróg migracji lekkich węglowodorów gazowych z wgłębnych nagromadzeń do strefy przypowierzchniowej. Metody badań powierzchniowych mają bardzo długą historię, także w Polsce, a dzięki progresowi technik analitycznych są nadal chętnie stosowane do różnych celów, między innymi monitorowania szczelności stref przyodwiertowych podczas prowadzenia prac poszukiwawczych, czy śledzenia ekshalacji gazowych w strefach stektonizowanych. Wśród metod geochemicznych najbardziej rozpowszechniona jest metoda gazu wolnego, która jest metodą bezpośrednią, monitorującą skład gazów wypełniających wolne przestrzenie porowe w przypowierzchniowym środowisku skalnym. Jest to metoda doskonale sprawdzająca się w monitorowaniu szczelności pułapek złożowych i śledzeniu dróg migracji węglowodorów na terenie działalności górnictwa naftowego. W recenzowanej pracy Doktorantka postawiła tezę, że istnieje związek pomiędzy wielkościami stężeń gazów węglowodorowych rejestrowanymi w strefie przypowierzchniowej a emisją metanu z gleby do atmosfery. Dla dowiedzenia tak sformułowanej tezy Doktorantka zaplanowała badania analityczne w celu wyznaczenia wartości stężeń metanu, etanu, propanu, etylenu i dwutlenku węgla i określenia ich wzajemnych relacji. Drugi aspekt badawczy skoncentrowany był na pomiarze emisji tych gazów do atmosfery zwłaszcza metanu i dwutlenku węgla oraz wyznaczeniu optymalnej głębokości jej pomiaru. Badania były prowadzone dwoma metodami: gazu wolnego oraz pomiar emisji gazów cieplarnianych metodą komór statycznych.

Ogółem Doktorantka pobrała 770 próbek gazu glebowego wzdłuż sześciu liniowych profili o długości łącznej – 77km w rejonie Rabka-Mszana Dolna –Limanowa oraz w rejonie złoża Słopnice –Limanowa, wokół wybranych otworów wiertniczych. Szczegółowa lokalizacja stanowisk pomiarowych została zilustrowana na tle mapy topograficznej (Fig 2) i odkrytej mapy geologicznej (Fig.3). Dzięki temu czytający może na bieżąco śledzić omawiane zmiany anomalii stężeń lekkich węglowodorów implikowane budową tektoniczną rejonu, obejmującego geologicznie jednostkę magurską, przedmagurską, dukielską,

grybowską oraz w niewielkim stopniu śląską i podśląską. Jakkolwiek pomiary gazu glebowego są znane i powszechnie stosowane a ich wyniki w pewnym stopniu przydatne w prospekcji naftowej w kompilacji z innymi badaniami, to ocena emisji gazów cieplarnianych jako następstwo procesów geologicznych jest ważnym aspektem badawczym w oszacowaniu globalnego budżetu emisji CH<sub>4</sub>. Badania emisji metanu uwalnianego w obrębie basenów naftowych, obok szacowania globalnej emisji, są również wykorzystywane w prospekcji naftowej, poprzez rozpoznawanie dróg migracji węglowodorów. Powyższa problematyka w pełni uzasadnia wybór lokalizacji poligonu badawczego, gdzie z jednej strony występują liczne nieciągłości tektoniczne a z drugiej strony obecność złoża Słopnice-Limanowa, typu tektonicznego, pozwala śledzić anomalie emisji gazów wokół otworów. Złoże ropy naftowej i gazu ziemnego odkryte w latach siedemdziesiątych XX wieku, zakończyło eksploatację w 2012 roku. Biorąc pod uwagę taką lokalizację Doktorantka chciała wykazać wpływ tektoniki i wychodni utworów fliszowych na typ powierzchniowego obrazu geochemicznego, a także wykonać ocenę zależności pomiędzy gazowymi alkanami i alkenami w aspekcie określania stopnia aktywności mikroprzenikania węglowodorów z wgłębnych źródeł rozpraszania do strefy przypowierzchniowej. Ważnym elementem przedłożonej do recenzji pracy jest wskazanie zależności aktywności migracyjnej węglowodorów od różnych czynników środowiskowych i budowy strukturalno-tektonicznej, bowiem wyniki swoich badań powierzchniowych Doktorantka ściśle powiązała z obrazem wgłębnej budowy strukturalnej wybranego rejonu badań.

Autorka recenzowanej rozprawy podjęła się wykonania bardzo dużej ilości badań geochemii powierzchniowej dwukierunkowo: (1) badań gazowych, gazu wolnego w strefie przypowierzchniowej, oraz (2) pomiaru strumienia emisji naturalnej i wymuszonej migrującego gazu ze strefy przypowierzchniowej do atmosfery. Wyniki badań zostały bardzo wnikliwie zinterpretowane pod względem statystycznym na tle mapy geologicznej i wzdłuż wyznaczonych sześciu przekrojów, z których dwa obejmowały złożo Słopnice-Limanowa.

Ze względu na wagę problemu poszukiwawczego w Karpatach Zewnętrznych, z naukowego i praktycznego punktu widzenia, a także z uwagi na ważkość problemu emisji metanu na skutek obecności mikro i makrowycieków, taki wybór przedmiotu niniejszej rozprawy doktorskiej należy ocenić pozytywnie. Opis wykonywanych prac badawczych, metodyki wraz z dyskusją wyników i podsumowaniem Doktorantka zawarła na 136 numerowanych stronach, z czego część opisowa (bez wstępu) wraz z dyskusją stanowią 120 strony, poparte 180 pozycjami bibliograficznymi. Kolejną częścią rozprawy są spisy:

- treści (zawierający 11 ponumerowanych rozdziałów).
- figur (59 figur)
- tabel (17 tabel)

Praca zawiera także II tom, na który składają się załączniki - 22 sztuki: tabele dokumentujące wyniki pomiarów z 770 analiz (na 39 stronach) oraz wykresy przedstawiające zmiany wartości pomierzonych stężeń metanu, alkanów i alkenów, wodoru i CO<sub>2</sub> a także znormalizowanych wartości wskaźników geochemicznych na tle przekrojów geologicznych dla 6-ściu profili (6 załączników) a także mapy ilustrujące wartości znormalizowane sumy alkanów i wartości wskaźników C<sub>2</sub>/C<sub>2=</sub> i C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> (3 załączniki).

Pierwsze siedem rozdziałów dysertacji (wśród 11) numerowane od 2-7 (stron 40), składają ważne, stanowią wprowadzenie - część teoretyczną pracy, tj. „Zarys budowy

geologicznej”, „Ropogazoność na wybranym obszarze badań”, „Mechanizmy migracji lekkich węglowodorów w obrębie basenów naftowych”, „Straty pierwotnego potencjału akumulacyjnego karpackiego systemu naftowego” oraz „Powierzchniowe badania geochemiczne w poszukiwaniach złóż węglowodorów”. Zostały one poświęcone wprowadzeniu w zagadnienia znaczenia badań geochemii powierzchniowej i stosowanych rozwiązań metodycznych w terenie i laboratorium, przypadków takich badań w różnych basenach naftowych na świecie oraz scharakteryzowaniu wybranego rejonu geologiczno-złożowego. Tutaj doktorantka wykazała się znajomością przedmiotowej bibliografii zarówno w zakresie metodycznym jak i w charakterystyce wybranego rejonu geologicznego, przywołując wiele pozycji literaturowych z lat 1921-2018. Niestety wiele pozycji literaturowych posiada błędnie przypisane nazwiska i nie są to wyłącznie błędy literowe, co w dalszych cytowaniach powinno zostać skorygowane.

Rozdział 8 (str. 41-58) został poświęcony omówieniu metod poboru próbek, analiz chromatograficznych i izotopowych.

Następnie w rozdziale 9, doktorantka zawarła w 12 podrozdziałach bardzo obszerne omówienie uzyskanych wyników badań w ujęciu statystycznym wraz z próbą ich interpretacji (str. 59-119). Rozdział ten zawiera zestawienia tabelaryczne podstawowych parametrów statystycznych (średnią arytmetyczną, medianę, odchylenie standardowe, wartość minimalną i maksymalną) zbiorów stężeń pomierzonych w próbkach gazu glebowego oraz diagramy ilustrujące rozkład statystyczny stężeń metanu, sumy alkanów, sumy alkenów oraz CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> wraz ze skumulowaną wartością prawdopodobieństwa. W podrozdziale 9.1 Autorka dysertacji omawia kolejne zbiory skupiające grupy węglowodorów, w dwóch odrębnych podgrupach reprezentujących rejon RMDL oraz złożę S-L, przytaczając wartości liczbowe i obliczone parametry statystyczne (dla 697 prób z 770 pomiarów), a następnie podejmuje próbę oceny rozkładu występujących anomalii i ich związku z charakterem wgłębnym źródeł rozpraszania węglowodorów. W identycznym schemacie zostały omówione statystyczne wartości wybranych współczynników geochemicznych w próbkach gazu glebowego, i tutaj w oparciu o wartości wskaźników autorka próbuje powiązać wartości anomalne wskaźników z typami wgłębnym akumulacji (ropa, kondensat czy gaz) nie tylko w rejonie stwierdzonego złoża Słopnice-Limanowa. W tym celu wykorzystwała znane z dotychczasowych prac wskaźniki C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>, dzięki którym wysunęła wniosek, iż na obu analizowanych obszarach węglowodory pochodzą z kilku wgłębnym źródeł: ropnych, kondensatowych jak i gazowych. Wnioski te są zbieżne z tymi jakie zostały wysnute na bazie korelacyjnych diagramów krzyżowych zlogarytmowanych wskaźników C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> oraz C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>. Doktorantka wykorzystwała także rozkład wskaźnika etylenowego tzn. C<sub>2</sub>/C<sub>2=</sub>, którego wartość pozwala szacować względną aktywność migracji lekkich węglowodorów ze źródeł wgłębnym do powierzchni terenu. Tutaj Doktorantka nie wyartykułowała gdzie występuje największa aktywność przenikania węglowodorów, chociaż zilustrowała to na wykresach kołowych. Możemy jednak z diagramów wywnioskować, iż prawie 70% próbek w jednostce przedmagurskiej cechuje przenikanie aktywne podczas gdy w jednostce magurskiej taką cechą stwierdzono w 25% próbek. Jest to ujęcie statystyczne natomiast szkoda że Autorka dysertacji nie przypisała tych trzech klas przenikania do konkretnych miejsc/stref na tle szkicu tektonicznego. Dla jednoznacznego wskazania źródeł pochodzenia gazu w strefie przypowierzchniowej Doktorantka powołuje się na wyniki pomiaru składu trwałych izotopów węgla w metanie i

ditlenku węgla (zaledwie 8 pomiarów), których już nie interpretuje, ale zamieszcza na diagramach pozwalających na ocenę przynależności do typu generacji. Bezpośrednio po tej części pojawia się podrozdział 9.4 omawiający wartości pomierzonych tęgł. W odczuciu recenzującego wartości tęgł jako istotny punkt odniesienia dla wszystkich badań powinien być przedstawiony w pierwszej części omawiania wyników badań.

Kolejne podrozdziały od 9.5 do 9.11 zawierają bardzo szczegółowe omawianie wyników badań zarówno stężeń jak i wskaźników na tle budowy strukturalno-geologicznej na przekrojach geologicznych i szkicu tektonicznym wzdłuż profili geochemicznych. Autorka dysertacji wskazuje na występowanie stref z anomalnymi wartościami, ale tutaj niedosyt wywołuje brak zdefiniowania związków przyczynowo-skutkowych. W kilku punktach pojawienie się anomalii tłumaczone jest występowaniem pionowych uskoków lub przewidywaniem węgłębnej akumulacji węglowodorów. Każdy z sześciu profili został bardzo szczegółowo przeanalizowany i każdy składnik gazowy oddzielnie prześledzony wzdłuż profilu (np. na profilu A-A' 244 punkty) na tle przekroju geologicznego pod względem anomalni i wskazaniem zbieżności pomiędzy poszczególnymi typami anomalni składników gazowych. Tutaj autorka wskazuje na charakter węgłębnych źródeł węglowodorów, bardzo zmienny nie tylko w obrębie jednego profilu, ale nawet w rejonie okna tektonicznego Mszany Dolnej. Autorka sugeruje o wszystkich trzech typach akumulacji węgłębnych gazowo-kondensatowej, kondensatowej i ropnej idąc od południa na północ. Charakter ten z wykorzystaniem wskaźnika  $C_2/C_3$  potwierdzony został po przeanalizowaniu węgłębnych objawów ropy i gazu w otworach na złożu Słopnice-Limanowa, gdzie źródła gazowe występują w skrzydle południowym fałdu Słopnic a ropno-gazowe w skrzydle północnym.

W tym przypadku dwa profile E-E' oraz Z-Z' zostały wytyczone tak aby objąć oddziaływaniem odwiertów na złożu Słopnice-Limanowa. Maksymalne zarejestrowane stężenia  $CH_4$  na tym profilu wyniosły 1372ppm, anomalie sumy alkanów przekroczyły  $20\sigma$  a anomalie alkanowe pokrywały się z anomaliami metanu i alkenów. Z kolei podwyższone wartości stężeń wodoru były obserwowane wzdłuż całego profilu E-E' poza łuską Tymbarku. Wyniki te z profilu wytyczonego dokładnie przez kolejne otwory wiertnicze złoża węglowodorów Słopnice-Limanowa zostały przedstawione na tle profilu geologiczno-złożowego. W tym profilu stwierdzono najwyższe wartości stężeń metanu i wyższych jego homologów i nieco mniejsze anomalie wodoru, jedynie we wschodniej części profilu, nad jednostką dukielską, co wydaje się dość oczywiste.

Po przeanalizowaniu sześciu profili geochemicznych Autorka stwierdza, że najwyższe anomalie (poza rejonem złożowym S-L) większości wskaźników informatywnych dla obecności węgłębnych źródeł rozpraszania węglowodorów występują w oknie tektonicznym Mszany Dolnej.

Również w tym rejonie Doktorantka wskazuje na istnienie wysokiej aktywności migracyjnej węglowodorów jak i w sąsiedztwie nieciągłości tektonicznych w całym analizowanym rejonie. Natomiast pasywną aktywność Doktorantka wiąże z występowaniem jednostki magurskiej i tym samym długą drogą migracji węglowodorów ze źródeł węgłębnych do powierzchni terenu (str. 85). Tu należałoby wyjaśnić skąd ta migracja i jakie ewentualne jej źródło.

Drugim ważnym aspektem prac badawczych były pomiary strumienia emisji  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ , które przeprowadziła Doktorantka na 20 stanowiskach ustalając iż najwyższy przyrost emisji występował na głębokości 0,4-0,6m co jest istotnym wnioskiem dla przyszłych prac. Równie ważnym osiągnięciem jest wynik porównania emisji naturalnej i emisji wymuszonej (z wykorzystaniem dodatkowego otworu) wskazujący, że emisja wymuszona daje znacznie lepsze efekty pomiarowe.

Pomierzone wartości strumienia emisji wzdłuż wybranej części profilu A-A' pozwoliły Autorce dysertacji wykazać zbieżność najwyższej emisji  $\text{CH}_4$  ze strefami anomalnymi sumy alkanów, ale tylko punktowo i w obniżeniach terenu. Zmiany wartości strumienia emisji metanu i dwutlenku węgla przedstawiono na tle budowy geologicznej okna tektonicznego Mszany Dolnej (Fig.39 i Fig. 41) co jasno pokazuje omawiane współzależności.

Doktorantka słusznie tłumaczy koincydencję ujemnych emisji  $\text{CH}_4$  z maksimami emisji  $\text{CO}_2$  jako wynik działania bakterii metanotrofowych utleniających metan do dwutlenku węgla.

Autorka recenzowanej pracy dołączyła jeszcze jeden element, ważny z ekologicznego punktu widzenia, mianowicie wykonała eksperymentalne pomiary emisji gazów uwalnianych z zadanej powierzchni terenu w wyznaczonych punktach, aby estymować całkowitą emisję gazów uwalnianych do atmosfery z jednostki powierzchni w określonych ramach czasowych.

Autorka podaje, że w ciągu roku z okna tektonicznego Mszany Dolnej mającego powierzchnię  $74\text{km}^2$  do atmosfery uwalniane jest  $10,8\text{MgCH}_4$  oraz  $0,6\text{TgCO}_2$  oraz z dolin rzecznych  $7,4\text{Mg CH}_4$ . Ponadto obliczyła, że w ostatnim stuleciu do atmosfery zostało wyemitowane 2,2mln metanu z mikrowycieków.

W rozdziale 10 Autorka dysertacji przeprowadziła dyskusję nad charakterem źródeł rozpraszania lekkich węglowodorów gazowych zarejestrowanych w strefie przypowierzchniowej. Trochę mało przekonujące jest dowodzenie o termogeniczności gazów podpowierzchniowych i ich wspólnej genezie z gazem z otworu Leśniówka-2. Nie bierze pod uwagę faktu mieszania się gazów powierzchniowych z wgłębnymi, zwłaszcza w strefach o pewnych uskokach i nieciągłościach tektonicznych.

Zbyt śmiałym głosem w dyskusji jest stwierdzenie na str. 123, „*iz biorąc pod uwagę uszczelniający charakter płaszczowiny magurskiej oraz występowanie w nadkładzie wzdłuż całej omawianej strefy, formacji eoceńskich łupków, można stwierdzić że w omawianej strefie spełnione są wszystkie kryteria potrzebne do występowania wgłębnej akumulacji węglowodorów*”. W opinii recenzującego jest to nad wyraz uproszczone podejście do działania systemu naftowego, który wymaga znacznie szerszego przeanalizowania poszczególnych elementów i procesów. Rozumiem, oczywiście, że ten aspekt rozważań niejako wykroczył poza zakres interpretacji właściwych badań i nie musiał być uwzględniany. Zwieńczeniem dyskusji jest podsumowanie –Rozdział 11- w którym Doktorantka dowodzi, iż aktywność emisji świadczy nie tylko o procesach migracji ale także może służyć do predykcji ciśnienia złożowego lub wręcz szacowania względnej głębokości zalegania horyzontów gazonośnych. Tam gdzie brak aktualnego dopływu  $\text{CH}_4$  ze źródeł wgłębnych rejestruje się ujemne wartości emisji  $\text{CH}_4$  od -5 do -1 mg/dzień z uwagi na aktywność bakterii metanotrofowych do głęb.0,8m. Ponadto wykazała, a właściwie potwierdziła, że duży wpływ

na wielkość mikrowycieków ma budowa tektoniczna a obniżenia terenu są wentylami ułatwiającymi wypływ gazu.

Bardzo śmiałym wnioskiem jest punkt e) mówiący „o istnieniu wysokiego względnego potencjału węglowodorowego w rejonie Rabki, co wskazuje na występowanie w głębi akumulacji węglowodorów”.

Pozostałe punkty wniosków nie budzą zastrzeżeń, są dobrze sformułowane i wynikają z logicznych przemyśleń nad przeprowadzonymi wynikami badań.

### **Uwagi ogólne**

Pracę oceniam wysoko i pozytywnie mimo tych wskazanych niedociągnięć, które dotyczą albo skrótów myślowych albo uproszczeń w tłumaczeniu relacji pomiędzy poszczególnymi anomaliami i ich związków z charakterem wglębnych źródeł rozpraszania czy odniesieniem do systemu naftowego.

Przy tak dużej populacji próbek przebadanych pod względem składu molekularnego należałoby przeprowadzić proporcjonalną ilość badań izotopowych tak aby były reprezentatywne dla każdego z wytyczonych profili 1-6.

### **Uwagi szczegółowe:**

W dalszych publikacjach proponuję, do rozważenia, wykorzystanie następujących spostrzeżeń związanych z tekstem rozprawy:

s. 10-... badania obejmą również..... (raczej objęły)

s. 13 – blok Szczyrzyca a nie Szczniezbyt derzyca

s.18. - ..jednostka Obidowej-Słopnic oraz jednostka grybowska wykazują generalne podobieństwo---- (jakie ?, w czym?)

s.18. – ze względu na ugruntowaną teorię Burtana (raczej Burtan bo to Pani Burtan Jadwiga)

s. 23- charakter rop w oparciu o gęstość nic nie wnosi

s.23 – obiektem zainteresowania niniejszej pracy (chyba przedmiotem)

s.25- mało przekonujące stwierdzenia

str. 30 i 31....wygenerowanych i wyekspulsowanych faz węglowodorów- - także w pozostałych akapitach rozdziału 6 styl budzi poważne zastrzeżenia

str. 32 - Karaskiewicz , 1961

str.41- przy otworowa- razem

str. 42 - w celu zweryfikowania postawionych tez badawczych- jakie to tezy ? znalazły się one dopiero w podsumowaniu

str.59- tabela 5 a nie 4 oraz 6 a nie 5

str.61- w podpisie tab.8- znad sčerpanego złoża

str.62 – powołanie na Fig 23A a nie 22

str. 63- co to znaczy „generalny rozkład stężeń?”.

Str.75- osady okna tektonicznego Mszany Dolnej- okno tektoniczne to raczej efekt wtórnego procesu

Str.77- wartości współczynnika C2/C3 różnią się w zależności od strefy występowania ??? – mało precyzyjne określenie

str. 139- poz. 45.....Gumułka, Karaskiewicz..

Str.64- poz 64. jak wyżej

Reasumując, bardzo wysoko oceniam wartość merytoryczną recenzowanej rozprawy ze względu na koncepcję badań i sposób ujęcia, a przede wszystkim interpretację i prezentację uzyskanych wyników. Rozprawa jest wartościowym opracowaniem wzbogacającym wiedzę o cenne informacje poznawcze i aplikacyjne. Zawarte w powyższej recenzji krytyczne uwagi nie umniejszają zasług Autorki związanych z ogromem pracy włożonym w wykonanie prac eksperymentalnych jak i przygotowanie przedłożonego opracowania. Stwierdzam, że rozprawa doktorska pani mgr inż. Anny Twaróg pt.: „Analiza wyników powierzchniowych badań geochemicznych w rejonie Rabki - Mszany Dolnej - Limanowej w aspekcie oceny procesów rozpraszania lekkich węglowodorów ze źródeł wglębnych”, wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Henryka Sechmana spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595) z późniejszymi zmianami w brzmieniu z dnia 15 września 2017 r. (Dz. U. 2017 r. poz. 1789.), zgodnie z Art. 175. 1. Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1669) i wnioskuję o dopuszczenie mgr Anny Twaróg do dalszego etapu przewodu doktorskiego.

Ponadto wnioskuję do Komisji o wyróżnienie Pracy.

Kraków, dnia 11 września 2019

dr hab.inż. Irena Matyasik

**Z-ca Kierownika**  
Zakładu Geologii i Geochemii

*Irena Matyasik*  
prof. dr hab. inż. Irena Matyasik