

Szczelność naftowych otworów wiertniczych w świetle powierzchniowych badań geochemicznych – studium przypadku z monokliny przedsudeckiej

Henryk Sechman¹ , Sandra Płochocka², Jan Adam Sobon¹ 

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Kraków

² Shell Polska Sp. z o.o. Oddział w Krakowie, ul. Czerwone Maki 85, 30-392 Kraków

Streszczenie: Celem pracy jest ocena integralności naftowego otworu wiertniczego na monoklinie przedsudeckiej, oparta na wynikach powierzchniowych badań geochemicznych gazów glebowych zrealizowanych metodą „gazu wolnego”. W 16 punktach rozmieszczonych wokół głowicy otworu pobrano próbki z głębokości około 1,2 m i poddano je analizie metodą chromatografii gazowej (FID/TCD) w zakresie oznaczenia: CH₄, alkanów C₂–C₅, gazowych alkenów, H₂, O₂, N₂ i CO₂. Zbiory stężeń metanu (0,9–30 ppm) i etanu (0,012–3,657 ppm) wykazują rozkłady asymetryczne, a wartości sumy alkanów C₂–C₅ powyżej 0,2 ppm określono jako anomalne. Korelacje CH₄–C₂H₆–C₃H₈ ($r \approx 0,93$ – $0,96$) wskazują na wspólne, wgłębne źródło emanacji węglowodorów. Strefy anomalne alkanów zostały zarejestrowane w bezpośrednim sąsiedztwie głowicy otworu. Analiza wskaźników geochemicznych wykazała podobieństwo składu gazu glebowego do gazu ziemnego pobranego z otworu, co potwierdza obecność jego śladowych ilości w próbkach. Maksymalne stężenia: 30 ppm CH₄ oraz 4,57 ppm sumy alkanów C₂–C₅ nie są efektem znaczącej nieszczelności otworu, aczkolwiek wskazują na potrzebę dalszego monitoringu. Przeprowadzone badania podkreślają znaczenie doboru odpowiedniej metodyki opróbowania strefy przyotworowej oraz zasadności wykonywania pełnej analizy składu cząsteczkowego dla wczesnego wykrywania nieszczelności otworów naftowych.

Słowa kluczowe: otwór naftowy, gaz glebowy, badania geochemiczne, metan, alkyany

WELL INTEGRITY OF PETROLEUM BOREHOLES ASSESSED THROUGH SURFACE GEOCHEMICAL SURVEYS: A CASE STUDY FROM THE FORE-SUDETIC MONOCLINE

Abstract: The aim of this study is to assess the integrity of an oil well located on the Fore-Sudetic Monocline based on near-surface geochemical investigations of soil gases using the “free gas” method. Soil gas samples were collected from a depth of ~1.2 m at 16 points arranged around the wellhead and analyzed by gas chromatography (FID/TCD) for CH₄, total C₂–C₅ alkanes, alkenes, H₂, O₂, N₂ and CO₂. Methane concentrations (0.9–30 ppm) and ethane concentrations (0.012–3.657 ppm) exhibit asymmetric distributions, and the values of total C₂–C₅ alkanes above 0.2 ppm were defined as anomalous. Strong correlations between CH₄–C₂H₆–C₃H₈ ($r \approx 0.93$ – 0.96) indicate a common, deep-seated source of hydrocarbon emanations. Anomalous alkane zones were recorded in the immediate vicinity of the wellhead. Geochemical ratio analysis revealed similarity between soil gas composition and the well gas, confirming the presence of trace amounts of natural gas in the samples. Maximum concentrations (30 ppm CH₄ and 4.57 ppm total C₂–C₅ alkanes) do not indicate significant leakage of the well but point to the necessity of continued monitoring. The study highlights the importance of proper sampling strategy in the near-well zone and the need for comprehensive molecular composition analysis to enable early detection of potential well integrity failures.

Keywords: petroleum well, soil gas, geochemical research, methane, alkanes

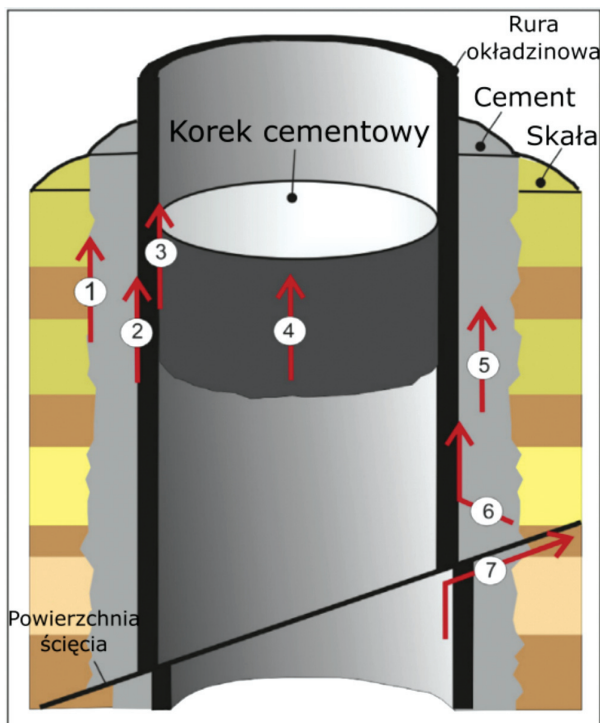
1. Wprowadzenie

Metan jest jednym z najgroźniejszych gazów dla atmosfery (Miller i in. 2013, IPCC 2021, EPA 2021). Według Międzrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (ang. IPCC) przez ostatnie 100 lat potencjał tworzenia efektu cieplarnianego spowodowanego emisją metanu jest 34 razy większy niż dwutlenku węgla. Oznacza to, że ilość ciepła zaabsorbowanego przez określoną masę metanu jest 34 razy większa niż ilość ciepła zaabsorbowana przez podobną masę dwutlenku węgla. Tak wysoka wartość tego współczynnika oznacza, że ograniczenie emisji metanu będzie miało kluczowe znaczenie dla zmniejszenia efektu cieplarnianego w najbliższym czasie (Caulton i in. 2014, Kang i in. 2019).

Światowy przemysł paliw kopalnych (produkcja i wykorzystanie gazu ziemnego, ropy i węgla) stanowi ok. 15–22% całkowitej emisji metanu (wg Schwietzke i in. 2016). Wśród znaczących źródeł metanu wymienia się nieszczelne otwory wiertnicze, zarówno te produkcyjne, jak i zlikwidowane. Od kilkunastu lat wycieki gazu ziemnego z otworów naftowych i gazowych są uznane za jedno z największych zagrożeń dla środowiska (Boothroyd i in. 2016, Lyman i in. 2017, Macuda i in. 2017, McMahon i in. 2018, Schout i in. 2019, EPA 2021, Sechman 2022). Zjawiska takie związane są z eksploatacją otworową zarówno konwencjonalnych, jak i niekonwencjonalnych złóż węglowodorów (np. Erno i Schmitz 1996, Darrah i in. 2014, Davies i in. 2014, Hammond 2016, Howarth 2019, Sechman 2022). Pomimo że stosowane obecnie techniki wiercenia są coraz lepsze, wykonanie otworu zawsze powoduje naruszenie ciągłości struktur geologicznych (Zawisza i Macuda 2006, Davies i in. 2014, Kremieniewski 2016). W konsekwencji prowadzi to do tworzenia się szczelin w strefach przyotworowych, które umożliwiają migrację gazu wzdłuż orurowania otworu ku powierzchni terenu (Yudhowijoyo i in. 2018). Davies wymienia siedem możliwych ścieżek migracji gazu ziemnego w strefie przyotworowej (Davies i in. 2014). Gaz może migrować (rys. 1): między cementem a otaczającymi go formacjami skalnymi (1); między rurami okładzinowymi a cementem (2); między korkiem cementowym a obudową (3); przez korek cementowy (4); przez mikrospeknięcia w cemencie wypełniającym przestrzeń pomiędzy rurami okładzinowymi a formacjami skalnymi (5); przez cement między obudową a formacją skalną (6); wzdłuż powierzchni ścięcia powstałego na skutek przemieszczenia się mas skalnych (7).

Ilość przeciekającego gazu jest uzależniona od wielu czynników, np. od ciśnienia gazu ziemnego w złożu oraz stopnia uszkodzenia strefy przyotworowej. Na temat przyczyn pojawiania się nieszczelności otworów pisało wielu badaczy (np. Davies i in. 2014, Kang i in. 2016, Forde i in. 2019). Relatywnie niewielkie przecieki gazu ziemnego wzdłuż kolumny rur otworu wiertniczego objawiają się w postaci podwyższonych stężeń głównie metanu w gazie glebowym. Jest to z reguły początkowy etap mogącej pojawić się w późniejszym okresie ekshalacji gazu. W przypadku stosunkowo dużej ilości przecieka-

jącego gazu na powierzchni terenu można makroskopowo zaobserwować efekty jego migracji (np. bąble gazu w kałużach). Poza tym gaz może również migrować lateralnie, nasycając przypowierzchniowe środowisko gruntowo-wodne (Sechman i in. 2013, Uliasz-Misiak i in. 2019, Płochocka 2021, Sechman 2022). W konsekwencji powoduje to pojawienie się anomalnych stężeń metanu i jego homologów nie tylko w bliskim sąsiedztwie nieszczelnego otworu. W przypadku przedostania się metanu do obiektów kubaturowych tworzy on z powietrzem mieszaninę, która w odpowiednich proporcjach może stanowić bezpośrednie zagrożenie wybuchem lub pożarem. W związku z tym niezwykle ważne jest określenie zasięgu anomalnych stężeń metanu w glebie pojawiających się w sąsiedztwie nieszczelnych otworów wiertniczych (Sechman 2022).



Rys. 1. Możliwe ścieżki migracji węglowodorów w obrębie otworu wiertniczego (Davies i in. 2014, zmodyfikowane – Płochocka 2021)

Przepisy dotyczące ochrony środowiska podczas prowadzenia robót wiertniczych w Polsce są regulowane przez *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 kwietnia 2014 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu zakładów górniczych wydobywających kopaliny otworami wiertniczymi* (Rozporządzenie... 2014). Rozporządzenie nakazuje, aby przed rozpoczęciem prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych złóż węglowodorów przeprowadzić między innymi pomiary gazowego tła w glebie.

Za minimalizowanie wpływu działalności górniczej na środowisko odpowiada kierownik ruchu zakładu otworowego. Wymagane są stałe obserwacje dotyczące zmian w tle gazowym. Pomiary pozwalają ocenić zagrożenia, ich zasięg i skalę, a wyniki nanosi się na mapy górnicze. W przypadku wycieków substancji szkodliwych, np. metanu, należy je natychmiast usuwać, a teren przywracać do stanu użyteczności (*Rozporządzenie...* 2014). Przepisy regulują również kwestie likwidacji otworu oraz późniejszego monitorowania stanu środowiska. Otwór musi być zlikwidowany w taki sposób, aby zapewnić szczelną izolację poziomów wodonośnych, roponośnych i gazonośnych. Sposób, w jaki otwór zostanie zlikwidowany, oraz użyte do tego materiały muszą być dostosowane do istniejących warunków geologicznych. Po procesie likwidacji należy zbadać tło gazowe i wyznaczyć strefę ochronną wokół otworu.

Z przedstawionych informacji wynika, że kluczowe jest przeprowadzenie badań pierwotnego tła gazowego w glebie oraz wykonanie analogicznych badań po zakończeniu wiercenia, a w przypadku likwidacji otworu wykonanie takich badań po zakończeniu prac likwidacyjnych i przeprowadzeniu rekultywacji terenu. Ustawodawca nie precyzuje jednak, jaką strefę należy objąć badaniami, jaka powinna być liczba punktów pomiarowych, a także nie wskazuje, jaką metodykę należy zastosować, aby uzyskać wiarygodne wyniki badań. O zakresie i sposobie wykonania takich badań decyduje kierownik ruchu zakładu górniczego, czyli kierownik wiertni lub kopalni gazu ziemnego/ropy naftowej.

Uwzględniając kilkudziesięcioletnie doświadczenie zespołu Katedry Surowców Energetycznych Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie (KSE AGH) w zakresie realizacji powierzchniowych badań geochemicznych, należy stwierdzić, że najlepsze efekty badania tła gazowego i badań szczelności otworów wiertniczych uzyskuje się, stosując tzw. wariant gazu wolnego. Generalnie badania te polegają na pobraniu odpowiedniej liczby próbek gazu glebowego usytuowanych w strefie badanego otworu, wykonaniu szczegółowej analizy ich składu cząsteczkowego, a następnie interpretacji uzyskanych wyników badań.

Celem publikacji jest scharakteryzowanie problematyki dotyczącej integralności naftowych otworów wiertniczych oraz przedstawienie przykładowych wyników badań zrealizowanych przez Zespół KSE AGH w zakresie oceny szczelności otworu zlokalizowanego na monoklinie przedsudeckiej.

2. Charakterystyka przyczyn niekontrolowanej migracji gazu ziemnego w strefach otworów wiertniczych

Migracja węglowodorów w przestrzeniach pomiędzyrurowych i pozarurowych w otworach wiertniczych oraz emisja metanu do atmosfery jest w dzisiejszych czasach coraz bardziej poważnym problemem. Ekshalacje gazu objawiają się na dwa sposoby. Gaz może bezpośrednio wypływać z przestrzeni międzyrurowych lub objawiać się

w postaci podwyższonych stężeń metanu w powietrzu glebowym w sąsiedztwie otworu (np. Herman 2008, Kremieniewski 2016). Węglowodory migrują pionowo ku powierzchni w wyniku procesów adwekcyjnych lub dyfuzyjnych. Część wyciekających lekkich węglowodorów może zostać utleniona wskutek procesów mikrobialnych zachodzących w glebie (np. Shennan 2006). Przyczyny wycieków węglowodorów z otworów wiertniczych i emisji metanu do atmosfery dzielą się na geologiczne i techniczno-technologiczne. Zazwyczaj nie da się jednoznacznie określić jednej głównej przyczyny migracji gazu ziemnego występującej w strefach otworów wiertniczych. Jest to bowiem wynik połączenia wielu czynników geologicznych i techniczno-technologicznych (Davies i in. 2014, Kremieniewski 2016, Yudhowijoyo i in. 2018).

Jednym z najważniejszych czynników decydujących o migracji gazu z otworów wiertniczych jest budowa geologiczna rozpatrywanego regionu. W tym zakresie dużą rolę odgrywają właściwości fizykochemiczne przewiercanych skał oraz ich cechy petrofizyczne, takie jak: porowatość, przepuszczalność, kawernistość i szczelinowatość. Inne czynniki geologiczne to między innymi: ciśnienie górotworu, rozkład gradientów ciśnień złożowych, porowych i szczelinowania, występowanie warstw przepuszczalnych i ich miąższość, rodzaj płynów złożowych, temperatura, warunki hydrogeologiczne rozpatrywanego obszaru, zaburzenia tektoniczne (Herman 2008, Kołodziejak 2010, Kremieniewski 2016).

W przypadku czynników techniczno-technologicznych do określenia uszkodzeń w otworze wiertniczym używane są dwa terminy: awaria integralności odwiertu (ang. *well integrity failure*) oraz uszkodzenie ścian odwiertu (ang. *well barrier failure*). Mogą one wystąpić podczas wiercenia, eksploatacji lub po zlikwidowaniu otworu wiertniczego. Termin „uszkodzenie bariery odwiertu” jest stosowany, kiedy awarii ulega jeden z elementów otworu, np. rura okładzinowa, lecz nie powoduje to wykrywalnego w środowisku wycieku gazu. Termin „awaria integralności odwiertu” jest używany w przypadku, gdy zawodzą wszystkie bariery cementowe i okładzinowe, tworząc węglowodorem ścieżkę migracji do otaczającego środowiska, między innymi do atmosfery (Davies i in. 2014, Płochocka 2021).

Istnieje wiele przyczyn utraty integralności odwiertu. W większości przypadków jest to nieprawidłowo przeprowadzony proces cementowania i rurowania otworu (Kremieniewski 2016). Kolumny okładzinowe są zazwyczaj nieszczelne w miejscu połączeń gwintowych lub w wyniku korozji kwasowej. Kolejnym czynnikiem jest kurczenie się cementu, przez co tworzą się w nim pęknięcia i kanały. Inną przyczyną jest słabe wiązanie cementu między ścianą odwiertu a kolumną okładzinową (Kremieniewski 2016, Boothroyd i in. 2016).

Wycieki węglowodorów przez nieszczelności otworów wiertniczych mogą być katastrofalne w skutkach, o czym świadczą eksplozje gazu ziemnego. Mogą być również tak niskie, że nie da się ich wykryć. Źródłami migrujących płynów złożowych mogą być

akumulacje węglowodorów, nieprodukcyjne formacje przepuszczalne, pokłady węgla oraz biogenne lub termogeniczne gazy z płytkich formacji skalnych. Awaryjne mogą wystąpić w każdym rodzaju naftowych otworów wiertniczych, niezależnie, czy jest on aktualnie wiercony, czy są już nim wydobywane węglowodory, czy też został on zlikwidowany (Davies i in. 2014).

3. Metodyka badań

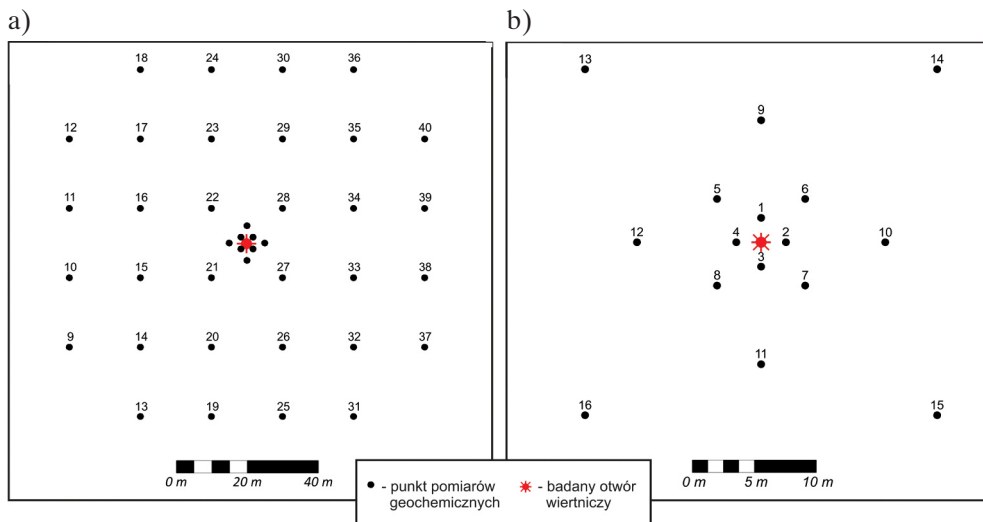
3.1. Badania terenowe – pobór próbek gazu glebowego

W badaniach szczelności naftowych otworów wiertniczych najlepsze efekty uzyskujemy, stosując badania składu gazów glebowych z wykorzystaniem metody gazu wolnego (Sechman i in. 2013, Sechman 2022). W strefach zlikwidowanych i czynnych otworów wiertniczych korzystnym rozwiązaniem jest takie rozmieszczenie punktów pomiarowych, aby szczegółowo zbadać strefę przyotworową, a także objąć badaniami obszar w promieniu do kilkudziesięciu metrów od otworu (Sechman 2022). Zaleca się, aby badania wykonywać, stosując tzw. optymalne rozmieszczenie punktów pomiarowych przedstawione na rysunku 2a, szczególnie w przypadku lokalizacji otworów w obszarach o skomplikowanej budowie geologicznej (np. Karpaty zewnętrzne). Takie rozmieszczenie punktów zapewnia szczegółowe zbadanie zarówno strefy przyotworowej, jak i terenu przyległego w promieniu ok. 60 m od otworu (Sechman 2022). Jednak w wyjątkowych przypadkach liczba punktów pomiarowych może być mniejsza. Według autorów niniejszej publikacji minimalna liczba punktów pomiarowych wynosząca 16 gwarantuje uzyskanie wiarygodnych informacji w zakresie określenia tzw. tła gazowego. Dotyczy to głównie badanych otworów wiertniczych zlokalizowanych na obszarach platformowych. Zaleca się, aby punkty te były rozmieszczone promieniście wokół otworu – najlepiej tak jak na przedstawionym schemacie (rys. 2b).

W strefie badanego otworu – opisywanego w ramach niniejszej publikacji – zastosowano wariant z minimalnym rozmieszczeniem punktów pomiarowych (rys. 2b). Wynika to z faktu, że badany otwór znajduje się w zachodniej części Polski, na obszarze monokliny przedsudeckiej, charakteryzującej się obecnością utworów permu i triasu zapadających pod małym kątem ku NE, stanowiących platformową pokrywę utworów karbońskiego podłoża (Żelaźniewicz i Aleksandrowski 2008).

Próbki gazu glebowego pobrano za pomocą specjalnego zestawu i metodyki opracowanej przez pracowników KSE AGH (Dzieniewicz i Sechman 2002, Sechman 2022). Opatentowana metodologia polega na pobraniu gazu glebowego za pomocą specjalnej sondy geochemicznej i gazoszczelnej strzykawki. Próbki pobierano do specjalnych szklanych pojemników, które uprzednio były napełnione nasyconym roztworem czystego chemicznie chlorku sodu. W świetle badań eksperymentalnych i danych literaturo-

wych zastosowana głębokość poboru próbek wynosząca około 1,2 m jest najbardziej optymalna, ponieważ ogranicza lub eliminuje wpływ czynników zewnętrznych (Dzieniewicz i in. 1985, Sechman 2006).



Rys. 2. Sposoby rozmieszczania geochemicznych punktów pomiarowych wokół badanego otworu:

a) optymalna liczba punktów; b) najmniejsza dopuszczalna liczba punktów

3.2. Badania laboratoryjne – analizy składu cząsteczkowego próbek gazu glebowego

Próbki gazu glebowego analizowano pod kątem obecności metanu i lekkich alkanów (etanu, propanu, i-butanu, n-butanu, neopentanu, i-pentanu, n-pentanu), alkanów gazowych (etylenu, propylenu, 1-butenu), wodoru, tlenu, azotu i dwutlenku węgla. Analizy przeprowadzono metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem detekcji płomieniowo-jonizacyjnej (FID) i cieplno-przewodnościowej (TCD).

Oznaczeń węglowodorów dokonano na aparacie GC 8160 firmy Fisons Instruments z dokładnością do 0,01 ppm, stosując następujące parametry pracy:

- kolumna metalowa o długości 1,3 m wypełniona aktywowanym tlenkiem aluminium (mesh 100/120),
- przepływ gazu nośnego – hel (60 ml/min),
- przepływy gazów roboczych: wodór (26 ml/min), powietrze (300 ml/min),
- programowana temperatura termostatu: 80°C – 3 min, narost: 80°C do 200°C (20°/min), 200°C – 3 min,
- temperatura detektora FID – 270°C,
- temperatura komory iniekcyjnej – 100°C,
- objętość analizowanej próbki – 2 ml.

Do oznaczenia helu, wodoru, tlenu, azotu i dwutlenku węgla wykorzystano aparat firmy Carlo Erba Instruments, stosując następujące parametry pracy:

- kolumna metalowa o długości 2,5 m wypełniona sitami molekularnymi 5A (dla helu i wodoru) i porowatym polimerem (dla dwutlenku węgla),
- przepływ gazu nośnego – argon (30 ml/min),
- temperatura termostatu – 65°C – stała,
- temperatura detektora TCD (baza – 60°C, włókna – 180°C),
- objętość analizowanej próbki – 2 ml (przy użyciu dziesięciodrożnego, automatycznego zaworu dozującego firmy VALCO).

Dozowanie prób zostało przeprowadzone ręcznie za pomocą gazoszczelnej strzykawki, przy czym przed każdą serią i po każdej serii prób (10–15) wykonane zostały nastrzyki mieszanek wzorcowych w celu kalibracji oraz ewentualnej rekalkibracji analizatora.

Próg oznaczalności detektora FID dla węglowodorów wynosi średnio 0,01 ppm. Próg oznaczalności detektora TCD: dla helu – 10 ppm, dla wodoru – 10 ppm, dla tlenu, azotu i dwutlenku węgla – 0,01% obj.

4. Wyniki badań i ich analiza

4.1. Charakterystyka statystyczna zbiorów pomierzonych stężeń

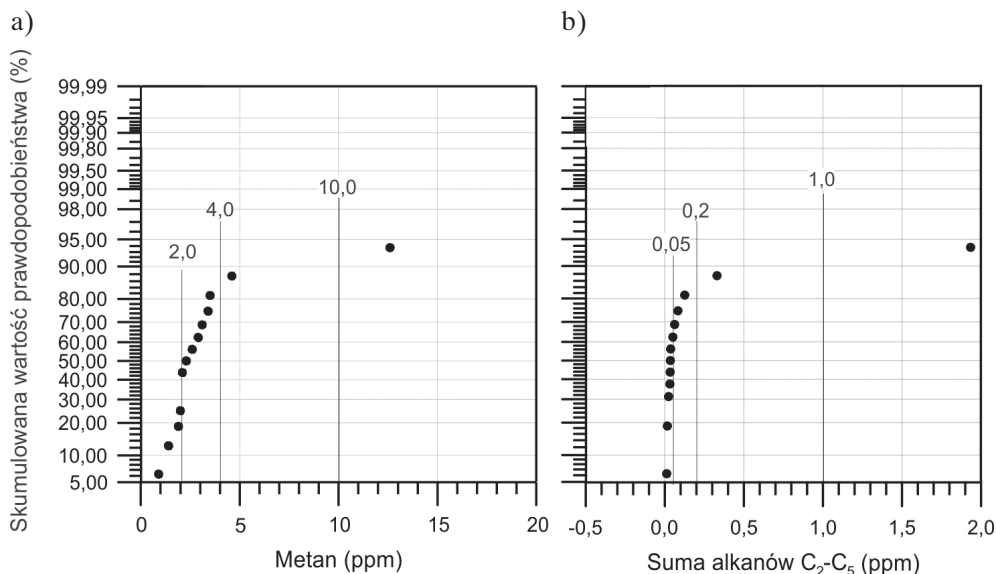
Spośród składników węglowodorowych oznaczonych w próbkach gazu glebowego dominuje metan, który został zarejestrowany w każdej z badanych próbek (tab. 1). Zbiór ten charakteryzuje się wartością średnią prawie dwukrotnie wyższą od mediany (tab. 2), co wskazuje na obecność wartości anomalnych. Potwierdza to skonstruowany wykres prawdopodobieństwa dla metanu (rys. 3a), na którym wartości stężenia powyżej 4 ppm należy uznać za anomalne. Nie są to oczywiście stężenia wysokie, a użycie terminu „anomalne” ma podkreślić ich wyraźnie odstający charakter w relacji do pozostałych wartości.

W każdej próbce gazu glebowego stwierdzono również obecność etanu powyżej progu oznaczalności detektora FID. Stężenia etanu wahają się w zakresie dwóch rzędów wielkości (tab. 1). Podobnie jak w przypadku metanu, zbiór wartości stężenia etanu charakteryzuje się wyraźnie wyższą średnią od mediany, a także relatywnie wysoką wartością odchylenia standardowego (tab. 2). Wskazuje to również na obecność wartości anomalnych. Stężenia pozostałych składników alkanowych (propan, i-butan i n-butan) powyżej progu oznaczalności detektora FID zarejestrowano odpowiednio w ponad 56%, prawie 19% i 25% pobranych próbek (tab. 1 i 2). W strefie badanego otworu nie stwierdzono obecności pentanów, a spośród składników alkenowych oznaczono śladową zawartość propylenu tylko w jednej próbce (tab. 1).

Tabela 1
Skład cząsteczkowy próbek gazu glebowego pobranych w strefie badanego otworu

Nr próbki	CH ₄ [ppm]	C ₂ H ₆ [ppm]	C ₃ H ₈ [ppm]	iC ₄ H ₁₀ [ppm]	nC ₄ H ₁₀ [ppm]	meoC ₅ H ₁₂ [ppm]	iC ₅ H ₁₂ [ppm]	nC ₅ H ₁₂ [ppm]	C ₂ H ₄ [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	1-C ₄ H ₈ [ppm]	He [% obj.]	H ₂ [% obj.]	O ₂ [% obj.]	N ₂ [% obj.]	CO ₂ [% obj.]
1	30,0	3,66	0,73	0,07	0,11	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	17,6	77,0	1,82
2	3,4	0,25	0,05	0,01	0,02	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	0,04	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	18,2	77,3	1,50
3	12,6	1,52	0,32	0,03	0,06	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	18,2	77,5	1,42
4	2,3	0,03	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	18,2	77,5	1,42
5	2,1	0,02	0,01	p.g.o.	0,01	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	18,1	77,7	1,55
6	4,6	0,11	0,01	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	0,004	17,9	77,8	1,48
7	3,1	0,04	0,01	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	18,1	77,7	1,55
8	0,9	0,02	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	0,027	18,1	78,9	0,54
9	1,4	0,02	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	0,002	17,8	78,1	1,68
10	2,1	0,02	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	17,2	78,2	2,60
11	2,1	0,02	0,01	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	0,005	19,4	77,9	0,61
12	3,5	0,07	0,02	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	18,3	77,6	1,85
13	1,9	0,02	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	0,050	18,0	78,2	1,12
14	2,6	0,03	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	16,7	78,2	2,88
15	2,0	0,01	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	0,007	18,1	77,9	1,54
16	2,9	0,05	0,01	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	0,010	19,6	77,3	0,41

p.g.o. – poniżej granicy oznaczalności



Rys. 3. Wykresy prawdopodobieństwa dla zbioru stężeń metanu (a) i sumy alkanów C_2-C_5 (b)

Tabela 2

Podstawowe parametry statystyczne składników alkanowych pomierzonych w próbkach gazu glebowego

Parametr statystyczny	Jednostka	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	Suma alkanów C ₂ -C ₅
Wartość minimalna	[ppm]	0,9	0,012	<i>p.g.o.</i>	<i>p.g.o.</i>	<i>p.g.o.</i>	0,012
Wartość maksymalna	[ppm]	30,0	3,657	0,733	0,065	0,111	4,566
Średnia	[ppm]	4,8	0,369	0,073	0,006	0,013	0,461
Mediana	[ppm]	2,5	0,034	0,009	0	0	0,036
Odch. standardowe	[ppm]	7,2	0,953	0,193	0,017	0,031	1,192
Udział proc. próbek*	[%]	100,0	100,0	56,3	18,8	25,0	100,0

* – udział procentowy próbek z wartością stężenia powyżej progu oznaczalności detektora FID, *p.g.o.* – poniżej granicy oznaczalności

Metan może mieć pochodzenie poligenetyczne, dlatego w interpretacji wyników powierzchniowych badań geochemicznych jako wiodący wykorzystuje się wskaźnik sumy alkanów C₂-C₅. Wynika to z faktu, że alkanany cięższe od metanu mają pochodzenie wgłębne i nie generują się w znaczących ilościach w procesach mikrobialnych (Tedesco 1995, Jones i in. 2000, Sechman 2012). Zatem podwyższona koncentracja

sumy alkanów C_2-C_5 w gazie glebowym może wskazywać na ich mikroprzeziąkanie i migrację z głębi lub z nieuszczelnego otworu. Parametry statystyczne charakteryzujące zbiór wartości stężenia sumy alkanów C_2-C_5 wskazują na obecność wartości anomalnych w jego obrębie (tab. 2), co znajduje potwierdzenie w skonstruowanym wykresie prawdopodobieństwa (rys. 3b). Stężenie sumy alkanów C_2-C_5 przekraczające 0,2 ppm można uznać za anomalne.

Spośród składników niewęglowodorowych uwagę zwracają podobne wartości średniej i mediany dla zbioru stężenia dwutlenku węgla oraz identyczne w przypadku zbioru stężenia tlenu i azotu (tab. 3). Oznacza to, że zbiory te cechują się rozkładem zbliżonym do normalnego, a w ich obrębie nie występują wartości odstające, które można uznać za anomalne.

Tabela 3

Podstawowe parametry statystyczne zbiorów stężeń dwutlenku węgla, wodoru, tlenu i azotu pomierzonych w próbkach gazu glebowego

Parametr statystyczny	CO ₂ [% obj.]	H ₂ [% obj.]	O ₂ [% obj.]	N ₂ [% obj.]
Wartość minimalna	0,41	<i>p.g.o.</i>	16,7	77,0
Wartość maksymalna	2,88	0,0497	19,6	78,9
Średnia	1,50	0,0066	18,1	77,8
Mediana	1,52	0	18,1	77,8
Odch. standardowe	0,66	0,0135	0,7	0,5
Udział proc. próbek*	100,0	43,8	100,0	100,0
* – udział procentowy próbek z wartością stężenia powyżej progu oznaczalności detektora FID, <i>p.g.o.</i> – poniżej granicy oznaczalności				

4.2. Ocena relacji i zależności pomiędzy analizowanymi zbiorami stężeń

Szczegółowy skład cząsteczkowy próbek gazu glebowego pobranych w strefie badanego otworu pozwala na zbadanie relacji i zależności pomiędzy uzyskanymi zbiorami stężeń. Analiza taka umożliwi wstępną ocenę genetyczną zarejestrowanych stężeń metanu, a także interpretację w zakresie określenia procesów biochemicznych zachodzących w strefie badanego otworu, które mogą być związane z obecnością podwyższonych stężeń węglowodorów i innych składników.

W przypadku badanego otworu bardzo wysokie wartości współczynnika korelacji liniowej (r) występują tylko pomiędzy wskaźnikami węglowodorowymi (tab. 4, rys. 4a, b). Należy zaznaczyć, że metan koreluje się bardzo dobrze z etanem i propanem. Wyższe od metanu alkany rejestrowane w strefie przypowierzchniowej mają głównie pochodzenie

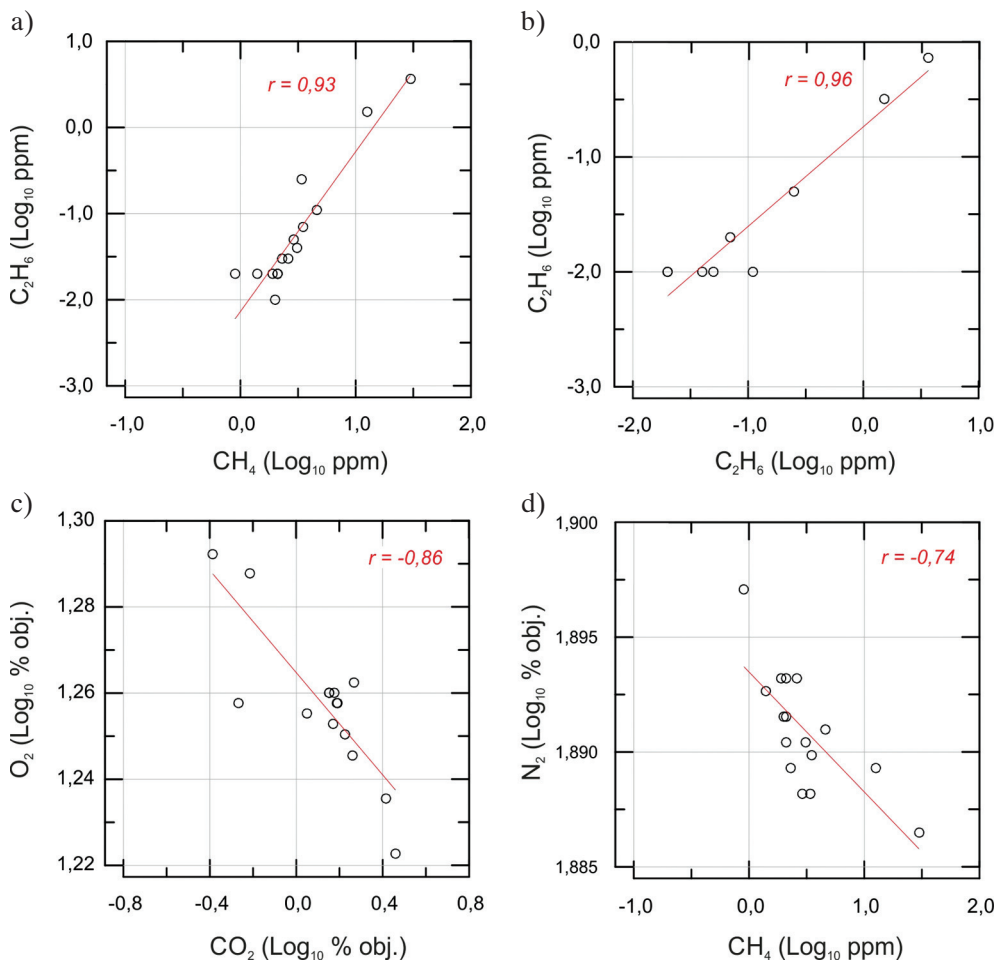
wgłębne (np. Tedesco 1995, Saunders i in. 1999, Sechman 2012), co oznacza wgłębne pochodzenie metanu. Z kolei bardzo wysoka wartość współczynnika korelacji pomiędzy etanem a propanem wskazuje na to, że alkany wyższe od metanu zarejestrowane w strefie przypowierzchniowej pochodzą generalnie z jednego pod względem charakteru źródła rozpraszania. Tego typu relacje wykorzystywano w interpretacji wyników badań geochemicznych wykonanych w wielu obszarach ropogazonośnych (Jones i Drozd 1983, Jones i in. 2000, Harbert i in. 2006, Sechman 2012, Sechman i in. 2016, 2025, Twarog i in. 2024).

Tabela 4

Współczynniki korelacji liniowej Pearsona pomiędzy zlogarytmowanymi wartościami zbiorów analizowanych stężeń

	Log(CH ₄)	Log(C ₂ H ₆)	Log(C ₃ H ₈)	Log(H ₂)	Log(O ₂)	Log(N ₂)	Log(CO ₂)
Log(CH ₄)	1						
Log(C ₂ H ₆)	0,93	1					
Log(C ₃ H ₈)	0,93	0,96	1				
Log(H ₂)	-0,30	-0,19	brak	1			
Log(O ₂)	-0,09	-0,06	-0,48	0,01	1		
Log(N ₂)	-0,74	-0,66	-0,71	0,40	-0,30	1	
Log(CO ₂)	0,26	0,15	0,40	-0,41	-0,83	-0,09	1

Zbiory stężenia tlenu i dwutlenku węgla posiadają przeciwną korelację wyrażoną wartością współczynnika korelacji liniowej równą -0,83 (tab. 4, rys. 4c). Oznacza to, że tlen jest zużywany, a dwutlenek węgla wytwarzany w procesie oddychania glebowego. Tlen jest niezbędny dla korzeni roślin i organizmów glebowych, natomiast CO₂ jest wytwarzany w procesie ich metabolizmu (oddychania) (Waleńczak 1987). Względne stężenia O₂ i CO₂ są odwrotnie proporcjonalne – w glebach słabo napowietrzonych występuje niższy poziom tlenu, a wyższy poziom dwutlenku węgla (Le Mer i Roger 2001, Shahzad i in. 2019). Takie relacje pomiędzy tlenem a dwutlenkiem węgla mogą również wskazywać na procesy mikrobialnego utleniania materii organicznej i/lub węglowodorów migrujących z głębi do powierzchni terenu (Le Mer i Roger 2001, Shennan 2006). Jednak obecność tego ostatniego procesu byłaby potwierdzona odwrotną zależnością pomiędzy metanem a dwutlenkiem węgla, a wyniki naszych badań nie wykazały takich relacji (tab. 4). Niewielki stopień utleniania metanu i wyższych alkanów potwierdza również odwrotna zależność pomiędzy azotem a metanem i wyższymi alkanami. Wykazano bowiem, że azot glebowy wpływa na wielkość stężenia metanu przez potencjalne hamowanie jego bakteryjnego utleniania (Bodelier i Laanbroek 2004).



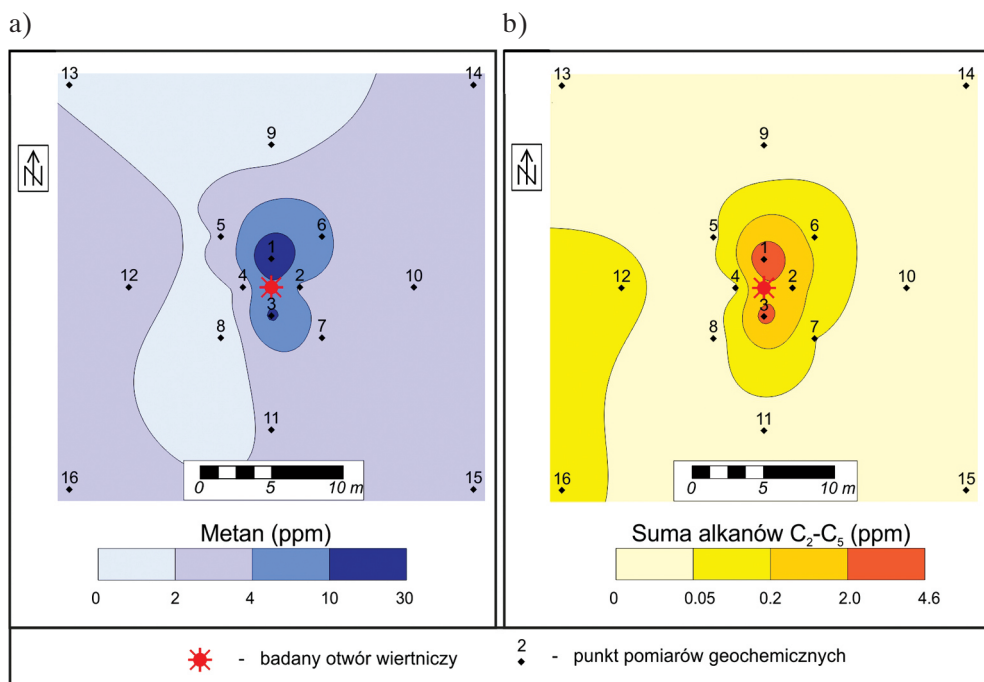
Rys. 4. Wykresy korelacyjne dla zlogarytmowanych zbiorów stężeń:
a) metan – etan; b) etan – propan; c) dwutlenek węgla – tlen; d) metan – azot

4.3. Charakterystyka powierzchniowych rozkładów stężeń metanu i wyższych alkanów w strefie badanego otworu

Stężenia metanu i sumy alkanów $\text{C}_2\text{--C}_5$ pomierzone w próbkach gazu glebowego pobranych wokół otworu O-1 przedstawiono graficznie w formie rozkładów powierzchniowych (rys. 5a, b). Cięcia warstwowe przyjęto na podstawie skonstruowanych rozkładów prawdopodobieństwa (rys. 3a, b). W celu uzyskania map rozkładów stężeń wykonano interpolację danych metodą kriginu z wykorzystaniem programu Surfer.

Prezentowane rozkłady stężeń metanu i sumy alkanów $\text{C}_2\text{--C}_5$ są podobne pod względem zasięgu wartości anomalnych (rys. 5a, b). Występują one w próbkach pobranych w bezpośrednim sąsiedztwie głowicy badanego otworu. Relatywnie znaczący

udział cięższych składników alkanowych w stosunku do metanu we wspomnianych próbkach wynika z łatwej i szybkiej migracji węglowodorów do powierzchni. Aktywną migrację alkanów potwierdza znikomy udział składników alkenowych (Saunders i in. 1999, Jones i in. 2000, Harbert i in. 2006, Sechman 2012, Sechman i in. 2015, 2016, Twaróg i in. 2024).

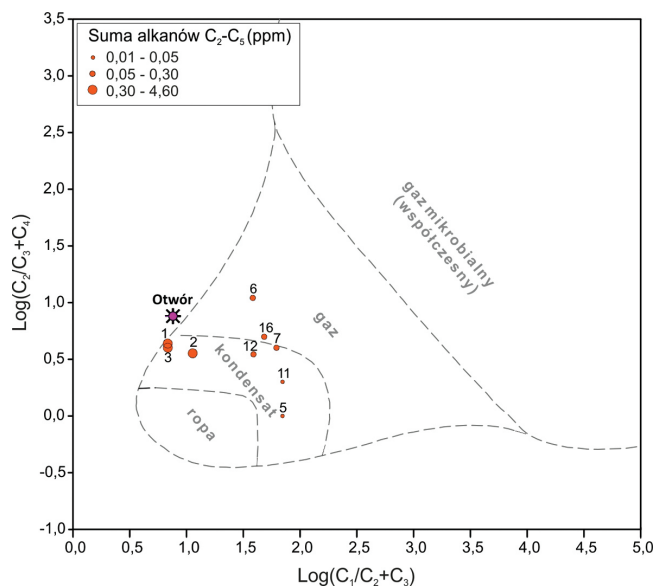


Rys. 5. Rozkłady powierzchniowe pomierzonych stężeń metanu (a) i sumy alkanów C₂-C₅ (b)

Współwystępowanie anomalii metanowych i sumy wyższych alkanów na mapach potwierdza głębne pochodzenie metanu (Jones i Drozd 1983, Jones i in. 2000, Sechman 2012). Należy jednak zaznaczyć, że poziom zarejestrowanych stężeń metanu jest stosunkowo niski (tab. 1 i 2) i nie świadczy o nieszczelności badanego otworu. Obecność wspomnianych anomalii węglowodorowych w sąsiedztwie otworu jest konsekwencją naruszenia ciągłości warstw geologicznych. Śladowe ilości węglowodorów mogą przemieszczać się, wykorzystując spękania i mikrospękania powstałe wzdłuż trajektorii otworu (rys. 1), opisane szczegółowo w literaturze (Davies i in. 2014).

Ocena genetyczna zarejestrowanych stężeń metanu opiera się zwykle na wynikach badań izotopowych. Są to badania pozwalające na stwierdzenie, czy w próbkach gazu głębokiego jest obecny metan pochodzący z otworu. Jednak w opisywanym przypadku relatywnie niski poziom zarejestrowanych stężeń tego gazu – maksymalnie osiągający wartość 30 ppm (tab. 1) powoduje, że błąd oznaczenia składu izotopowego mógłby być

dość znaczny. Zatem identyfikacja genetyczna metanu w próbkach gazu glebowego byłaby niejednoznaczna. W związku z tym posłużono się analizą oceny relacji pomiędzy wartościami współczynników węglowodorowych przy wykorzystaniu tzw. wykresu Jonesa (Jones i in. 2000, Sechman i in. 2012). Wykres przedstawia zależność między zlogarytmowanymi wartościami współczynników $C_1/(C_2 + C_3)$ oraz $C_2/(C_3 + C_4)$, obliczonymi na podstawie zmierzonych stężeń składników alkanowych (rys. 6). Interpretując położenie punktów na wykresie, można oszacować, z jakiego typu akumulacji – gazu, ropy lub kondensatu – pochodzą śladowe stężenia alkanów zarejestrowane w próbkach gazu glebowego. Umieszczenie na tym samym wykresie punktu wyznaczonego na podstawie składu cząsteczkowego gazu z otworu (tab. 5) pozwala, przez analizę wzajemnego położenia punktów, ocenić, czy składniki zarejestrowane w gazie glebowym pochodzą z tego otworu.



Rys. 6. Wykres Jonesa dla próbek gazu glebowego oraz punktu reprezentującego skład cząsteczkowy gazu ziemnego pochodzącego z badanego otworu

Wyniki badań wykazały, że punkty 1, 2, 3 o najwyższych stężeniach składników alkanowych (tab. 1) położone są na wykresie Jonesa (rys. 6) w sąsiedztwie punktu reprezentującego skład cząsteczkowy gazu pochodzącego z badanego otworu (tab. 5). Wartości współczynnika $C_1/(C_2 + C_3)$ dla punktów pomiarowych 1, 2 i 3 są bardzo podobne do wartości tego współczynnika obliczonego na podstawie stężeń węglowodorów pomierzone w próbce gazu ziemnego pochodzącego z otworu (tab. 5). Z kolei nieco niższe wartości współczynnika $C_2/(C_3 + C_4)$ dla punktów reprezentujących anomalne stężenia alkanów w gazie glebowym w relacji do tego współczynnika obliczonego

dla gazu z otworu może być konsekwencją procesu aktywniejszego uwalniania się z gleby pewnej części lżejszego etanu w porównaniu z wyższymi alkanami (propan, i-butan i n-butan). Zatem można stwierdzić, że w punktach 1, 2 i 3 (tab. 1, rys. 6) zarejestrowano obecność gazu ziemnego pochodzącego z badanego otworu wiertniczego. Pozostałe punkty na wykresie zależności współczynników węglowodorowych (rys. 6) wskazują na naturalne mikroprzenikanie składników węglowodorowych z akumulacji wglębnej przez nadkład skalny do powierzchni terenu.

Tabela 5

Skład cząsteczkowy próbki gazu ziemnego pobranego z badanego otworu O-1

Składnik	Stężenie [% obj.]
CH ₄	49,8
C ₂ H ₆	6,02
C ₃ H ₈	0,54
<i>i</i> C ₄ H ₁₀	0,22
<i>n</i> C ₄ H ₁₀	0,32
<i>neo</i> C ₅ H ₁₂	0,003
<i>i</i> C ₅ H ₁₂	0,163
<i>n</i> C ₅ H ₁₂	0,124
C ₂ H ₄	0,0550
C ₃ H ₆	0,0003
1-C ₄ H ₈	0,0001
He	0,09
H ₂	3,06
O ₂	0,7
N ₂	37,6
CO ₂	1,29

5. Podsumowanie i wnioski

W artykule przedstawiono zagadnienia dotyczące problematyki związanej ze szczelnością naftowych otworów wiertniczych. Szczegółowo przeanalizowano wyniki powierzchniowych badań geochemicznych uzyskane w strefie jednego z otworów naftowych położonego na obszarze monokliny przedsudeckiej.

Wykazano, że zastosowanie w badaniach terenowych metody „gazu wolnego” z wykorzystaniem opatentowanego zestawu pomiarowego oraz szczegółowa analiza składu cząsteczkowego pobranych próbek gazu glebowego umożliwia uzyskanie wyników pozwalających na skuteczną ocenę szczelności otworu już na etapie pojawienia się śladowych ilości gazu ziemnego w strefie przyotworowej.

Liczba punktów pomiarowych i sposób ich rozmieszczenia mają duże znaczenie dla wiarygodnej oceny szczelności naftowych otworów wiertniczych. W tym zakresie autorzy preferują rozmieszczenie 40 punktów pomiarowych – dotyczy to szczególnie obszarów o skomplikowanej budowie geologicznej. W przypadku otworów zlokalizowanych w obszarach platformowych zastosowanie 16 punktów pomiarowych rozmieszczonych w promieniu około 20 m zapewnia uzyskanie wiarygodnych wyników, co potwierdziły wyniki badań zaprezentowane w niniejszej publikacji.

Maksymalne wartości stężenia metanu i sumy alkanów C_2-C_5 zanotowane w strefie badanego otworu wynoszące odpowiednio: 30 ppm i 4,57 ppm nie wskazują na ewidentną nieszczelność badanego otworu, aczkolwiek w jego sąsiedztwie występują procesy aktywnego mikroprzenikania gazu ziemnego spowodowane najprawdopodobniej mikrospękaniem strefy przyotworowej. Bardzo wysoka korelacja metanu z wyższymi alkanami wskazuje na jego głębokie pochodzenie, a śladowe ilości alkenów potwierdzają aktywny proces mikroprzenikania alkanów do powierzchni terenu.

Analiza wykresu krzyżowego dla współczynników $C_1/(C_2 + C_3)$ vs. $C_2/(C_3 + C_4)$ obliczonych w oparciu o stężenia pomierzone w próbkach gazu glebowego i próbki gazu ziemnego pobranego z otworu pozwoliła na wstępną ocenę genetyczną zarejestrowanych stężeń metanu w próbkach gazu glebowego. Zidentyfikowano w nich obecność gazu ziemnego z otworu. Tego typu analiza jest szczególnie istotna w przypadku niskich stężeń metanu (rzędu ppm), gdy wyniki ewentualnych badań izotopowych mogą być obciążone relatywnie dość dużym błędem.

Uzyskane wyniki badań mają szczególne znaczenie dla ukierunkowania dalszych działań badawczych i technicznych podejmowanych przez operatora. W czasie prowadzenia pomiarów nie stwierdzono przesłanek świadczących o istotnej nieszczelności badanego otworu wiertniczego. Jednak wykryta śladowa obecność gazu ziemnego pochodzącego z otworu w kilku próbkach gazu glebowego w bezpośrednim jego sąsiedztwie wskazuje na symptomy mogącej się pojawić w przyszłości utraty integralności badanego otworu. Zatem zaleca się dalszy monitoring geochemiczny otworu w celu wczesnego wykrycia ewentualnych nieszczelności.

Badania zostały sfinansowane z funduszu statutowego (grant nr 16.16.140.315) Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Literatura

- Bodelier P.L.E., Laanbroek H.J., 2004, *Nitrogen as a regulatory factor of methane oxidation in soils and sediments*, FEMS Microbiology Ecology, vol. 47, s. 265–277.
- Boothroyd I.M., Almond S., Qassim S.M., Worrall F., Davies R.J., 2016, *Fugitive emissions of methane from abandoned, decommissioned oil and gas wells*, Science of the Total Environment, vol. 547, s. 461–469.
- Caulton D.R., Shepson P.B., Santoro R.L., Sparks J.P., Howarth R.W., Ingraffea A.R., Cambaliza M.O.L., Sweeney C., Karion A., Davis K.J., 2014, *Experimental investigation of wellbore integrity and CO₂-brine flow along the casing-cement microannulus*, Proceedings of the National Academy of Sciences, art. 201316546.
- Darrah T.H., Vengosh A., Jackson R.B., Warner N.R., Poreda R.J., 2014, *Noble gases identify the mechanisms of fugitive gas contamination in drinking-water wells overlying the Marcellus and Barnett Shales*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 111, s. 14076–14081.
- Davies R.J., Almond S., Ward R.S., Jackson R.B., Adams C., Worrall F., Herringshaw L.G., Gluyas J.G., Whitehead M.A., 2014, *Oil and gas wells and their integrity: implications for shale and unconventional resource exploitation*, Marine and Petroleum Geology, vol. 56, s. 239–254.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 kwietnia 2014 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu zakładów górniczych wydobywających kopaliny otworami wiertniczymi, Dz.U. 2014 poz. 812.
- Dzieniewicz M., Kuśmierk J., Rusta T., 1985, *Optimization of soil-gas field collection techniques based on experimental studies*, Association Petroleum Geochemical Explorationists Bulletin, vol. 1, s. 43–56.
- Dzieniewicz M., Sechman H., 2002, *Zestaw do ręcznego pobierania próbek gazowych z warstw przypowierzchniowych*, Patent RP nr PL 184080, WUP, 08/2002.
- EPA, 2021, U.S. Environmental Protection Agency. *Climate Change Indicators: Atmospheric Concentrations of Greenhouse Gases*. <https://www.epa.gov/climate-indicators/climate-change-indicators-atmospheric-concentrations-greenhouse-gases> [dostęp: 4.02.2025].
- Erno B., Schmitz R., 1996, *Measurements of soil gas migration around oil and gas wells in the Lloydminster area*, The Journal of Canadian Petroleum Technology, vol. 35, s. 37–46. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201408077>.
- Forde O.N., Mayer K.U., Hunkeler D., 2019, *Identification, spatial extent and distribution of fugitive gas migration on the well pad scale*, Science of the Total Environment, vol. 652, s. 356–366.
- Hammond P.A., 2016, *The relationship between methane migration and shale-gas well operations near Dimock. Pennsylvania, USA*. Hydrogeology Journal, vol. 24, s. 503–519.

- Harbert W., Jones V.T., Izzo J., Anderson T.H., 2006, *Analysis of light hydrocarbons in soil gases, Lost River region, West Virginia: relation to stratigraphy and geological structures*. Association Petroleum Geochemical Explorationists Bulletin, vol. 90, nr 5, s. 715–734.
- Herman Z., 2008, *Migracje i ekshalacje gazu ziemnego z przestrzeni międzyrurowych i pozarurowych odwiertów eksploatacyjnych na obszarze Przedgórze Karpat*, Warsztaty górnicze 2008 z cyklu: Zagrożenia naturalne w górnictwie, Baranów Sandomierski, 18–20 czerwiec 2008, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, 2008, s. 63–71.
- Howarth R.W., 2019, *Ideas and perspectives: is shale gas a major driver of recent increase in global atmospheric methane?*, Biogeosciences, vol. 16, s. 3033–3046.
- IPCC, 2021, *Intergovernmental Panel on Climate Change*. <https://www.ipcc.ch/> [dostęp: 20.05.2025].
- Jones V.T., Drozd R.J., 1983, *Prediction of oil or gas potential by near-surface geochemistry*, American Association of Petroleum Geologist Bulletin, vol. 67, s. 932–952.
- Jones V.T., Matthews M.D., Richers D.M., 2000, *Light hydrocarbons for petroleum and gas prospecting*. W: Hale M. (Ed.), *Handbook of Exploration Geochemistry*, vol. 7, Elsevier Science Publishers, s. 133–212.
- Kang M., Christian S., Celia M. A., Mauzerall D. L., Bill M., Miller A. R., Chen Y., Conrad M.E., Darrah T.H., Jackson R.B., 2016, *Identification and characterization of high methane-emitting abandoned oil and gas wells*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 113 (48), s. 13636–13641.
- Kołodziejak G., 2010, *Ocena możliwości minimalizacji zagrożeń powodowanych ekshalacjami gazu ziemnego na terenie miasta Przeworsk*, Nafta – Gaz, vol. 7, s. 591–596.
- Kremieniewski M., 2016, *Ograniczenie ekshalacji gazu w otworach wiertniczych poprzez modyfikację receptur oraz kształtowanie się struktury stwardniałych zaczynów uszczelniających*, Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, Kraków. https://inig.pl/magazyn/prace_naukowe/199.pdf [dostęp: 6.10.2025].
- Le Mer J., Roger P., 2001, *Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review*, European Journal of Soil Biology, vol. 37, s. 25–50.
- Lyman S.N., Watkins C., Jones C.P., Mansfield M.L., McKinley M., Kenney D., Evans J., 2017, *Hydrocarbon and Carbon Dioxide Fluxes from Natural Gas Well Pad Soils and Surrounding Soils in Eastern Utah*. Environmental Science & Technology, vol. 51, s. 11625–11633.
- Macuda J., Bogacki M., Siemek J., 2017, *Effect of drilling for shale gas on the quality of atmospheric air*. Problemy Ekorozwoju. Polska Akademia Nauk. Komitet Człowiek i Środowisko, vol. 12, no. 1, s. 91–100.

- McMahon P.B., Thomas J.C., Crawford J.T., Dornblaser M.M., Hunt A.G., 2018, *Methane in groundwater from a leaking gas well, Piceance Basin, Colorado, USA*, *Science of the Total Environment*, vol. 634, s. 791–801.
- Miller S.M., Wofsy S.C., Michalak A.M., Kort E.A., Andrews A.E., Biraud S.C., Dlugokencky E.J., Eluszkiewicz J., Fischer M.L., Janssens-Maenhout G., Miller B.R., Miller J.B., Montzka S.A., Nehrkorn T., Sweeney C., 2013, *Anthropogenic emissions of methane in the United States*, *Earth, Atmospheric, and Planetary Sciences*, vol. 110, s. 20018–20022. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314392110>.
- Płochocka S., 2021, *Naftowe otwory wiertnicze jako źródło emisji metanu do atmosfery*. Projekt inżynierski, AGH, Archiwum KSE AGH [praca niepublikowana].
- Saunders D.F., Burson K.R., Thompson C.K., 1999, *Model for hydrocarbon microseepage and related near-surface alterations*, *AAPG Bulletin Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol. 83, s. 170–184.
- Shahzad K., Bary A.I., Collins D.P., Chalker-Scott L., Abid M., Sintim H.Y., Flury M., 2019, *Carbon dioxide and oxygen exchange at the soil-atmosphere boundary as affected by various mulch materials*, *Soil and Tillage Research*, vol. 194, no. 11, art. no. 104335.
- Shennan J.L., 2006. *Review. Utilisation of C₂-C₄ gaseous hydrocarbons and isoprene by microorganisms*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 81, s. 237–256.
- Schout G., Griffioen J., Hassanizadeh S.M., Cardon de Lichtbuer G., Hartog N., 2019, *Occurrence and fate of methane leakage from cut and buried abandoned gas wells in the Netherlands*. *Science of the Total Environment*, vol. 659, s. 773–782.
- Schwietzke S., Sherwood O.A., Bruhwiler L.M.P., Miller J.B., Etiope G., Dlugokencky E. J., Michel, S.E., Arling V.A., Vaughn B. H., White J.W.C., and Tans P.P., 2016, *Upward revision of global fossil fuel methane emissions based on isotope database*, *Nature*, vol. 538, s. 88–91. <https://doi.org/10.1038/nature19797>.
- Sechman H., 2006, *Głębokość poboru próbki gazu podglebowego w powierzchniowych badaniach geochemicznych – próba optymalizacji*, *Geologia*, vol. 32, nr 2, s. 117–139.
- Sechman H., Mościcki J. W., Dzieńiewicz M., 2013, *Pollution of near-surface zone in the vicinity of gas wells*, *Geoderma*, vol. 197–198, s. 193–204.
- Sechman H., Izydor G., Guzy P., Dzieńiewicz M., 2015. *Surface geochemical exploration for hydrocarbons in the area of prospective structures of the Lublin Trough (Eastern Poland)*, *Marine and Petroleum Geology*, vol. 61, s. 22–38.
- Sechman H., Kuśmierk J., Machowski G., Guzy P., Dzieńiewicz M., 2016, *Surface geochemical anomalies in the vicinity of the Wańkowa oil field (SE Polish Carpathians)*, *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, vol. 86, iss. 2, s. 219–235.
- Sechman H., 2022, *Detailed analysis of gaseous components in soil gases around petroleum wells – an effective tool for evaluation of their integrity*, *Applied Geochemistry*, vol. 142, art. no. 105346, s. 1–13.

- Tedesco S.A., 1995, *Surface Geochemistry in Petroleum Exploration*, Chapman & Hall Int. Thomson Publ. Co., New York.
- Twaróg A., Starzec K., Sechman H., Schnabel W. 2024, *Surface geochemistry as a key to understanding the petroleum system in regions of complex geology – Polish Outer Carpathians*, *Marine and Petroleum Geology*, vol. 170, art. no. 107155.
- Uliasz-Misiak B., Lewandowska-Śmierchalska J., Matuła R., 2019, *Emisja ditlenku węgla i metanu związana z poszukiwaniem i wydobywaniem węglowodorów w Polsce*, *Przemysł Chemiczny*, t. 88, nr 5, s. 813–816.
- Waleńczak Z., 1987, *Geochemia organiczna*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Yudhowijoyo A., Rafati R., Haddad A.S., Raja M.S., Hamidi H., 2018, *Subsurface methane leakage in unconventional shale gas reservoirs: A review of leakage pathways and current sealing techniques*, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 54, s. 309–319.
- Zawisza L., Macuda J., 2006, *Ocena szczelności struktur geologicznych przeznaczonych do składowania odpadów płynnych w górotworze*, *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, t. 23, nr 1, s. 619–626.
- Żelaźniewicz A., Aleksandrowski P., 2008, *Regionalizacja tektoniczna Polski – Polska południowo-zachodnia*, *Przegląd Geologiczny*, t. 56, nr 10, s. 904–911.