

Znaczniki chemiczne stosowane w monitoringu podziemnych składowisk CO₂ – przegląd i metody oznaczania

Chemical tracers used in underground CO₂ storage monitoring – review and detection methods

Małgorzata Wendorff-Belon, Marek Janiga, Wojciech Bielen

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Rozpoznanie potencjału podziemnego składowania ditlenku węgla (CO₂) oraz efektywność technologii CCUS (ang. *Carbon Capture, Utilisation and Storage*) zależą od rzetelnej oceny geologicznej, technologicznej i środowiskowej. Monitorowanie szczelności kompleksu składowania CO₂ jest nie tylko narzędziem weryfikacji, ale również fundamentem długoterminowego sukcesu i bezpieczeństwa składowania. Wykrywanie i ilościowy pomiar wycieków CO₂ stanowi wyzwanie, ponieważ gaz ten może występować naturalnie lub być generowany w warstwach przypowierzchniowych, biosferze i atmosferze. W specyficznych przypadkach znaczniki mogą być kluczowym elementem systemu monitorowania, umożliwiając np. określenie pochodzenia wykrytego CO₂, zachowania CO₂ w składowisku czy przede wszystkim stanowiąc jednoznaczny sygnał o wycieku CO₂ na powierzchnię. W artykule przedstawiono przegląd znaczników stosowanych w technologii geologicznego składowania CO₂ na podstawie dostępnej literatury i raportów z projektów badawczych, pilotażowych i pełnoskalowych wdrożeń. Znaczniki zestawiono, uwzględniając wytyczne zawarte w obowiązujących aktach prawnych, normach i raportach z realizacji wcześniejszych projektów CCUS. Określenie poziomu oznaczalności znacznika chemicznego to kluczowy etap w monitorowaniu podziemnych składowisk CO₂. Wymaga ono oceny najniższego stężenia, przy którym dany znacznik może być wiarygodnie wykryty i zmierzony w warunkach rzeczywistych. Do badań wybrano gazy szlachetne (neon, argon, krypton, ksenon) oraz heksafluorek siarki (SF₆) w celu opracowania metod analitycznych ich oznaczania odpowiednio przy użyciu chromatografii gazowej z detekcją ciepłno-przewodnościową (GC-TCD) i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Wybór uwzględniał przede wszystkim metodę analizy znacznika, jego dostępność na rynku i cenę, a także właściwości fizykochemiczne, potencjalny wpływ na środowisko i zakres zastosowania. SF₆ spełnia wymóg wykrywalności w niskich stężeniach, osiągając poziom kilku ppb w GC-MS, natomiast oznaczenia gazów szlachetnych metodą GC-TCD mogą być nieopłacalne ze względu na ich wysokie poziomy oznaczalności, rzędu dziesiątek ppm.

Słowa kluczowe: monitoring, podziemne składowisko CO₂, gazy szlachetne, heksafluorek siarki, chromatografia gazowa, limit oznaczalności.

ABSTRACT: Assessing the potential for underground carbon dioxide (CO₂) storage and evaluating the effectiveness of carbon capture, utilisation and storage (CCUS) technologies require comprehensive geological, technological, and environmental assessments. Monitoring the containment of the storage complex is essential for ensuring the long-term success and safety of CO₂ underground storage. Detecting and quantifying CO₂ leakage presents a considerable challenge because this gas can occur naturally or be generated in near-surface layers, the biosphere, or the atmosphere. In many cases, tracers make it possible to determine the origin and behaviour of CO₂ in storage sites and, most importantly, provide a clear signal of surface leakage. This study presents a review of tracers used in geological CO₂ storage drawing on available literature and findings from research projects, pilot studies, and full-scale implementations. The tracers are evaluated in accordance with relevant legal regulations, standards, best practice guides, and reports from previous CCUS projects. Determining the detectability threshold of a chemical tracer is a critical stage in the monitoring of underground CO₂ storage sites. This process requires assessing the lowest concentration at which a given tracer can be reliably detected and measured under real-world conditions. In this study, noble gases (neon, argon, krypton, xenon) and sulphur hexafluoride (SF₆) were selected to develop analytical methods for their detection using gas chromatography with thermal conductivity detection (GC-TCD) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The selection process primarily considered the tracer analysis method, market availability and cost, as well as physicochemical properties, potential environmental impact, and versatility of application. SF₆ meets the requirement for detectability at low concentrations, achieving levels of tens of parts per billion (ppb) with GC-MS, while noble gas detection using GC-TCD may be economically unfeasible due to higher detection limits of several tens of parts per million (ppm).

Key words: monitoring, underground CO₂ storage complex, noble gases, sulfur hexafluoride, gas chromatography, detection limit.

Autor do korespondencji: M. Wendorff-Belon, e-mail: malgorzata.wendorff-belon@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 16.06.2025 r. Zatwierdzono do druku: 14.10.2025 r.

Wstęp

Aby technologia geologicznego składowania ditlenku węgla (CO_2) była skuteczną strategią łagodzenia zmian klimatycznych, zatłoczony CO_2 musi pozostać bezpiecznie zamknięty w strukturze geologicznej z mniejszym niż 1% wpływem na powierzchnię w ciągu 1000 lat (Hepple i Benson, 2005). Przepisy i wytyczne opracowane dla CCUS określiły wymagania dotyczące minimalizacji ryzyka wycieku oraz w przypadku wycieku – jego oceny ilościowej i sposobów przeciwdziałania (IEAGHG, 2012, 2015; Dixon i in., 2015). Weryfikacja szczelności kompleksu oraz zapewnienie ciągłego i skutecznego monitoringu owej szczelności są więc kluczowe we wdrażaniu projektów CCUS, jak również w ich odbiorze społecznym. Wykrywanie i ilościowy pomiar wycieków CO_2 stanowi wyzwanie, ponieważ gaz ten występuje naturalnie i/lub może być generowany w warstwach przypowierzchniowych, biosferze i atmosferze. Jedną z obiecujących technik wykrywania i ilościowej oceny wycieków jest metoda znacznikowa (IEAGHG, 2012). Znacznik (ang. *tracer*) to substancja zawarta naturalnie lub dodana do strumienia CO_2 w celu wsparcia monitorowania i weryfikacji ścieżek migracji CO_2 w kompleksie składowania i ewentualnie poza nim (definicja za: Implementacja dyrektywy 2009/31/WE). Chemiczne znaczniki dodane do zatłaczanego CO_2 mogą pozwolić na odróżnienie go od ditlenku węgla pochodzącego z innych naturalnych źródeł lub tzw. tła (Stalker i in., 2009). Stwierdzono, że znaczniki są techniką o niskich kosztach i wysokim zwrocie (Ringrose i in., 2013). Z tych powodów zaproponowano listę znaczników stosowanych dla celów CCUS, m.in. na podstawie wcześniejszych doświadczeń na polu eksploatacji złóż węglowodorów, a kilka z nich zostało opracowanych i przetestowanych w eksperymentach zatłaczania i uwalniania CO_2 oraz pilotażowych projektach CCS na całym

świecie (Myers i in., 2013b; Jenkins i in., 2015). W artykule przedstawiono szeroki przegląd znaczników oraz elementy walidacji opracowanych metod analitycznych.

Przegląd znaczników stosowanych dotychczas w technologii CCS

Znacznikami mogą być: (i) właściwość chemiczna zatłaczanego CO_2 (izotopy węgla lub tlenu, zależne od przemysłowego źródła CO_2 i zastosowanej metody wychwytywania według Flude i in. (2016)); (ii) składnik nieodłącznie związany ze strumieniem CO_2 dostarczającym do zatłaczania (śladowe zanieczyszczenia pochodzące ze źródła CO_2 , jak: gazy szlachetne lub ich sygnatury izotopowe, CO z niepełnego spalania lub zanieczyszczenia z procesu wychwytywania); (iii) naturalny składnik pochodzący ze składowiska CO_2 (gazy szlachetne, metan lub inne krótkołańcuchowe węglowodory, związki śladowe z wyeksploatowanych złóż węglowodorów); (iv) składnik chemiczny dodawany do zatłaczanego CO_2 (dodatkowy CO_2 z określonymi sygnaturami izotopów węgla lub tlenu, naturalne substancje chemiczne, jak: gazy szlachetne lub metan, lub sztuczne związki chemiczne, takie jak: wyprodukowane substancje organiczne, tj. związki fluorowęglowe (w tym chlorofluorowęglowodory – CFCs, perfluorowęglowodory – PFCs lub halowęglowodory – HFCs), heksafluorek siarki (SF_6) lub estry (np. triacetin, tripropionin, diacetan 1,2-propanediolu).

W zależności od celu, w jakim użyty ma być znacznik, i w jakiej fazie projektu, powinien on charakteryzować się konkretnymi cechami, przede wszystkim: bardzo niskim progiem wykrywalności (aspekt ekonomiczny), brakiem toksyczności, rozpuszczalnością w różnych fazach CO_2 , brakiem reaktywności czy odpornością na biodegradację (tabela 1).

Tabela 1. Zestawienie cech znaczników w zależności od zastosowania, fazy projektu i części kompleksu podlegającego monitoringowi (za Roberts i in., 2017)

Table 1. Summary of tracers characteristics based on application, project phase, and monitored complex element (after Roberts et al., 2017)

Zastosowanie	Faza eksperymentu	Monitoring	Pożądane cechy znacznika
Charakterystyka składowiska	przed zatłoczeniem CO_2 – ocena kompleksu składowania	składowisko	– rozpuszczalny w gęstej fazie CO_2 , – niereaktywny, aby informować o sposobie rozprzestrzeniania się CO_2 i mechanizmach wychwytu CO_2 w skałach zbiornikowych;
Potwierdzenie obecności zatłoczonego CO_2 lub mapowanie zasięgu chmury CO_2	w trakcie zatłaczania /potencjalnie po zamknięciu	składowisko, nadkład w przypadku wycieku	– rozpuszczalny w gęstej fazie CO_2 lub solance + CO_2 , aby śledzić wypieranie wody formacyjnej po zatłoczeniu CO_2 ;
Opis rozprzestrzeniania się chmury CO_2 /mechanizm wychwytu CO_2 w składowisku	w trakcie zatłaczania	składowisko	– dzielący się między różnymi fazami CO_2 obecnymi w zbiorniku, aby dostarczyć informacji na temat ilości CO_2 w tych fazach;

cd. Tabela 1/cont. Table 1

Zastosowanie	Faza eksperymentu	Monitoring	Pożądane cechy znacznika
Weryfikacja szczelności magazynowania CO ₂ w zbiorniku	faza działania i po zamknięciu	teren otaczający kompleks składowania: – na lądzie: warstwy przypowierzchniowe, gleba, powietrze; – na morzu: woda porowa w osadach dennych i płytkich warstwach, kolumna wody, powierzchnia morza	– odporny na chemiczną i biologiczną degradację, – znaczniki „wczesnego ostrzegania” muszą przemieszczać się szybciej od migrującego CO ₂ ; – znaczniki do ilościowego określania wycieków powinny równomiernie rozprzestrzeniać się w chmurze CO ₂ i preferencyjnie wiązać z wolną fazą CO ₂

Pobór próbek do analizy i metody analizy znaczników

Sposób pobierania próbek do śledzenia rozprzestrzeniania się chmury CO₂ jest skomplikowany, zwłaszcza w przypadku poboru próbek z głębokich otworów, kiedy zmiana ciśnienia/temperatury przy wyniesieniu na powierzchnię może drastycznie wpłynąć na skład chemiczny płynów/gazów. Istnieje kilka rozwiązań tego problemu, tj. odpowiednio skonstruowane próbki węgłowe, utrzymujące próbkę w warunkach złożowych (u-rurki (Freifeld i in., 2005); próbki typu „bailer” (Alfredsson i in., 2011)). Ich konstrukcja jest szczegółowo opisana w cytowanych publikacjach. Pobór próbek płytkich wód podziemnych w strefie aktywnej wymiany w celu weryfikacji i monitoringu szczelności składowiska zwykle zachodzi w warunkach ciśnienia powierzchniowego/temperatury powierzchniowej. Próbkę gazu glebowego do analizy znaczników są najczęściej pobierane poprzez umieszczenie materiału absorbującego (np. Ambersorb) w próbku z kapilarną rurką adsorpcyjną (CAT) (Wells i in., 2007; Strazisar i in., 2009; Melo i in., 2014).

Znaczniki mogą być analizowane za pomocą: (i) chromatografii gazowej (GC) – stosowanej do analizy SF₆ i SF₃CF₃

w projekcie CarbFix na Islandii (Matter i in., 2011), PFCs (np. McCallum i in., 2005; Wells i in., 2007) czy gazów szlachetnych (np. Myers i in., 2013a); (ii) chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) – właściwej dla estrów (np. Myers i in., 2015), PFCs, HFCs, deuterowanych węglowodorów (DH₄); (iii) chromatografii gazowej sprzężonej z izotopową spektrometrią masową (GC-IRMS) – stosowanej do znaczników izotopowych (np. Matter i in., 2016); (iv) przepływowej spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FT-IR) – użytej np. do oznaczania stężenia CO₂, C₃F₈, SF₆, CH₄ na szelfie Morza Północnego, sektor UK (Flohr i in., 2021); (v) ręcznego kwadropolowego spektrometru masowego (MiniRUEDI) wykorzystywanego do analizy zawartości kryptonu (Kr) (Flohr i in., 2021).

Aspekt ekonomiczny i środowiskowy znaczników

Pod kątem ekonomicznym znaczniki występujące naturalnie w zatłaczanym strumieniu CO₂ czy występujące w kompleksie składowania są najkorzystniejsze. Nie ma bowiem potrzeby ponoszenia kosztów zakupu samego znacznika oraz kosztów

Tabela 2. Zestawienie istotnych cech znaczników, tj. potencjalnego wpływu na środowisko, kosztu i metod analizy (zmodyfikowane za Roberts i in., 2017)

Table 2. Summary of key characteristics of tracers, including their potential environmental impact, cost, and analysis methods (modified after Roberts et al., 2017)

Znacznik	Niereaktywny	Wpływ na środowisko		Koszt/Mt CO ₂ [£]		Metoda analizy
		GWP _(100 lat)	wpływ na biosferę	<i>onshore</i>	<i>offshore</i>	
Naturalny						
C-14	–	1	możliwy	10 000–100 000	10 000–100 000	GC-IRMS
C-13	–	1	–		–	GC-IRMS
O-18	–	1	–		–	GC-IRMS
CH ₄	?	36	możliwy <i>offshore</i>	1000–10 000	1000–10 000	GC, GC-MS, FT-IR
Gazy szlachetne	+	–	–	100 (He)–1 000 000 (Kr, Xe)	10 000 (He)–1 000 000 (Xe)	MS

cd. Tabela 2/cont. Table 2

Znacznik	Niereaktywny	Wpływ na środowisko		Koszt/Mt CO ₂ [£]		Metoda analizy
		GWP _(100 lat)	wpływ na biosferę	onshore	offshore	
Sztuczny						
SF6	+	22 850	?	1–100	1000–10 000	FT-IR
PFCs	+	9540	możliwy offshore	1–100	1–100	FT-IR, GC-ECD, GC-MS
HFCs	+	1300 ± 10	?			FT-IR, GC, GC-MS
Estry	–	–	możliwy offshore	100–1000	100–1000	GC, GC-MS
CD ₄	?	>36	możliwy offshore	1000–10 000	1000–10 000	GC, GC-MS, FT-IR
? – niepewne, wymagające dalszych badań; CH ₄ i CD ₄ w płytszych strefach (ang. <i>near surface</i>) mogą nie być reaktywne, biologiczna aktywność może wpłynąć na koncentracje tych znaczników. W środowisku morskim tylko gazy szlachetne, izotopy CO ₂ i CD ₄ nie wykazują wpływu na organizmy żywe. Estry i metan mogą stanowić źródło pożywienia dla organizmów morskich, stąd rozważa się je jako potencjalnie wpływające na organizmy żywe. Minimalny koszt dodania znaczników do 1 Mt zatłoczonego CO ₂ . GWP (ang. <i>global warming potential</i>) – potencjał tworzenia efektu cieplarnianego w okresie 100 lat, GWP dla CO ₂ wynosi 1.						

związanych z techniczną złożonością dodawania znacznika do strumienia CO₂. Jednak właściwości zatłaczanego strumienia CO₂ mogą zmieniać się w czasie ze względu na zmiany w źródle wychwytywanego CO₂ (np. dodanie biomasy do procesu spalania lub zmiany źródła pochodzenia paliwa). Dodatkowo, biorąc pod uwagę planowany wspólny model transportowania i dostarczania CO₂ do składowiska (opracowywany np. w ramach europejskiego projektu COREu (Projekt COREu)), znormalizowanie składu zatłaczanego gazu wydaje się niemożliwe. Z kolei właściwości lub ilości potencjalnych znaczników występujących w składowisku mogą nie być odpowiednie dla celów programu znacznikowego. Dodany znacznik może być więc korzystniejszy w przypadku, gdy istnieje niepewność co do długoterminowej niezawodności naturalnych znaczników w zatłoczonym CO₂ lub gdy konieczne jest zastosowanie znacznika o ściśle określonych właściwościach.

Użycie znaczników a obowiązujące dokumenty prawne

Dokumenty prawne obejmujące obszar CCUS (Decyzja OSPAR 2007/2; Dyrektywa 2009/31/WE) nie normują użycia znaczników. Dyrektywa 2009/31/WE zezwala na stosowanie niewielkich ilości przypadkowych lub dodanych związków. Artykuł 12(1) tej dyrektywy stanowi, że „strumień CO₂ może zawierać przypadkowe substancje towarzyszące CO₂ pochodzące ze źródła, z procesu wychwytywania lub zatłaczania oraz substancje śladowe dodane, aby pomóc w monitorowaniu i weryfikacji migracji CO₂”, pod warunkiem że ich stężenie nie będzie miało negatywnego wpływu na składowisko lub infrastrukturę, nie stanowiłoby znaczącego ryzyka dla

środowiska lub zdrowia ludzkiego i jest zgodne z przepisami dotyczącymi składowiska. Naturalnie występujące izotopy i gazy szlachetne nie stanowią zagrożenia dla środowiska (Implementacja Dyrektywy 2009/31/WE). Jednak PFCs i SF₆ same w sobie są silnymi gazami cieplarnianymi i ważne jest, aby zapobiegać wyciekom tych gazów. Substancje te w małych ilościach zazwyczaj nie mają poważnego wpływu na zdrowie i środowisko, choć operator może chcieć ocenić wszelkie skutki ich zastosowania i przedłożyć raporty do właściwego organu. Podobnie art. 3 ust. 2 załącznika II do konwencji OSPAR stanowi, że „strumień zatłaczanego CO₂ (*offshore*) może zawierać przypadkowe substancje towarzyszące pochodzące z materiału źródłowego oraz stosowanych procesów wychwytywania, transportu i składowania” (Decyzja OSPAR 2007/1; Decyzja OSPAR 2007/2). Znaczniki, które są naturalnym składnikiem strumienia CO₂, mogłyby być zatem dopuszczalne. Nie jest jednak jasne, czy OSPAR zezwala na dodawanie znaczników, które nie są substancjami przypadkowymi, chociaż dodatkowe znaczniki zostały dopuszczone do zatłoczenia w pilotażowym odwiercie K12-B zlokalizowanym w holenderskim sektorze Morza Północnego (Van der Meer, 2013). W pilotażowym eksperymencie uwalniania CO₂ do płytkiej strefy osadów (~3 m) w centralnej części Morza Północnego zatłoczono zestaw znaczników sztucznych, tj. związek z grupy PFCs (C₃F₈), SF₆, i naturalnych, tj. CH₄ i krypton (Flohr i in., 2021).

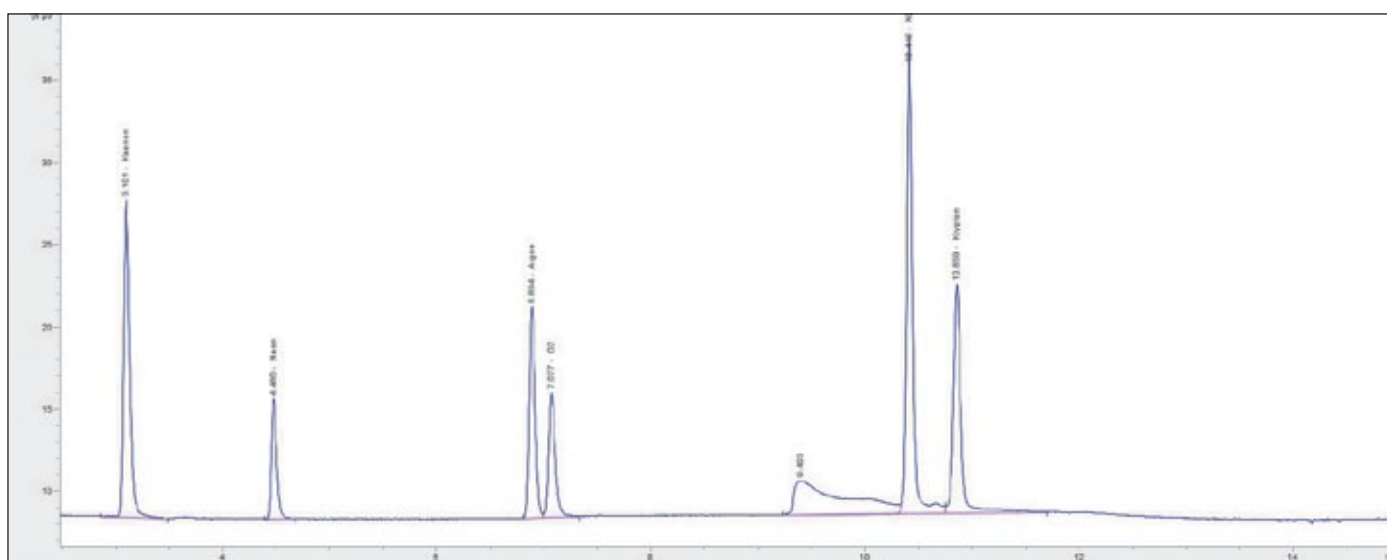
Opracowanie metod analitycznych oznaczania gazów szlachetnych i SF₆

Doboru znacznika czy zestawu znaczników dokonuje się w wyniku złożonej analizy przypadku, biorąc pod uwagę takie

elementy jak: skład chemiczny planowanego do zatłaczania strumienia CO_2 (może zawierać w sobie odpowiednie naturalne znaczniki), umiejscowienie potencjalnego składowiska (*onshore/offshore*), cel zastosowania znacznika (monitorowanie rozprzestrzeniania się chmury CO_2 , monitoring szczelności kompleksu składowania), aspekt ekonomiczny i środowiskowy (środowisko wodne/lądowe). W niniejszej pracy kluczowymi cechami, które wzięto pod uwagę, dokonując wyboru znaczników do opracowania metody oznaczalności na GC-TCD i GC-MS, były przede wszystkim: brak reaktywności i odporność na biodegradację, rozpuszczalność w różnych fazach CO_2 , powszechność zastosowań w projektach CCUS, dostępność na rynku oraz cena. Ze względu na uniwersalny charakter zastosowania i dostępność na rynku wybrano znacznik sztuczny SF_6 i gazy szlachetne (neon, argon, krypton, ksenon), które

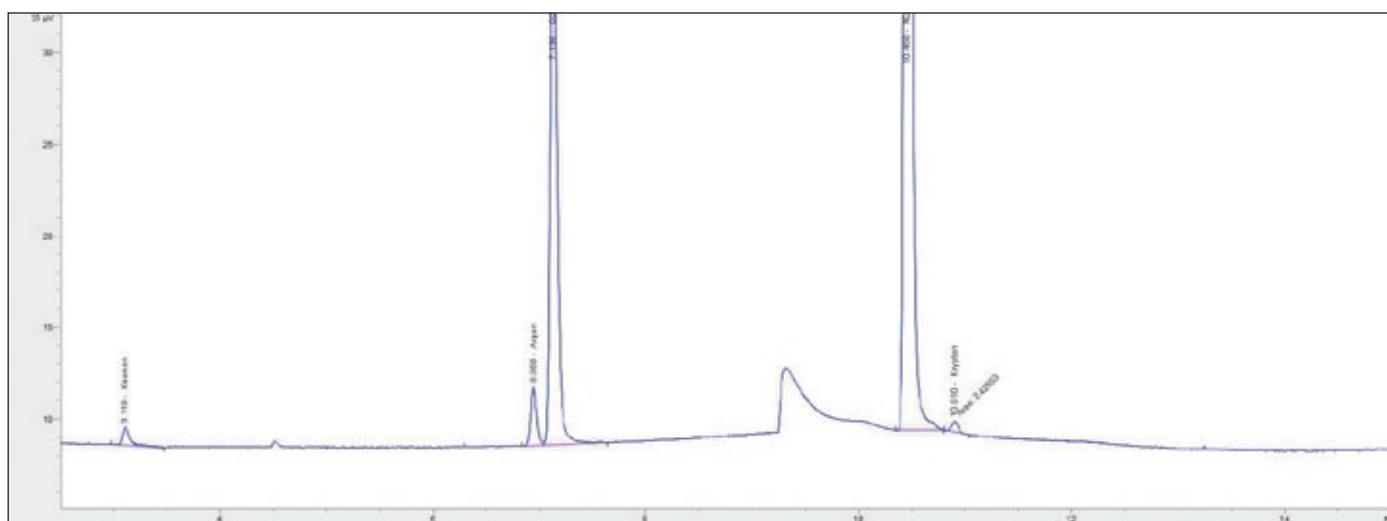
z kolei stanowią mogą zarówno dodatek do strumienia CO_2 , jak i element jego składu chemicznego czy naturalny składnik pochodzący ze składowiska.

Gazy szlachetne w postaci certyfikowanych, wzorcowych mieszanek neonu, argonu, kryptonu i ksenonu w stężeniach po 100 ppm oraz 500 ppm (w matrycy helowej) poddano dalszej analizie przy użyciu chromatografii gazowej z detekcją cieplno-przewodnościową (GC-TCD). Znacznik SF_6 w stężeniu 5 ppm w matrycy helowej analizowano przy użyciu chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową (GC-MS). Wzorce zostały sporządzone w akredytowanym laboratorium Linde GmbH w Unterschleißheim, a dostarczone przez firmę Linde Gaz Polska Sp. z o.o. Niepewności pomiaru wartości rzeczywistych poszczególnych gazów szlachetnych wynosiły 2%, a SF_6 – 5%.



Rysunek 1. Chromatogram wzorca gazów szlachetnych o stężeniach 500 ppm (v/v)

Figure 1. Chromatogram of a noble gases standard at concentrations of 500 ppm (v/v)



Rysunek 2. Chromatogram rozcieńczonego wzorca gazów szlachetnych o stężeniach około 20 ppm (v/v)

Figure 2. Chromatogram of a diluted noble gases standard at concentrations of 20 ppm (v/v)

Oznaczanie gazów szlachetnych metodą GC-TCD

Do analiz chromatograficznych gazów szlachetnych zastosowano zaworowy chromatograf gazowy AGILENT 8890 z oprogramowaniem OpenLab CDS ChemStation. Analizy wykonano z wykorzystaniem detektora TCD oraz układu kolumn HP-PLOT/Q (prekolumna) i CP MOLESIEVE 5A (kolumna główna). Jako gazu nośnego użyto helu z gradientem przepływu od 3 ml/min do 6 ml/min.

Zastosowano program temperaturowy od 35°C do 240°C. Temperaturę 35°C utrzymywano przez sześć minut, a następnie podnoszono ją z szybkością 15°C na minutę. Maksymalną temperaturę utrzymywano przez 5 minut. Temperatury robocze wynosiły: komora zaworów: 120°C, detektor TCD: 200°C oraz dozownik: 150°C.

Do wykonania kalibracji wykorzystano dwa wzorce gazowe o zawartości gazów szlachetnych po 500 ppm dla pierwszego wzorca i 100 ppm dla drugiego. W związku z tym zakres metody wynosi od 100 ppm do 500 ppm. Po kalibracji układy chromatograficzne sprawdzane były codziennie przy użyciu wzorców. Chromatogram z analizy wzorca gazów szlachetnych o stężeniach 500 ppm przedstawiono na rysunku 1. Poszczególne piki są symetryczne, strzeliste i dobrze rozdzielone.

W celu oceny limitu detekcji (LOD) i oznaczalności (LOQ) wykonano analizę gazu wzorcowego rozcieńczonego do stężeń każdego składnika wynoszących około 20 ppm (rysunek 2). Pole powierzchni piku neonu jest niewystarczające dla integracji oraz wyznaczenia LOD i LOQ. Dla pików kryptonu, ksenonu i argonu warunek granicy oznaczalności LOQ (10-krotnie wyższa wartość niż sygnał szumu) nie jest spełniony, aczkolwiek jest spełniony dla LOD (3-krotnie wyższa wartość niż sygnał szumu). Oznacza to stosunkowo wysokie limity oznaczalności dla gazów szlachetnych podczas analiz GC-TCD, dlatego metoda może być stosowana tylko w jej zakresie (100–500 ppm).

W celu sprawdzenia precyzji (powtarzalności) metody dla poszczególnych składników wykonano sześć niezależnych pomiarów tej samej próbki (mieszanina obydwu standardów), a następnie wyliczono wartości średnie, odchylenia standardowe i względne odchylenia standardowe (RSD) (tabela 3). Wartości względnego odchylenia standardowego dla ksenonu, neonu i kryptonu nie przekroczyły 5%, co świadczy o satysfakcjonującej powtarzalności. Dla argonu RSD było wysokie, wynosiło 6,8%. Najprawdopodobniej wynika to z zanieczyszczenia próbki argonem obecnym w powietrzu, do którego może dochodzić na etapie poboru i dozowania. Dodatkowo oszacowano uproszczoną niepewność pomiaru, uwzględniając niepewność powtarzalności metody oraz niepewności zastosowanych, certyfikowanych wzorców, których wartości wahają się od 4,4% do 7,4%.

Oznaczanie SF₆ metodą GC-MS

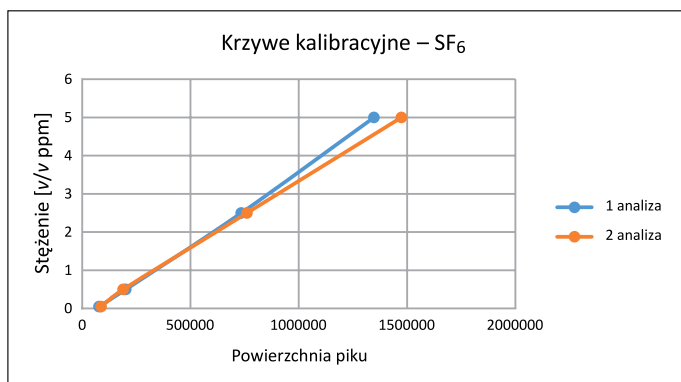
Oznaczenie ilościowe SF₆ przeprowadzano, wykorzystując aparaturę GC-MS z pułapką jonową POLARIS Q firmy Thermo, wyposażoną w kolumnę RT-MSieve 5A (30 m × 0,32 mm, grubość filmu – 30 µm). Jako gazu nośnego użyto helu. Zastosowano program temperaturowy z temperaturą początkową 40°C i 7-minutową izotermą. Dozownik był rozgrzany do temperatury 150°C. Parametry pułapki jonowej to energia jonizacji 70 eV i temperatura źródła 180°C. Każdorazowo dozowano 1 ml próbki.

Do wykonania kalibracji wykorzystano wzorzec gazowy SF₆ o stężeniu badanego związku równym 5 ppm. Krzywe kalibracyjne z analizy SF₆ przedstawiono na rysunkach 3 i 4. Przeprowadzono 4 analizy w zakresie stężeń od 0,05 ppm do 0,5 ppm. Dla każdego ze stężeń wykonano powtórzenie analizy. Na rysunku 4 przedstawiono krzywą kalibracyjną będącą uśrednieniem 2 krzywych. Współczynnik determinacji $R^2 = 0,9961$ potwierdza bardzo dobre dopasowanie. Szczególnie dobre dopasowanie jest w zakresie do 2,5 ppm.

Tabela 3. Zawartości gazów szlachetnych dla sześciokrotnego badania próbki wraz z estymatorami statystycznymi

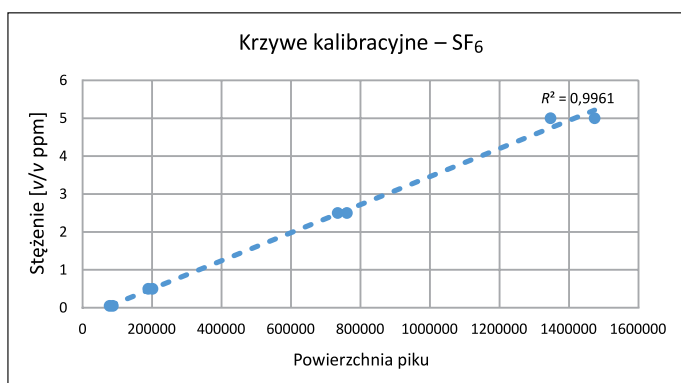
Table 3. Noble gas content for the sixfold sample testing along with statistical estimators

	#1 [ppm (v/v)]	#2 [ppm (v/v)]	#3 [ppm (v/v)]	#4 [ppm (v/v)]	#5 [ppm (v/v)]	#6 [ppm (v/v)]	Średnia [ppm (v/v)]	Odchylenie standardowe SD [ppm (v/v)]	Względne odchylenie standardowe RSD [%]	Uproszczona niepewność pomiaru [%]
Ksenon	245	240	231	238	247	254	242,5	8,3	3,4	4,4
Neon	261	239	236	231	247	256	245,0	11,9	4,8	5,6
Argon	334	324	302	306	342	361	328,1	22,3	6,8	7,4
Krypton	236	232	214	228	239	245	232,3	10,6	4,6	5,4



Rysunek 3. Krzywe kalibracyjne z dwóch analiz SF_6 dla stężeń 0,05 ppm, 0,5 ppm, 2,5 ppm oraz 5 ppm [v/v]

Figure 3. Calibration curves from two SF_6 analysis series for concentrations of 0.05, 0.5, 2.5, and 5 ppm [v/v]



Rysunek 4. Uśredniona krzywa kalibracyjna z dwóch serii analiz SF_6 dla stężeń 0,05 ppm, 0,5 ppm, 2,5 ppm oraz 5 ppm [v/v]

Figure 4. Averaged calibration curve from two series of SF_6 analyses for concentrations of 0.05, 0.5, 2.5, and 5 ppm [v/v]

W celu sprawdzenia precyzji (powtarzalności) metody oznaczania ilościowego SF_6 wykonano sześć niezależnych pomiarów tej samej próbki, a następnie wyliczono wartości średnie, odchylenia standardowe i względne odchylenia standardowe (RSD) (tabela 4). Wartości względnego odchylenia standardowego nieznacznie przekroczyły 10%, co świadczy o zadowalającej powtarzalności, biorąc pod uwagę, że dolne wartości stężeń w zakresie metody są bardzo niskie. Oszacowano również uproszczoną niepewność pomiaru, której wartość wynosi 11,3%. Zakres metody oznaczania SF_6

za pomocą GC-MS mieści się od 0,05 ppm do 5 ppm. Dla wartości 0,005 ppm warunek limitu detekcji jest spełniony (LOD – 3-krotnie wyższa wartość niż sygnał szumu).

Podsumowanie

Prawidłowe rozpoznanie potencjału składowania CO_2 oraz efektywność całego łańcucha CCUS zależą od rzetelnej oceny geologicznej, technologicznej i środowiskowej. Monitorowanie szczelności kompleksu składowania jest nie tylko narzędziem weryfikacji, ale również fundamentem długoterminowego sukcesu i bezpieczeństwa. Znaczniki mogą być kluczowym elementem systemu monitorowania, umożliwiając np. określenie pochodzenia wykrytego CO_2 , zachowania CO_2 w składowisku czy przede wszystkim stanowiąc jednoznaczny sygnał o potencjalnym wycieku CO_2 na powierzchnię. W pracy przedstawiono przegląd znaczników chemicznych stosowanych w technologii geologicznego składowania CO_2 na podstawie dostępnej literatury i opracowań z projektów badawczych, pilotażowych i pełnoskalowych wdrożeń. Znaczniki dobrano, uwzględniając wytyczne zawarte w obowiązujących aktach prawnych, normach i raportach z realizacji wcześniejszych projektów CCUS (Dyrektywa 2009/31/WE; Implementacja dyrektywy 2009/31/WE; IEAGHG, 2012, 2015). Biorąc pod uwagę uniwersalny charakter zastosowania, właściwości fizykochemiczne, brak szkodliwości dla środowiska oraz przede wszystkim dostępność, cenę i metodę analizy (GC-TCD i GC-MS), wybrano gazy szlachetne (neon, argon, krypton, ksenon) oraz SF_6 dla opracowania metod analitycznych ich oznaczania. Określenie limitu oznaczalności jest kluczowe ze względów ekonomicznych przy wprowadzaniu programu znacznikowego na dużą skalę. Nadrzedną cechą znacznika jest jego wykrywalność w bardzo niskich stężeniach. Warunek ten został spełniony dla SF_6 , oznaczanego za pomocą GC-MS na poziomie kilkudziesięciu ppb. Oznaczenia zawartości gazów szlachetnych przy użyciu GC-TCD nie będą miały najprawdopodobniej zastosowania w monitorowaniu szczelności kompleksu składowania ze względu na wysokie poziomy oznaczalności

Tabela 4. Zawartości SF_6 dla sześciokrotnego badania próbki wraz z estymatorami statystycznymi

Table 4. SF_6 content for sixfold sample testing along with statistical estimators

	#1 [ppm (v/v)]	#2 [ppm (v/v)]	#3 [ppm (v/v)]	#4 [ppm (v/v)]	#5 [ppm (v/v)]	#6 [ppm (v/v)]	Średnia [ppm (v/v)]	Odchylenie standardowe SD [ppm (v/v)]	Względne odchylenie standardowe RSD [%]	Uproszczona niepewność pomiaru [%]
SF_6	0,2790	0,2985	0,2428	0,2429	0,2380	0,2362	0,2562	0,0261	10,2	11,3

poszczególnych gazów szlachetnych (rzędu kilkudziesięciu ppm), a tym samym nieopłacalność użycia takich znaczników na większą skalę.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Znaczniki chemiczne stosowane w technologii CCS – dobór i opracowanie metody analizy*, praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0040/SG/2024, nr archiwalny: DK-4100-26/2024.

Literatura

- Alfredsson H.A., Wolff-Boenisch D., Stefansson A., 2011. CO₂ sequestration in basaltic rocks in Iceland: development of a piston-type downhole sampler for CO₂ rich fluids and tracers. [W:] Gale J., Hendriks C., Turkenberg W. (eds.). *10th International Conference of Greenhouse Gas Control Technologies*. Wyd. Elsevier Science, Amsterdam, 3510–3517.
- Dixon T., McCoy S.T., Havercroft I., 2015. Legal and regulatory developments on CCS. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40: 431–448. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.05.024.
- Flohr A., Matter J., James R., Saw K., Brown R., Gros J., Flude S., Day C., Peel K., Connelly D., Pearce C., Strong J., Lichtschlag A., Hillegonds D., Ballentine C., Tyne R., 2021. Utility of natural and artificial geochemical tracers for leakage monitoring and quantification during an offshore controlled CO₂ release experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 111: 103421. DOI: 10.1016/j.ijggc.2021.103421.
- Flude S., Johnson G., Gilfillan S.M.V., Haszeldine R.S., 2016. Inherent tracers for carbon capture and storage in sedimentary formations: composition and applications. *Environmental Sciences and Technology*, 50: 7939–7955. DOI: 10.1021/acs.est.6b01548.
- Freifeld B.M., Trautz R.C., Kharaka Y.K., Phelps T.J., Myer L.R., Hovorka S.D., Collins D.J., 2005. The U-tube: a novel system for acquiring borehole fluid samples from a deep geologic CO₂ sequestration experiment. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 110, B10203. DOI: 10.1029/2005JB003735.
- Hepple R.P., Benson S.M., 2005. Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: performance requirements and the implications of surface seepage. *Environmental Geology*, 47: 576–585. DOI: 10.1007/s00254-004-1181-2.
- Jenkins C., Chadwick A., Hovorka S.D., 2015. The state of the art in monitoring and verification – ten years on. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40: 312–349. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.05.009.
- Matter J.M., Broecker W.S., Gislason S.R., Gunnlaugsson E., Oelkers E.H., Stute M., Sigurdardóttir H., Stefansson A., Alfredsson H.A., Aradóttir E.S., Axelsson G., Sigfússon B., Wolff-Boenisch D., 2011. The CarbFix Pilot Project – Storing carbon dioxide in basalt. *Energy Procedia*, 4: 5579–5585. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.546.
- Matter J.M., Stute M., Snæbjörnsdóttir S.Ó., Oelkers E.H., Gislason S.R., Aradóttir E.S., Sigfússon B., Gunnarsson I., Sigurdardóttir H., Gunnlaugsson E., Axelsson G., Alfredsson H.A., Wolff-Boenisch D., Mesfin K., de la Reguera Taya D.F., Hall J., Dideriksen K., Broecker W.S., 2016. Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions. *Science*, 352: 1312–131. DOI: 10.1126/science.aad8132.
- Melo C.L., Weigert Bressan L., Medina Ketzer J.M., Jardim Constant M., de Castro Araujo Moreira A.C., 2014. Study of gas tracers for CO₂ monitoring. *Energy Procedia*, 63: 3864–3863. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.416.
- McCallum S.D., Riestenberg D.E., Cole D.R., Freifeld B.M., Trautz R.C., Hovorka S.D., Phelps T.J., 2005. Monitoring geologically sequestered CO₂ during the Frio Brine Pilot Test using perfluorocarbon tracers. *National Energy Technology Laboratory Fourth Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria, Virginia, May 2–5, 2005*. GCCC Digital Publication Series #05-04n: 1–9.
- Myers M., La Force T., White C., Pejčić B., Stalker L., Ross A., 2013a. Chemical Tracer Partition Coefficients for CCS. CSIRO Report # EP142797. *Earth Science And Resource Engineering*. Global CSS Institute. Australia. <https://coilink.org/20.500.12592/pphnxw>.
- Myers M., Stalker L., Pejčić B., Ross A., 2013b. Tracers: past, present and future applications in CO₂ geosequestration. *Applied Geochemistry*, 30: 125–135. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.06.001.
- Myers M., White C., Stalker L., Pejčić B., 2015. Temperature sensitivity of reactive ester tracers for measuring CO₂ residual trapping capacity. *Chemical Geology*, 399: 30–35. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2014.04.021.
- Ringrose P.S., Mathieson A.S., Wright I.W., Selama F., Hansen O., Bissell R., Saoula N., Midgley J., 2013. The In Salah CO₂ storage project: lessons learned and knowledge transfer. *Energy Procedia*, 37: 6226–6236. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.551.
- Roberts J., Gilfillan S., Stalker L., Naylor M., 2017. Geochemical tracers for monitoring offshore CO₂ stores. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 65: 218–234. DOI: 10.1016/j.ijggc.2017.07.021.
- Stalker L., Boreham C.B., Perkins E., 2009. A review of tracers in monitoring CO₂ breakthrough: properties, uses, case studies and novel tracers. [W:] Grobe M. et al. (eds.). *Carbon Dioxide Sequestration in Geological Media. AAPG Special Publication*, 595–608.
- Strazisar B.R., Wells A.W., Diehl J.R., Hammack R.W., Veloski G.A., 2009. Nearsurface monitoring for the ZERT Shallow CO₂ Injection Project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3: 736–744. DOI: 10.1016/j.ijggc.2009.07.005.
- Van der Meer L.G.H., 2013. 13 – The K12-B CO₂ injection project in the Netherlands. [W:] Gluyas J., Mathias S. (eds.). *Geological Storage of Carbon Dioxide (CO₂)*. Wyd. Woodhead Publishing, 201: 301–332. DOI: 10.1533/9780857097279.3.301.
- Wells A.W., Diehl J.R., Bromhal G., Strazisar B.R., Wilson T.H., White C.M., 2007. The use of tracers to assess leakage from the sequestration of CO₂ in a depleted oil reservoir, New Mexico, USA. *Applied Geochemistry*, 22: 996–1016. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2007.01.002.

Akty prawne i dokumenty normatywne

- Decyzja OSPAR 2007/1: Decision to prohibit the storage of carbon dioxide streams in the water column or on the sea-bed. Summary Record OSPAR 07/21/1 – E Annex 5.
- Decyzja OSPAR 2007/2: Decision on the storage of carbon dioxide streams in geological formations. Summary Record OSPAR 07/21/1 – E Annex 6.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2009/31/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie geologicznego składowania dwutlenku węgla oraz zmieniająca dyrektywy Rady 85/337/EWG, dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE, 2001/80/WE, 2004/35/WE, 2006/12/WE, 2008/1/WE i rozporządzenie (WE) nr 1013/2006.
- IEAGHG, 2012. Raport Międzynarodowej Agencji Energetycznej: IEAGHG, 2012. Quantification Techniques For CO₂ Leakage: IEA Greenhouse Gas R & D Programme.

IEAGHG, 2015. Raport Międzynarodowej Agencji Energetycznej:
IEAGHG, 2015. Review of Offshore Monitoring for CCS Projects:
IEA Greenhouse Gas R & D Programme.
Implementacja dyrektywy UE 2009/31/WE w sprawie geologicz-
nego składowania dwutlenku węgla, Guidance Document 2,
Characterisation of the Storage Complex, CO₂ Stream
Composition, Monitoring and Corrective Measures, 27: 178–187.

Strony internetowe

Projekt COREu, <<https://coreu.eu/>> (dostęp: 27.08.2025).



Dr inż. Marek JANIGA
Adiunkt 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 Małgorzata WENDORFF-BELON
Starszy specjalista inżynierijno-techniczny w Zakładzie
Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: malgorzata.wendorff-belon@inig.pl



Mgr inż. Wojciech BIELEŃ
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie
Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: wojciech.bielen@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU BADANIA ZŁOŻ ROPY I GAZU

- pobór wgłębných i powierzchniowych próbek płynów złożowych;
- kompleksowe badania i analizy zmian fazowych próbek płynów złożowych na zestawie aparatów PVT firmy Vinci, Chandler i Ruska;
- modelowanie procesu wypierania ropy gazem na fizycznym modelu złoża tzw. „cienka rurka”;
- pomiar lepkości ropy wiskozymetrem kulkowym lub kapilarnym w warunkach PT;
- optymalizacja procesów powierzchniowej separacji ropy naftowej;
- laboratoryjne i symulacyjne badania warunków wytrącania się parafin, asfaltenów w ropie oraz tworzenia się hydratów w gazie;
- badanie skuteczności działania chemicznych środków zapobiegających tworzeniu się hydratów;
- laboratoryjne modelowanie procesów wypierania ropy gazem w warunkach zmieszania faz;
- badanie procesów sekwestracji CO₂ w solankowych poziomach wodonośnych, nasyconych gazem ziemnym;
- badania na długich rdzeniach wiertniczych dla oceny efektywności metod zwiększenia stopnia odzysku ropy – Enhanced Oil Recovery (EOR).



Kierownik: dr inż. Marcin Warnecki Adres: ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno
Telefon: 13 436 89 41 w. 5226, 5231, 5224 Faks: 13 436 79 71 E-mail: marcin.warnecki@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy