

Piotr Such

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Przestrzeń porowa skał łupkowych

Wstęp

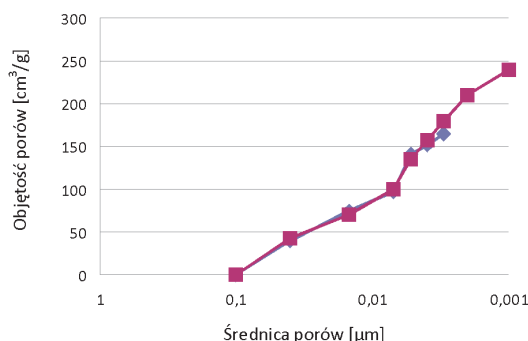
Wykonano serie badań metodycznych dla próbek skał łupkowych z utworów sylurskich. Jedynym kryterium doboru była wartość porowatości otwartej zawierająca się w granicach 4÷10%. Przestrzeń porową badano metodami porozymetrii rtęciowej oraz metodami absorpcji/desorpcji helu w temperaturach azotowych. Analizowano otrzymane

rozkłady średnic porów, wykorzystując krzywe różnicowe i kumulacyjne rozkładu średnic porów. Obliczenia wykonywano przy zastosowaniu modelu cylindrów kapilarnych dla przestrzeni porowej. Wykorzystano elementy rachunku fraktalowego. Wydzielono typowe parametryzacje przestrzeni porowej i scharakteryzowano ich możliwości filtracyjne.

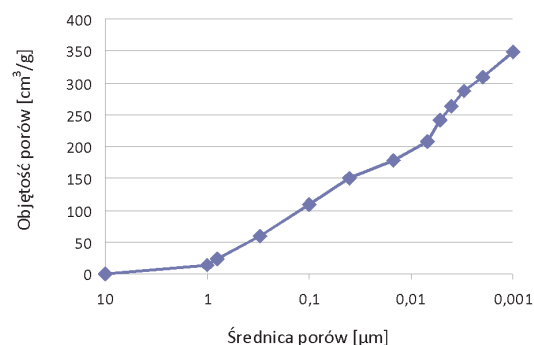
Badania

Do badań wybrano i przygotowano 34 próbki skał sylurskich z różnych odwiertów i basenów. Wykonano oznaczenia porowatości metodami przygotowanymi w INiG dla skał łupkowych [1]. Dla wszystkich skał wykonano oznaczenia porozymetrii rtęciowej w zakresie ciśnień do 60 000 psi. Metoda ta jest dobrze znana [1] i pozwala na wyznaczenie rozkładu średnic porów do wielkości 4 nm przy zastosowaniu modelu cylindrów kapilarnych. Próbki do badań przygotowywano metodą opisaną w pracy [1]. Dla 8 wybranych próbek reprezentujących różne typy przestrzeni porowej wykonano dodatkowo badania aparatem Tristar II, który umożliwia pomiar średnic porów w zakresie do 1 μm metodą absorpcji/desorpcji helu w temperaturach azotowych. Aparat pozwala na obliczenie rozkładu średnic porów dla modelu cylindrów i kul kapilarnych.

Zgodność przebiegu krzywych otrzymywanych z obu aparatów została potwierdzona w pracy [1]. Dla próbek, dla których wykonano obie analizy, wykreślono wspólną krzywą obejmującą cały zakres analizowanych porów. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe krzywe z obu aparatów, a na rysunku 2 – wspólną krzywą obejmującą cały zakres badanych porów. Badania porowatości pozwoliły na rzetelne wykonanie poprawki na efekt brzegowy, obecny dla porów większych od 1 μm .



Rys. 1. Porównanie przebiegów krzywych rozkładu średnic porów dla aparatów AutoPore (porozymetria rtęciowa – krzywa niebieska) i Tristar II (absorpcja/desorpcja – krzywa czerwona) dla porów mniejszych od 0,1 μm



Rys. 2. Połączone krzywe prezentowane na rysunku 1 dla całego zakresu średnic porów

Analiza przebiegów obu krzywych rozkładu średnic porów pozwala na:

- stwierdzenie bardzo dobrej zgodności przebiegu obu krzywych,
- dostarczenie przez krzywą porozymetryczną informacji o średnicach porów do 0,0033 μm ,
- analizę porowatości i gęstości badanych próbek metodami opisanymi w pracy [1], która umożliwia oszacowanie zawartości nanoporów w przestrzeni porowej. Jest to różnica pomiędzy objętością porów zliczonych z pomiarów porowatości a objętością zliczoną z pomiaru porozymetrycznego po odjęciu efektu brzegowego.

Tak więc mając do dyspozycji komplet pomiarów obejmujący:

- pomiary porowatości całkowitej i całkowitej otwartej wykonane dla każdej próbki,
- pomiary porozymetryczne wykonane w maksymalnym możliwym zakresie (do 0,0033 μm) dla każdej próbki,
- dobrane dla każdego typu krzywej rozkładu średnic porów pomiary absorpcji/desorpcji,

można oszacować wielkość efektu brzegowego, poprzez porównanie wyników obliczeń porowatości dla porometrii helowej oraz zliczonej ze sklejonej krzywej rozkładu – pozwala to oszacować dolną granicę wielkości porów.

Po odjęciu wartości efektu brzegowego można dla krzywych porozymetrycznych oszacować liczbę nanoporów

$$E(b) = P(o) - P(z) \quad (1)$$

gdzie:

$E(b)$ – wielkość efektu brzegowego,

$P(o)$ – całkowita porowatość otwarta, wyliczona z pomiarów porometrii helowej i rtęciowej,

$P(z)$ – porowatość zliczona ze sklejonej krzywej kumulacyjnej rozkładu średnic porów.

$$V(n) = V(p) \cdot p(o) - V(a) \cdot m \quad (2)$$

gdzie:

$V(n)$ – objętość porów o średnicach mniejszych od 0,0033 μm ,

$V(p)$ – objętość porów otwartych,

$p(o)$ – całkowita porowatość otwarta,

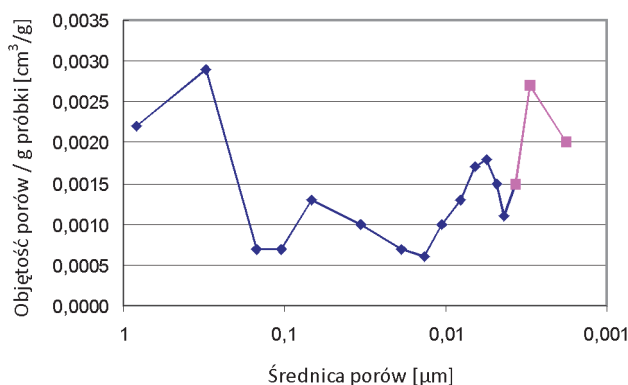
m – masa próbki,

$V(a)$ – objętość porów na 1 g próbki, zliczona z krzywej kumulacyjnej pomiaru porozymetrycznego i skompensowana ze względu na efekt brzegowy.

Mając daną krzywą rozkładu średnic porów z porozymetru oraz wyliczoną zawartość nanoporów, można przeanalizować parametry przestrzeni porowej skał łupkowych [5].

Analiza krzywych różnicowych

Przeanalizowano wszystkie krzywe różnicowe [2]. Otrzymane wyniki pokazują trójdzielność tych krzywych dla wszystkich przebadanych skał. Na rysunku 3 przedstawiono jedną z krzywych różnicowych. Tego typu krzywe są typowe dla wszystkich skał łupkowych – wykazują charakterystyczne piki dla wartości 0,6÷0,3 μm oraz dla wartości 0,07 μm . Trzecią charakterystyczną częścią wykresu są pory o średnicach mniejszych od 0,01 μm , traktowane jako całość. Ta trójdzielność występuje w każdej próbce, zmieniają się tylko względne wysokości poszczególnych pików. Dają one w rezultacie trzy podstawowe typy krzywych kumulacyjnych rozkładu średnic porów.

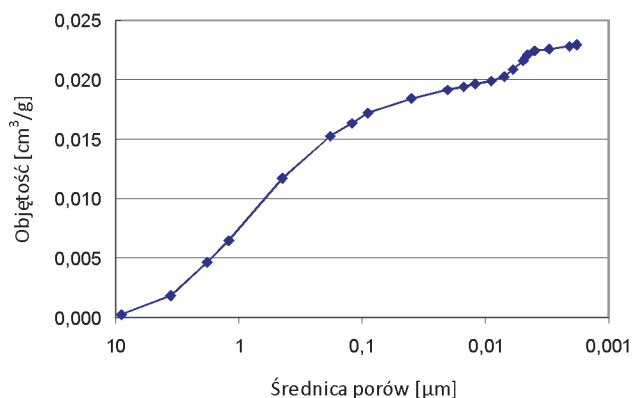


Rys. 3. Typowy przebieg krzywej różnicowej – kolorem różowym zaznaczono nanopory pomierzone aparatem Tristar

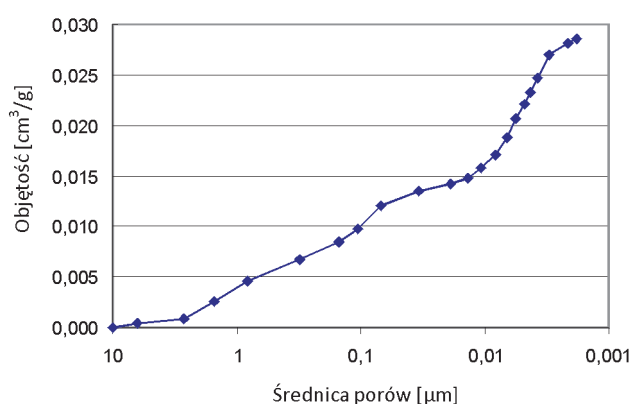
Analiza krzywych kumulacyjnych

Podstawowe trzy typy krzywych kumulacyjnych zamieszczono na rysunkach 4 i 5. Dodatkowym podtypem jest krzywa rozkładu dla skał posiadających system naturalnych mikrospekkań. Wyróżniają się one w krzywej kumulacyjnej charakterystycznymi uskokami. Przykład takiej krzywej zamieszczono na rysunku 7.

Typ I – można go nazwać mikroporowym, charakteryzuje się przewagą porów o średnicach większych od 0,1 μm w przestrzeni porowej. Typ ten jest zdefiniowany poprzez zawartość nanoporów (o średnicach mniejszych od 0,01 μm), która w przestrzeni porowej nie może przekraczać 30%.



Rys. 4. Typowy przebieg krzywej typu I – próbka mikroporowa



Rys. 5. Typowy przebieg krzywej typu II – próbka nanoporowa

Typ II – nanoporowy, będzie się charakteryzował zawartością porów większych od 0,1 µm mniejszą od 30%.

Są to granice rozróżniające skały mikro- i nanoporowe.

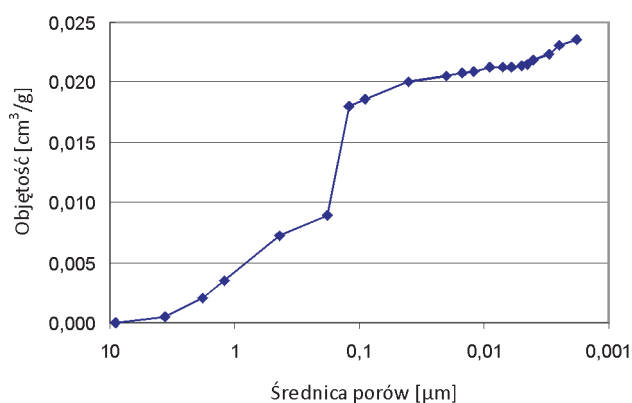
W sumie z badanych 34 próbek skał 19 charakteryzowało się krzywą typu I, zaś 15 – typu II. Zawartości mikro- i nanoporów w poszczególnych skałach oraz war-

tości średnie tych wielkości dla poszczególnych typów zamieszczono w tabelicy 1.

Cechą charakterystyczną obu przebiegów krzywych jest brak wartości średnicy progowej w zakresie mikroporów, przy czym można stwierdzić, że pierwszy typ krzywej nie ma w ogóle zaznaczonych punktów charakterystycznych, natomiast dla typu II wyraźnie zaznaczają się dwa punkty przegięcia krzywej w zakresie nanoporów (pierwszy to wartość progowa, od której zaczyna się gwałtowny wzrost nasycenia przestrzeni porowej, i drugi – przy przejściu do stanu pełnego nasycenia).

Trzeci typ krzywej przedstawiono na rysunku 6 (nie należący do bazy danych). Charakterystyczny uskok na krzywej odpowiada penetracji przez rtęć systemu istniejących spękań.

Prezentowana analiza dotyczy skał łupkowych o porowatości powyżej 4%, czyli skał zbiornikowych dla złóż niekonwencjonalnych. Dla niższych porowatości przebiegi krzywych kumulacyjnych są bardziej nieregularne (przy zachowaniu tego samego schematu).



Rys. 6. Skała mikroszczelinowa

Tabela 1. Parametry krzywych kumulacyjnych dla poszczególnych typów

Typ	Liczba próbek o zawartości mikroporów o śred. > 0,1 µm				Wartość średnia
	30÷35%	35÷40%	45÷50%	>50%	
I	7	4	3	5	36,9%
Typ	Liczba próbek o zawartości nanoporów o śred. < 0,01 µm				Wartość średnia
	30÷35%	35÷40%	45÷50%	>50%	
II	6	2	4	3	41,36%

Możliwości transportu płynów złożowych

Dla skał z istniejącym systemem mikrospekąń możliwości transportu płynów złożowych będą funkcją rozwartości

oraz powierzchni szczelin, przy czym będą to raczej skały o charakterze konwencjonalnym, szczelinowym.

Natomiast w kręgu naszych zainteresowań pozostają możliwości transportu płynów przez przestrzeń porową skał łupkowych. Do analizy możliwości transportu zastosowano rachunek fraktalowy.

Idea fraktalnego wymiaru porowatości opiera się na zgeneralizowanym modelu gąbki Mengera [6, 8, 9]. Wstrzykując rtęć (tak jak w pomiarach porozymetrycznych) do gąbki Mengera o objętości przestrzeni porowej V , otrzymuje się wzrost masy gąbki proporcjonalny do objętości wstrzykiwanej rtęci i powiązany z promieniem porów (a więc z ciśnieniem kapilarnym). Ostatecznie otrzymuje się zależność [8]:

$$V \approx P(3 - D) \quad (3)$$

gdzie:

V – objętość przestrzeni porowej,

P – ciśnienie kapilarne,

D – wymiar fraktalny.

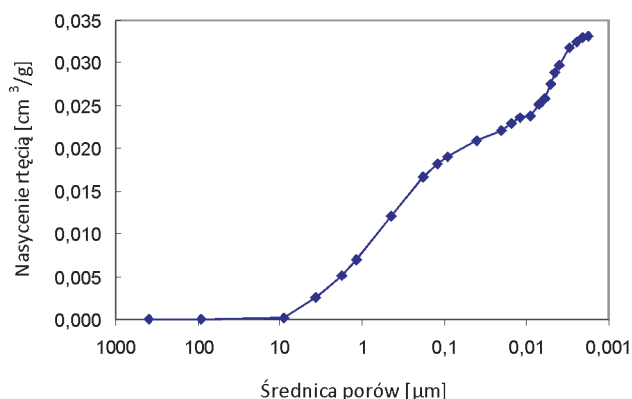
Ta formuła na wykresie typu log-log daje dla struktury fraktalnej linię prostą o współczynniku kierunkowym (3D).

Wykonano krzywe typu log-log dla wszystkich krzywych kumulacyjnych. Wyznaczono przedziały średnic porów, dla których manifestuje się fraktalna struktura przestrzeni porowej.

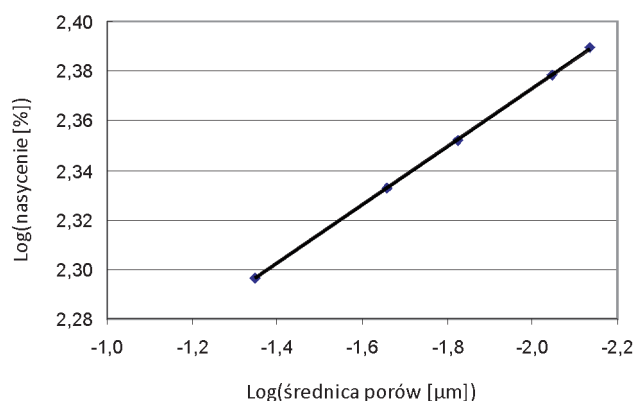
Na rysunku 7 zaznaczono wszystkie elementy ważne dla analizy fraktalnej przestrzeni porowej. Są to oznaczone kolejnymi cyframi: 1 – strefa efektu brzegowego, 2 – średnica progowa dla mikroporów, 3 – strefa, dla której poszukuje się wymiaru fraktalnego dla kanałów łączących mikropory, 4 – strefa perkolacji dla nanoporów, 5 – strefa wymiaru fraktalnego dla nanoporów.

Dla skał grupy I (o dominacji mikroporów) stwierdzono, że struktura fraktalna dla kanałów łączących poszczególne pory manifestuje się w przedziale $0,09 \div 0,007 \mu\text{m}$. W dwóch skrajnych przypadkach otrzymano zależność fraktalną sięgającą $0,3 \mu\text{m}$. Wyliczone wymiary fraktalne zawierają się w granicach $2,84 \div 2,9$. Dla mikroporów pierwsza perkolacja (czyli najpierw wyraźny punkt przegięcia, a potem gwałtowny wzrost nasycenia rtęcią przestrzeni porowej) praktycznie nie zaznacza się – nie można wyznaczyć jednoznacznie średnicy progowej.

Z tego powodu przyjęto wartość średnicy progowej odpowiadającą pierwszej wartości modalnej (rysunek 3). Waha się ona w granicach $1 \div 0,3 \mu\text{m}$. Na rysunku 8 przedstawiono sposób wyznaczenia wymiaru fraktalnego. Zaznaczono odcinek prostoliniowy na wykresie typu log-log (logarytm nasycenia przestrzeni porowej – logarytm średnicy porów) [8]. W ten sposób wyznaczono zarówno



Rys. 7. Elementy, dla których wyznaczono wymiary fraktalne



Rys. 8. Wykres log-log dla krzywej kumulacyjnej (wartości średnic porów, w których manifestuje się struktura fraktalna to $0,045 \div 0,007 \mu\text{m}$, wymiar fraktalny = 2,88)

wymiary fraktalne, jak i zakresy średnic, dla których zaznacza się struktura fraktalna.

Dla grupy drugiej (nanoporowej) struktura fraktalna właściwie nie zaznacza się w zakresie porów większych od $0,01 \mu\text{m}$. Po przekroczeniu tej wartości na krzywej zaznacza się wyraźnie punkt przegięcia, a następnie wyraźna perkolacja związana z nanoporami (odcinek 4 z rysunku 7). Odpowiadają jej wymiary fraktalne rzędu $2,4 \div 2,55$, natomiast kanały porowe (odcinek 5 z rysunku 7) manifestują się dla średnic poniżej 6 nm . Otrzymane wymiary fraktalne to wielkości rzędu $2,7 \div 2,75$.

Przepływ w przestrzeni mikroporowej jest zgodny z prawem Darcy'ego [3, 7], zaś analiza fraktalna pozwala na oszacowanie rozkładu średnic kanałów porowych, a następnie na oszacowanie ich liczby [8].

W przypadku przestrzeni nanoporowych prawo Darcy'ego nie obowiązuje [2]. W tym przedziale średnic mamy do czynienia z przepływem dyfuzyjnym, tzw. przepływem z poślizgiem molekuł gazu, związanym z wymiarami porów. Dochodzą do tego zjawiska i siły związane

z absorpcją. Modele przepływu silnie zależą od ciśnienia i temperatury [3, 7], tym niemniej podstawą każdego mo-

delu jest poprawne wyznaczenie rozkładu średnic kanałów porowych.

Podsumowanie

1. Przeanalizowano przestrzenie porowe skał łupkowych. Stwierdzono, że mimo znacznego zróżnicowania facyjnego można je pogrupować w dwie klasy: skały mikro- i nanoporowe. Wyznaczono parametry obu wydzielonych grup.
2. Zastosowano rachunek fraktalowy w celu scharakteryzowania sieci kanałów porowych łączących pory. Określono zakresy średnic, dla których manifestuje się struktura fraktalna.
3. Wydzielone parametry będą podstawą do stworzenia modelu przepływu przez przestrzeń porową skał łupkowych.

Literatura

- [1] Darłak B., Kowalska-Włodarczyk M., Such P.: *Methodological aspects of porosity and pore space measurements in shale rocks*. „Nafta-Gaz” 2011, nr 5, s. 326–330.
- [2] Javadpour F., Fisher D., Unsworth M.: *Nanoscale gas flow in shale gas sediments*. „Journal of Canadian Petroleum Technology” 2007, vol. 46, no. 10, s. 55–61.
- [3] Javadpour F.: *Nanopores and Apparent Permeability of Gas Flow in Mudrocks*. „Journal of Canadian Petroleum Technology” 2009, vol. 48, no. 8, s. 16–21.
- [4] Leśniak G., Such P.: *Fractal approach. Analysis of images and diagenesis in pore space evaluation*. „Natural Resources Research” 2005, vol. 14, no. 4, s. 317–324.
- [5] Loucks R. G., Reed R. M., Ruppel S. C., Hammes U.: *Spectrum of Pore Types in Siliceous Mudstones in Shale Gas Systems*. AAPG Hedberg Conf. 5–10 December 2010, Austin, Texas.
- [6] Peitgen H. O., Jurgens H., Saupe D.: *Granice chaosu – fraktale*. Warszawa, Wyd. Nauk. PWN, 1995.
- [7] Roy S., Raju R., Cuang H. F., Cruden B. A., Mayyappan M.: *Modelling Gas Flow Through Microchannels and Nanopores*. „Journal of Applied Physics” 2003, vol. 93, no. 8, s. 4870–4879.
- [8] Such P.: *Zastosowanie rachunku fraktalowego w badaniach przestrzeni porowej skał zbiornikowych*. Prace IGNiG 2002, nr 115, s. 27.
- [9] Turcotte D. L.: *Fractals and Chaos in Geology and Geophysics*. Cambridge University Press, 1997.



Dr hab. Piotr SUCH, prof. INiG – absolwent Uniwersytetu Jagiellońskiego, kierunek fizyka, specjalność fizyka jądrowa; zastępca Dyrektora ds. Poszukiwania Złóż Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Specjalizuje się w badaniach fizycznych właściwości skał i płynów złożowych. Autor i kierownik kilkudziesięciu prac eksperckich dla przedsiębiorstw naftowych. Członek Rady Naukowej INiG.

ZAKŁAD OCHRONY ŚRODOWISKA

Zakres działania:

- analiza zagrożeń środowiska, związanych z działalnością przemysłu naftowego i gazowniczego;
- monitoring jakości środowiska (powietrza, wód i gleby) na terenach przemysłowych;
- badania ścieków i odpadów oraz ocena ich potencjalnej szkodliwości;
- inwentaryzacja emisji, w tym emisji gazów cieplarnianych;
- opracowanie i weryfikacja technologii środowiskowych w przemyśle nafty i gazu;
- ocena jakości paliw węglowodorowych: gazu ziemnego, koksowniczego, gazów wytwarzanych w przemyśle, biogazu, skroplonych gazów węglowodorowych;
- badanie składu morfologicznego odpadów komunalnych, pomiary emisji metanu, ocena produktywności gazowej składowisk i sporządzanie linii bazowych emisji;
- monitoring jakości gazu ziemnego w systemie gazowniczym;
- pomiary i ocena narażenia zawodowego na szkodliwe czynniki chemiczne i fizyczne w środowisku pracy;
- badania podkładów kolejowych odpadowych, wykorzystywane do ich klasyfikacji pod względem bezpieczeństwa dla środowiska;
- identyfikacja środków stosowanych do skażenia alkoholu etylowego.

Kierownik: dr Ewa Kukulska-Zajęc
Telefon: 12 653-25-12 w. 134

Adres: ul. Bagrowa 1, 30-733 Kraków

Faks: 12 653-16-65

E-mail: ewa.kukulska@inig.pl