

Ocena parametrów przestrzeni porowej łupków menilitowych z odsłonięcia w Birczy

The assessment of Menilite Shales pore space parameters from an outcrop in Bircza

Lidia Dudek, Konrad Ziemianin

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Celem pracy było scharakteryzowanie przestrzeni porowej łupków menilitowych występujących w odsłonięciach powierzchniowych z rejonu Birczy w jednostce skolskiej. Wszystkie próbki zostały pobrane z całego profilu stratygraficznego w jednym odsłonięciu w Birczy o długości 1 m. Struktura porowa próbek łupków wygrzanych w 105°C była mierzona metodą porozymetrii rtęciowej (ang. *mercury injection capillary pressure*, MICP) w temperaturze otoczenia oraz metodą adsorpcji azotu w temperaturze wrzenia ciekłego azotu. Ze względu na deformację przestrzeni porowej pod wpływem wysokich ciśnień roboczych rtęci, z krokami ciśnienia od 0 do 4136,84 bara, mikropory i mezopory można błędnie interpretować. Jako metodę uzupełniającą zastosowano więc pomiar adsorpcji azotu w celu prawidłowego obliczenia całkowitej połączonej objętości porowej. Na wykresach dV/dD (pochodnych objętości względem średnicy) połączono wyniki z obu technik pomiarowych, uzyskując pełniejszy obraz rozkładu objętości porów. W pracy przedstawiono możliwość dokładniejszego obliczenia objętości porów na podstawie nowego podejścia do analizy wykresów pochodnych. Obie metody zapewniają również kompleksową ocenę parametrów struktury porów, w tym powierzchni właściwej (ang. *specific surface area*, SSA), objętości mikro- i mezoporów oraz rozszerzonego zakresu rozkładu wielkości porów (ang. *pore size distribution*, PSD). Porównując wyniki metody adsorpcyjnej z użyciem azotu z wynikami porozymetrii rtęciowej, należy pamiętać o różnicach w zakresach obu technik badawczych oraz o tym, że azot i rtęć rejestrują struktury porowe w znacząco odmienny sposób. Zatlaczanie rtęci do struktury porowej jest regulowane przez przewężenia porów, podczas gdy zjawisko adsorpcji jest kontrolowane przez powierzchnię porów. Zastosowanie porozymetrii rtęciowej i adsorpcji azotu do łupków menilitowych pokazuje, jak użycie tych dwóch metod może wpłynąć na uzyskanie wzajemnie uzupełniających się informacji, które weryfikują obliczenia objętości porowej głównej skały macierzystej dla karpaccich rop naftowych.

Słowa kluczowe: łupki menilitowe, adsorpcja, porozymetria rtęciowa, objętość porowa.

ABSTRACT: The aim of this paper is to characterize pore space of superficial Menilite Shales from Bircza area within the Skole Unit. All specimens were sampled from single outcrop in Bircza at the distance of 1 m in the whole stratigraphic profile. Pore structure of shale samples preheated at temperature of 105°C was measured by both mercury injection capillary pressure (MICP) at ambient temperature and nitrogen adsorption at liquid nitrogen boiling point. Considering deformation of pore space under high mercury working pressures with pressure steps from 0 to 4136.84 bar, misinterpretation of micropores and mesopores is possible. Therefore, the nitrogen adsorption was used as a supplementary method in order to properly compute the total pore volume. In the dV/dD graphs (diameter derivative of a volume) the results from both measuring techniques were combined, thus obtaining more complete picture of pore volume distribution. The paper presents potential for more precise pore volume computation based on the analyses of their derivative graphs. Both methods provide also complex assessment of pore structure parameters, including specific surface area (SSA), volumes of micro- and mesopores and the extended range of pore size distribution (PSD). When comparing the results of the nitrogen adsorption method with those of the mercury injection method, it is necessary to keep in mind that there are different operating ranges of both methods as the nitrogen and mercury report the pore structures in a very different ways. Forced penetration of mercury into the pore structure is controlled by pore bottlenecks, while the process of adsorption is controlled by the pore surface area. The application of both mercury injection and nitrogen adsorption for Menilite Shales shows how the use of these two methods can provide complementary information that verifies pore volume calculations of the Carpathian petroleum main source rock.

Key words: Menilite Shales, adsorption, mercury injection capillary pressure (MICP), pore volume.

Wstęp

W niniejszym artykule przedstawiono obliczenia całkowitej połączonej objętości porowej dla wybranych próbek łupków menilitowych z obu zastosowanych metod – porozymetrii rtęciowej (ang. *mercury injection capillary pressure*, MICP) i adsorpcji azotu. Ze względu na niedoszacowanie całkowitej połączonej objętości porowej z porozymetrii rtęciowej w niniejszej pracy zastosowano pomiar adsorpcji azotu jako metodę uzupełniającą do obliczania mikro- i mezoporów. Należy mieć na uwadze, że zatłaczanie rtęci do próbki w przypadku bardzo wysokich ciśnień ma wpływ na ściśliwość struktury skały, możliwość pęknięcia i otwierania zamkniętych porów oraz będzie wpływać na dane gromadzone przy tak wysokich ciśnieniach. W związku z tym do badania bardzo małych porów, w przedziale od 1,7 nm do 200 nm, wykorzystano adsorpcję azotu. Połączenie zatłaczania rtęci i adsorpcji azotu daje informację o całej strukturze porowej. Jednakże należy pamiętać, że azot i rtęć rejestrują struktury porowe w odmienny sposób. Zatłaczanie rtęci do struktury porowej jest regulowane przez przewężenia porów, tzw. gardziele, podczas gdy zjawisko adsorpcji jest kontrolowane przez powierzchnię porów (Dudek, 2016, 2020).

Miejsca poboru próbek zaznaczono na szkicowych mapach (rys. 1 i 2). Wyniki badań zaprezentowano na rysunkach 3 i 4 oraz w tabelach 2 i 3 w dalszej części opracowania, natomiast wartości porowatości i rozkłady porów – w tabeli 1.

Techniki badawcze i materiały

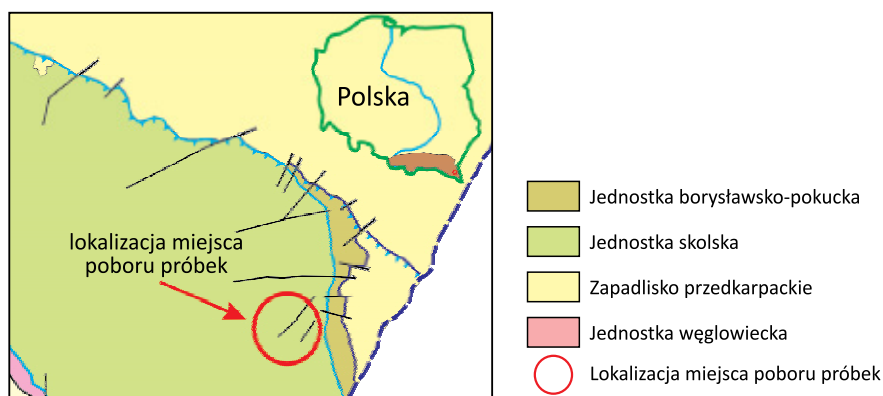
Materiały

Badaniom MICP i adsorpcji azotu zostały poddane łupki menilitowe pobrane z odsłonięcia w Birczy. Skały zostały wcześniej wysuszone w temperaturze 105°C przez 24 godziny, skruszone w moździerzu i przesiane przez sito 0,5–1 mm.

Próbki podzielono na dwie jednorodne części, które posłużyły do pomiarów adsorpcji azotu, badań porozymetrycznych i pomiaru gęstości.

Adsorpcja azotu

Fizyczna adsorpcja gazu jest techniką określającą dokładnie ilość zaadsorbowanego gazu na materiale skalnym. Jest ona miarą właściwości porowych i struktury skały. Izotermy uzyskane z adsorpcji (N_2) przy zastosowaniu szerokiego przedziału ciśnień względnych (P/P_0) mogą dostarczać informacji o powierzchni właściwej (SSA), objętości porowej i rozkładzie wielkości porów (PSD) od 1,7 nm do 200 nm. Klasyczny model wielkości porów opracowany przez Barretta et al. (1951), oparty na równaniu Kelvina i skorygowany na adsorpcję wielowarstwową, jest najszerzej stosowany do obliczeń PSD. Natomiast do oceny pola powierzchni właściwej materiałów porowych z danych adsorpcji najszerzej stosowana jest metoda BET (Brunauer et al., 1938). W niniejszej pracy pomiary adsorpcyjne na skałach formacji łupków menilitowych wykonano za pomocą aparatu TriStar II 3020 (Micromeritics). Izotermy adsorpcji azotu otrzymano w temperaturze ciekłego azotu $-195,8^\circ C$. Do badania użyto 22 próbek pobranych z odsłonięcia w Birczy – jednostka skolska. Rozdrobnione próbki, o masie poniżej 1 grama, poddano dwukrotnemu suszeniu, najpierw w suszarce w temperaturze $105^\circ C$, a następnie w przedmuchu suchym azotem, w zaprogramowanym 15-godzinnym cyklu w narastającej temperaturze $10^\circ C/minutę$. Finalnie osiągnięto temperaturę również $105^\circ C$. Procedura wygrzewania została wykonana na aparacie SmartPrep, który jest częścią aparatu TriStar II 3020 do badań adsorpcyjnych (Dymaczewski et al., 2020). Suszenie i odgazowanie próbek miało na celu usunięcie z przestrzeni porowej wilgoci, resztek solanki i gazu w celu eliminacji zjawiska konkurowania analitu z płynami złożowymi o miejsca aktywne na powierzchni sorbentu (Cicha-Szot et al., 2015). Następnie próbkę chłodzono do temperatury pokojowej, również w przedmuchu suchym gazem (azotem).

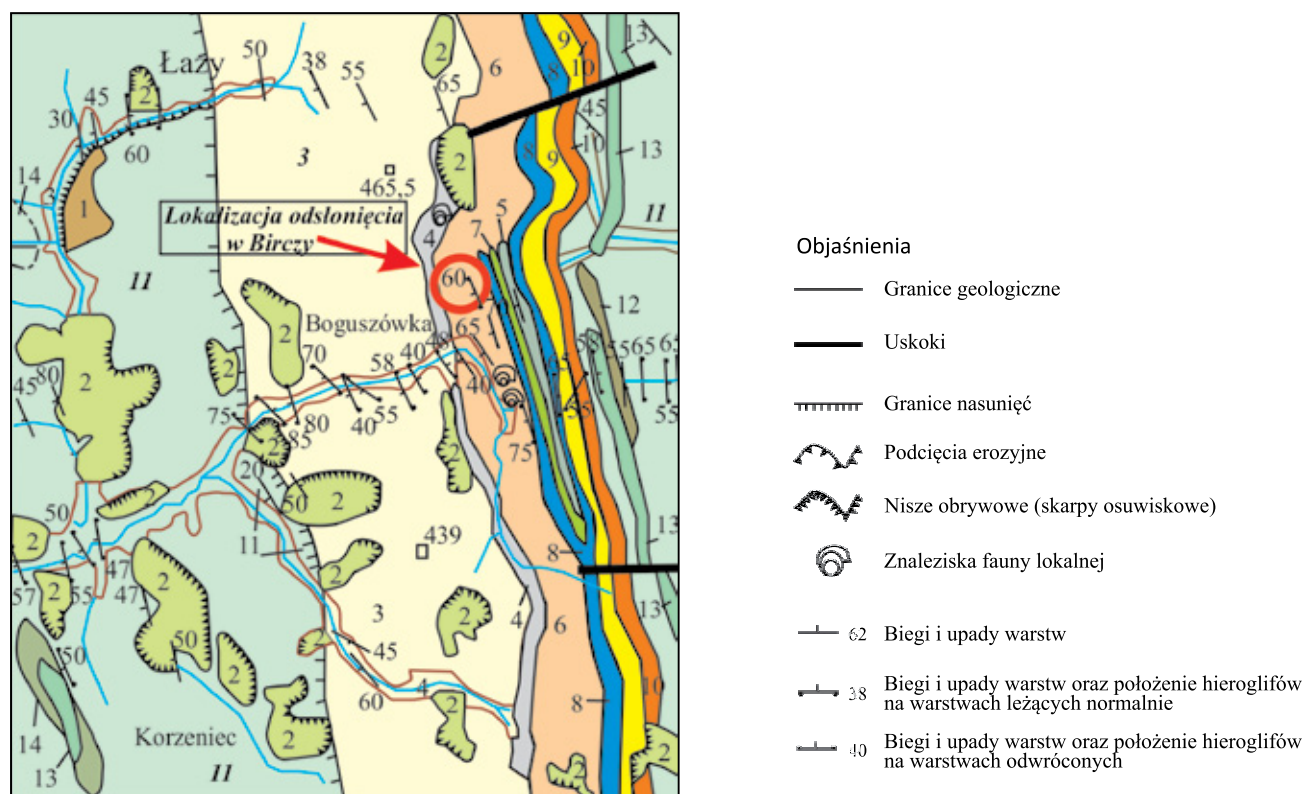


Rys. 1. Obszar badań na tle mapy geologicznej (Jankowski i Probulski, 2011)

Fig. 1. Research area on the background of geological map (Jankowski and Probulski, 2011)

Tak przygotowaną próbkę dokładnie ważono zarówno przed suszeniem, jak i po, a następnie umieszczono w układzie pomiarowym urządzenia Tristar II 3020, wewnątrz tuby pomiarowej, gdzie po kilkukrotnym przepłukaniu jej helem wytwarzano próżnię. Następnie próbkę z próbką zanurzono w ciekłym azocie, po czym w zautomatyzowanym trybie przeprowadzono procedurę pomiarowo-analityczną. Poprzez zmianę warunków ciśnieniowych od 0,05 do 1 (P/P_0) otrzymano punkty pomiarowe (52 punkty) dla wybranych ciśnień

względnych, uzyskując pełen przebieg izotermy adsorpcji. Izotermę następnie przeliczano przez wybrany model BET (Brunauer, Emmett oraz Teller) (Brunauer et al., 1938) oraz BJH (Barrett, Joyner, Halenda) (Barrett et al., 1951) z krzywej adsorpcji, używając funkcji statystycznej grubości warstwy adsorpcyjnej $t(P/P_0)$ w postaci równania Halseya (1948) z zastosowaniem korekcji Faassa (1981) w celu uzyskania danych: powierzchni właściwej (SSA) oraz funkcji rozkładu objętości porów (PSD).



Objaśnienia barw i symboli

1	mułki, gliny, piaski i rumosze skalne, deluwialne (Czwartorzęd)
2	mułki, gliny i rumosze skalne, koluwalne (Czwartorzęd)
3	piaskowce cienkoławicowe, średnioławicowe i gruboławicowe oraz łupki (Neogen)
4	łupki z wkładkami piaskowców (łupki z Niebylca) (Paleogen–Neogen)
5	wapień cienkoławicowe (wapień z Jasła) (Paleogen)
6	łupki menilitowe z wkładkami piaskowców kwarcowych (Paleogen–Oligocen)
7	piaskowce kwarcowe (piaskowce kliwskie) (Paleogen)
8	rogowce warstwy podrogowcowe (Paleogen–Oligocen)
9	łupki i piaskowce cienkoławicowe (Paleogen–Eocen)
10	łupki pstre (Paleogen–Eocen)
11	piaskowce cienkoławicowe i średnioławicowe, łupki z wkładkami margli i łupków pstrych (nierozdzielone) (Kreda górną–Paleocen)
12	mułowce z egzotykami i olistolitami wapieni typu sztramberskiego (Kreda górną)
13	margle (margle z Węgierki) (Kreda górną)
14	piaskowce gruboławicowe, zlepieńcowate, płytowe i rozsypliwe (Kreda górną)

Rys. 2. Fragment szczegółowej mapy geologicznej Polski (za Gucik, 1986; Wasiluk i Gaździcka, 2005)

Fig. 2. Fragment of detailed geological map of Poland (after Gucik, 1986; Wasiluk and Gaździcka, 2005)

Tabela 1. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych (MICP)
Table 1. The summary of mercury injection capillary pressure (MICP) tests results

Nr próbki	Gęstość materiału *			Porowatość		Powierzchnia właściwa BET [m ² /g]	Udział porów z krzywej kumulacyjnej [µm]			Rozkład średnic porów zakresami [µm]					
	p	f	c	całkowita	otwarta		>1	>0,1	>0,03	>0,003	<10;	1;	0,1;		
		[g/cm ³]		[%]	[%]			[%]			[%]		[%]		
Biereza – jednostka szkolna															
1	2,34	2,33	1,86	20,38	19,97	6,5332	14,30	28,10	38,40	61,60	100,00	14,30	13,80	33,50	38,40
2	2,57	2,55	1,27	50,66	50,35	15,6043	17,00	38,40	47,80	57,00	100,00	17,00	21,40	18,60	43,00
3	2,55	2,54	1,81	29,04	28,79	18,9975	15,70	27,80	36,20	56,50	100,00	15,70	12,10	28,70	43,50
4	2,30	2,30	1,86	19,11	19,08	11,7347	21,40	40,00	52,20	92,70	100,00	21,40	18,60	52,70	7,30
5	2,32	2,31	1,81	22,03	21,94	7,6365	20,50	39,70	50,30	67,30	100,00	20,50	19,20	27,60	32,70
6	2,36	2,35	1,89	19,88	19,66	9,6852	16,20	28,40	33,20	64,60	100,00	16,20	12,20	36,20	35,40
7	2,38	2,37	1,64	31,18	30,94	9,2215	27,60	56,80	68,90	81,10	100,00	27,60	29,20	24,30	18,90
8	2,34	2,34	1,79	23,70	23,63	10,3943	11,10	22,70	33,20	57,00	100,00	11,10	11,60	34,30	43,00
9	2,37	2,37	1,68	29,32	29,17	3,7977	23,20	60,30	78,90	89,70	100,00	23,20	31,10	29,40	10,30
10	2,41	2,40	1,95	19,01	18,88	8,3370	24,30	37,80	48,40	68,90	100,00	24,30	13,50	31,10	31,10
11	2,34	2,33	1,91	18,24	17,72	4,6991	11,60	20,00	26,80	38,40	100,00	11,60	8,40	18,40	61,60
12	2,36	2,33	1,81	23,36	22,43	12,7515	15,40	26,50	41,90	75,10	100,00	15,40	11,10	48,60	24,90
13	2,46	2,44	1,94	21,41	20,73	10,9323	11,60	25,40	35,90	58,60	100,00	11,60	13,80	33,20	41,40
14	2,33	2,31	1,90	18,64	18,09	7,6325	16,80	31,60	43,80	62,20	100,00	16,80	14,80	30,60	37,80
15	2,34	2,32	1,87	19,94	19,30	6,0710	19,20	33,00	42,40	62,20	100,00	19,20	13,80	29,20	37,80
16	2,59	2,58	2,02	22,04	21,61	5,6435	14,60	33,80	47,00	85,70	100,00	14,60	19,20	51,90	14,30
17	2,45	2,42	1,84	24,95	23,91	16,8785	10,30	21,10	48,10	85,90	100,00	10,30	10,80	64,80	14,10
18	2,53	2,49	1,95	23,04	21,93	11,4502	15,70	37,30	57,60	84,30	100,00	15,70	21,60	47,00	15,70
19	2,43	2,40	1,96	19,48	18,36	11,2553	14,30	26,20	35,90	63,20	100,00	14,30	11,90	37,00	36,80
20	2,51	2,49	2,00	20,44	19,88	10,0947	10,50	21,10	33,20	78,60	100,00	10,50	10,60	57,50	21,40
21	2,52	2,49	1,98	21,43	20,34	14,8796	11,60	24,10	36,80	78,60	100,00	11,60	12,50	54,50	21,40
22	2,42	2,40	1,54	36,42	35,81	10,5458	14,10	34,60	53,50	83,00	100,00	14,10	20,50	48,40	17,00

* p – proszek (<0,5 mm); f – frakcja (0,5–1 mm); c – całe kawałki (0,5–2 cm)

Badania porozymetryczne (MICP)

Pomiary MICP przeprowadzono przy użyciu porozymetru rtęciowego AutoPore IV serii 9500 firmy Micromeritics z krokami ciśnienia od 0 do 4136,84 bara, obejmującymi zakres średnicy gardzieli porów od około 300 μm do 0,004 μm . Pomiary przeprowadzono na materiale badawczym pokruszonym do frakcji 0,5–1 mm, a następnie wysuszonym w temperaturze 105°C przez 24 h. Analiza została przeprowadzona przy założeniu ciśnienia ewakuacji do wartości 50 $\mu\text{m Hg}$ przez 5 minut i czasu równoważenia wynoszącego 10 s. Kąt kontaktu rtęci z próbką wynosił 130°. Pomiar ciśnienia obejmował 75 punktów pomiarowych w zakresie od 2 do 4136,84 bara. Na etapie analizy niskociśnieniowej rejestrowano wartości do 2068,42 bara. Dane uzyskane z pomiarów MICP posłużyły jako informacje uzupełniające, dotyczące objętości porów i PSD badanych łupków menilitowych.

Pomiar gęstości

Pomiary wykonano za pomocą piknometru helowego. Urządzenie wykorzystuje zdolność helu do penetrowania nawet najmniejszych porów, czyli mikroporów, których średnica jest mniejsza niż 2 nm (Sing et al., 1985), lecz większa od średnicy van der Waalsa helu (280 pm). Dzięki temu w trakcie pomiaru uzyskuje się dokładną wartość gęstości szkieletowej. Procedura wyglądała następująco: badaną próbkę zważono, a następnie umieszczono w kalibrowanej komorze, do której wstrzyknięto określoną ilość helu. Z równania gazowego obliczono objętość szkieletu badanej próbki, a następnie jej gęstość szkieletową. Te same próbki umieszczane są w porozymetrze w celu ujednolicenia wyników. W czasie pomiarów porozymetrycznych uzyskuje się gęstość pozorną (objętościową) badanej próbki.

Analiza otrzymanych wyników pomiarowych z MICP

W tabeli 1 zestawiono wyniki z badań porozymetrycznych z procentowym udziałem porów dla poszczególnych próbek. Najwięcej najmniejszych porów, około 43,5%, posiadała próbka 3, najmniej, 7,3%, próbka 4. Najwięcej porów największych, 27,6%, w zakresie <10; 1> posiadała próbka 7, najmniej porów z tego zakresu, 10,3%, próbka 17. Największą porowatością otwartą, wynoszącą 50,35%, charakteryzowała się próbka 2, miała więc najlepsze warunki transportu mediów złożowych, natomiast najgorsze wykazywała próbka 11, porowatość otwarta wynosiła 17,72%.

Analiza objętości porowej z MICP i adsorpcji N_2

Szczegółowej analizie objętości przestrzeni porowej dokonano dla wybranych dwóch próbek – 1 oraz 22, jednakże analizę taką można również zastosować do pozostałych 20 próbek. Na rysunku 3 przedstawiono graficzną analizę objętości porowej wybranej próbki 1.

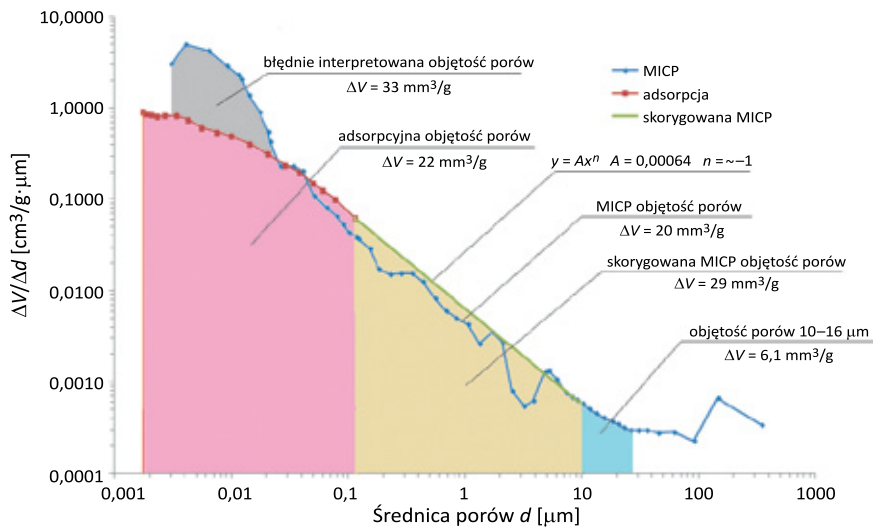
Analiza połączonych wykresów porozymetrii rtęciowej (kolor niebieski linii wykresu) z adsorpcją (kolor czerwony linii wykresu) ukazuje wyraźny trend. Na skali logarytmicznej wyniki dla niskich ciśnień porozymetrii rtęciowej oraz niskich ciśnień adsorpcji układają się wzdłuż linii prostej, co w rzeczywistości jest funkcją potęgową o wykładniku zbliżonym do -1 , tj. $y = A \times 1/x$, gdzie A jest wartością funkcji dla $x = 1$. Z powyższych rozważań wynika, że dla danego materiału próbki skalnej, po przeprowadzeniu wystarczająco dużej liczby testów porozymetrii rtęciowej, średnia wyników ułoży się wzdłuż tej funkcji potęgowej, a nie w sposób przypadkowy, zależny od miejscowych nieregularności próbki i jej miejscowych zniekształceń. Łupek menilitowy poddany działaniu ciśnienia i temperatury poprzez miliony lat posiada na danej głębokości strukturę jednorodną, która jest niezależna od sposobu jego pobrania i przygotowania do analizy. Dlatego też bardziej dokładną metodą obliczenia objętości porowej jest połączenie prostą linią obszarów niskociśnieniowych obu typów pomiarów.

W obszarze ograniczonym pochyloną linią prostą (funkcja potęgowa o wykładniku -1) widać część bezowego pola ograniczonego od góry niebieskim wykresem porozymetrii rtęciowej, które to pole daje objętość porową zaniżoną jako 20 mm^3/g , podczas gdy całkowita wartość tej objętości powinna być o 45% większa, tj. 29 mm^3/g . Działające ciśnienie rtęci powoduje zaciskanie przestrzeni porowych i tym samym mniejsza ilość rtęci wpływa do porów.

Wielu autorów nie uwzględnia również porów powyżej 10 μm , a wykres dla tej próbki wyraźnie ukazuje obecność porów w zakresie 10–26 μm i ich napełniania. Wiąże się to z dodatkową objętością porową 6,1 mm^3/g , która powinna zostać uwzględniona w obliczeniu porowatości całkowitej.

Pole powierzchni pod obszarem adsorpcji, zaznaczone kolorem różowym, przedstawiające objętość porową 22 mm^3/g , powinno zostać dodane do poprzednich dwóch pól (29 $\text{mm}^3/\text{g} + 6,1 \text{ mm}^3/\text{g}$), co daje w sumie 57,1 mm^3/g i przy gęstości materiałowej 2,33 g/cm^3 daje skorygowaną porowatość całkowitą próbki 11,8%. Tabela 2 przedstawia różne wartości porowatości dla tej próbki w zależności od zastosowanej metody.

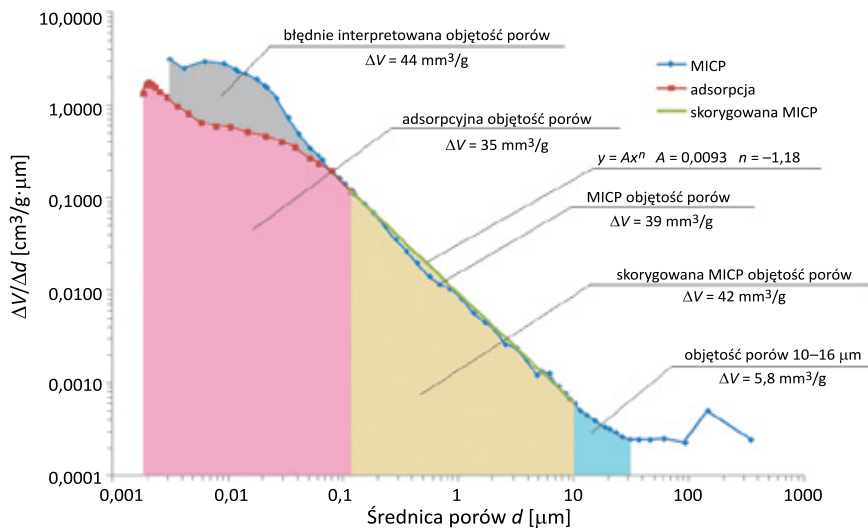
Na rysunku 3 przedstawiono objętość porową 33 mm^3/g (kolor szary), która jest błędna i powinna zostać zignorowana. Występuje ona przy zmianie ciśnienia 606,39–4136,84 bara ($\sim 3,7 \text{ tony}/\text{cm}^2$). W wyniku oddziaływania powyższych ciśnień 220 mm^3 rtęci zostaje ściśnięte o prawie 1,5%, tj. 3,1 mm^3 (współczynnik sprężystości objętościowej rtęci równy 25 GPa), co z pewnością jest uwzględnione przez producenta urządzenia, podobnie jak zmiana objętości rtęci pod wpływem wzrostu temperatury, przy wpływaniu rtęci do porów pod wysokim ciśnieniem. Jednakże producent urządzenia nie jest w stanie uwzględnić współczynnika sprężystości objętościowej badanego



Rys. 3. Analiza objętości porowej dla próbki 1
Fig. 3. Analysis of pore volume for sample no. 1

Tabela 2. Zestawienie porowatości dla próbki 1 według MICP i adsorpcji N₂
Table 2. Summary of the porosity for sample 1 according to MICP and adsorption N₂

Metoda	Porowatość dla próbki 1 [%]
MICP całkowite	32,0
MICP < 10 μm	10,7
Adsorpcja N ₂	4,9
Skorygowane całkowite	11,8



Rys. 4. Analiza objętości porowej dla próbki 22
Fig. 4. Analysis of pore volume for sample no. 22

Tabela 3. Zestawienie porowatości dla próbki 22 według MICP i adsorpcji N₂
Table 3. Summary of the porosity for sample 22 according to MICP and adsorption N₂

Metoda	Porowatość dla próbki 22 [%]
MICP całkowite	34,4
MICP < 10 μm	17,4
Adsorpcja N ₂	7,8
Skorygowane całkowite	16,7

materiału, który w przypadku łupków wynosi 10 GPa (Bulk Modulus), a to w połączeniu z gęstością szkieletową $2,33 \text{ g/cm}^3$ (objętość właściwa = $0,429 \text{ cm}^3/\text{g}$) powoduje ściśnięcie próbki o dodatkowe $15,1 \text{ mm}^3/\text{g}$ zawarte w odrzuconej wartości $33 \text{ mm}^3/\text{g}$ i tym samym zwolnienie dodatkowej przestrzeni do wtłoczenia rtęci. Pozostała wartość odrzuconej objętości porowej, będąca różnicą tych wartości, jest spowodowana wzrostem objętości wywołanym pękaniem porów pod wpływem tych wysokich ciśnień oraz modulem sprężystości objętościowej płynów zawartych w mikroporach, których penetracja rtęcią nie jest możliwa ze względu na ich małą średnicę.

Podobną analizę przestrzeni porowej do tej, jaką przeprowadzono dla próbki 1 (rys. 3), można również przeprowadzić dla próbki 22 (rys. 4). W tym drugim przypadku dopasowanie krzywej teoretycznej do rzeczywistej jest znacznie lepsze. Objętość porów skorygowanych jako $42 \text{ mm}^3/\text{g}$ jest tylko o 7,5% większa niż $39 \text{ mm}^3/\text{g}$ obliczone z porozymetrii rtęciowej. W przypadku próbki 1 ta różnica wynosiła aż 45%. Również w przypadku próbki 22 należy zauważyć obecność porów o średnicach 26–30 μm , które nie występowały w przypadku próbki 1. Zestawienie analizy objętości porowych dla tej próbki przedstawiono w tabeli 3.

Podsumowanie

1. Przedstawienie pochodnych dV/dD porozymetrii rtęciowej oraz adsorpcji na jednym wykresie w dwóch skalach logarytmicznych daje znacznie więcej informacji dotyczących przestrzeni porowych i ich dominujących średnic niż przedstawianie danych kumulacyjnych przesuniętych o określoną wartość.
2. Wykres liniowy pochodnych dV/dD względem średnicy porowej w zakresie krzywej adsorpcji pozwala na porównanie go z analogicznym wykresem w tym samym zakresie porozymetrii rtęciowej, a pola powierzchni poszczególnych segmentów są równe różnicowym wypełnieniom porów azotem lub rtęcią w danym zakresie.
3. Łączenie niskociśnieniowych przebiegów krzywych porozymetrii rtęciowej i adsorpcji N_2 linią prostą na wykresie logarytmicznym dV/dD (funkcja potęgowa o wykładniku ~ -1) daje wyniki niezależne od sposobu przygotowania próbki, jej pobrania oraz wpływu wysokich ciśnień na odkształcenia porów.
4. Dla każdej struktury porowej w zakresie wybranych średnic porowych objętościowa ilość cieczy niezwiązującej wypełniającej te pory jest identyczna bez względu na użyty rodzaj cieczy (rtęć, ciekły azot, ciekły metan, ciekły argon itp.), a zaistniałe różnice pomiarowe są doskonałym źródłem informacji o właściwościach fizycznych tej struktury porowej.

5. Dzięki przedstawieniu na wspólnym wykresie pochodnych dV/dD zarówno z pomiarów MICP, jak i adsorpcji N_2 możliwe jest wyeliminowanie błędnej interpretacji obliczania porowatości związanej ze ściśliwością materiału skalnego oraz z pękaniem porów pod wpływem wysokich ciśnień.
6. Porównując wyniki metody adsorpcyjnej z wynikami porozymetrii rtęciowej, należy pamiętać o różnicach w zakresach obu technik badawczych oraz o tym, że azot i rtęć rejestrują struktury porowe w odmienny sposób. Metoda adsorpcyjna pozwala określać teksturę materiałów porowatych o rozmiarach porów od 200 nm do dziesiątych części nanometra, w zależności od adsorbowanego gazu. Porozymetria rtęciowa natomiast, polegająca na penetracji struktury porowej badanego materiału, pozwala mierzyć rozmiary porów od kilku μm do około 3,6 nm przy ciśnieniu wtłaczania rtęci rzędu 4136,84 bara. Obie wartości są więc silnie zależne od zakresu ich wyznaczenia i dostarczają różnych informacji.
7. Z badań porozymetrycznych wynika, że najwięcej najmniejszych porów (około 43,5%) posiada próbka 3, a najmniej (7,3%) – próbka 4. Najwięcej porów największych w zakresie $<10; 1>$ posiada próbka 7 (27,6%), a najmniej porów z tego zakresu – próbka 17 (10,3%). Największą porowatością otwartą (obliczoną z gęstości materiałowej i objętościowej), wynoszącą 50,35%, charakteryzuje się próbka 2, wykazuje więc najlepsze warunki transportu mediów złożowych. Najgorsze warunki transportu cechują próbkę 11 – porowatość otwarta wynosi 17,72%.
8. Zastosowanie porozymetrii rtęciowej i adsorpcji azotu do łupków menilitowych pokazuje, w jaki sposób użycie tych dwóch uzupełniających się metod może wpłynąć na zweryfikowanie obliczania objętości porowej głównej skały macierzystej karpaccich rop naftowych.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena parametrów przestrzeni porowej łupków menilitowych pobranych z karpaccich odsłoneń powierzchniowych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0040/SG/2020, nr archiwalny: SG-4100-0028/2020.

Literatura

- Barrett E.P., Joyner L.S., Halenda P.P., 1951. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 73: 373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1938. Gas In Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60(2): 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- Bulk Modulus, <https://en.wikipedia.org/wiki/Bulk_modulus> (dostęp: sierpień 2021).
- Cicha-Szot R., Dudek L., Such P., 2015. Charakterystyka fraktalna przestrzeni porowej skał łupkowych. *Przemysł Chemiczny*, 94(12): 1000–1007.

- Dudek L., 2016. Rozkłady wielkości porów w złożach typu „shale gas” na podstawie analiz izoterm adsorpcji. *Nafta-Gaz*, 8: 603–609. DOI: 10.18668/NG.2016.08.03.
- Dudek L., 2020. Nowa metoda interpretacji przestrzeni porowej na podstawie łączenia badań porozymetrii rtęciowej i adsorpcji azotu na przykładzie wybranych łupków menilitowych. *Nafta-Gaz*, 5: 291–298. DOI: 10.18668/NG.2020.05.02.
- Dymaczewski Z., Falkowska J., Frąckowiak A., Jeż-Walkowiak J., Nawrot J., Dudek L., Topór T., 2020. The Impact of Microstructure of Filtration Materials on Its Auto-Activation for Manganese Removal from Groundwater. *Minerals*, 10(6): 502. DOI: 10.3390/min10060502.
- Faass G., 1981. Correlation of gas adsorption, Mercury intrusion and electron microscopy pore property data for porous glasses. *Georgia Institute of Technology*.
- Gucik S., 1986. Szczegółowa mapa geologiczna Polski, skala 1:50 000, arkusz 1026-Krzywca. *Wyd. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa*.
- Halsey G., 1948. Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces. *J. Chem. Phys.*, 16: 931–937. DOI: 10.1063/1.1746689.
- Jankowski L., Probulski J., 2011. Rozwój tektoniczno-basenowy Karpat zewnętrznych na przykładzie budowy geologicznej złóż Grabownica, Strachocina i Łodyna oraz ich otoczenia. *Geologia*, 37(4): 555–583.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Peirotti R.A., Rouquerol J., 1985. IUPAC commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Pure and Applied Chemistry*, 57: 603–619.
- Wasiluk R., Gaździcka E., 2005. Szczegółowa mapa geologiczna Polski, skala 1:50 000, arkusz 1026-Krzywca – reambulacja. *Wyd. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa*.



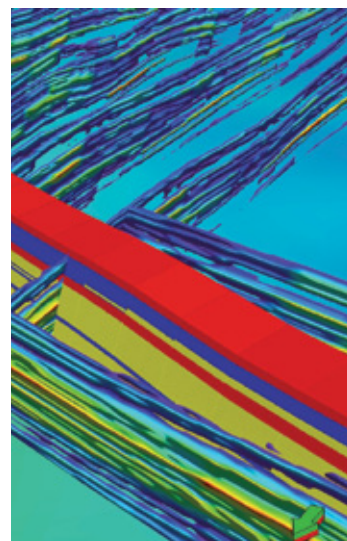
Mgr inż. Lidia DUDEK
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: lidia.dudek@inig.pl



Dr Konrad ZIEMIANIN
Adiunkt w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: konrad.ziemianin@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU GEOLOGII I GEOCHEMII

- petrofizyczne analizy laboratoryjne: gęstość, porowatość, parametry przestrzeni porowej, analizy przepuszczalności, analiza mikro i makro szczelinowości na płytkach cienkich i fragmentach rdzeni, petrograficzna ocena składu mineralnego, procesów diagenetycznych, analiza rozmieszczenia i geometrii przestrzeni porowej na podstawie płytek cienkich, przepływy fazowe, zwilżalność, ściśliwość;
- geochemiczne analizy laboratoryjne: ocena składu maceratowego i refleksyjności wityrnytu, piroliza Rock-Eval (oznaczenie zawartości TOC, wolnych węglowodorów, węgla rezydualnego), określenie potencjału węglowodorowego skał macierzystych, analiza elementarna węglowodorów i kerogenu (C,H,N,S, współczynniki H/C i O/C), skład chemiczny i izotopowy gazów, badania gazu wolnego (desorbowanego) i resztkowego, badania ekstrahowalnej substancji organicznej oraz analiza składu grupowego, analiza biomarkerów GC-MS (frakcja nasycona i aromatyczna, analiza GC-FID frakcji nasyconej), korelacja rop ze skałami macierzystymi;
- modelowanie geologiczne 3D złóż i obszarów poszukiwawczych: interpretacja danych geofizyki wiertniczej (petrofizyczna, geochemiczna, geomechaniczna, szczelinowości), modelowanie strukturalne, facjalne i parametrów petrofizycznych z wykorzystaniem danych otworowych i sejsmicznych, modelowanie geomechaniczne, obliczanie zasobów na bazie modeli 3D złóż wraz z analizą niepewności;
- sedimentologia dla geologii naftowej: analizy sedimentologiczne rdzeni wiertniczych, analizy środowisk depozycyjnych facji osadowych, stratygrafia sekwencji, analizy sedimentologiczne odsłoneń powierzchniowych oraz ich integracja z danymi otworowymi (rdzenie, pomiary geofizyki otworowej) i sejsmicznymi, dystrybucja rozkładu facji w basenach sedimentacyjnych, predykcja występowania ciał zbiornikowych i ich orientacja przestrzenna w skali basenu sedimentacyjnego;
- modelowanie 1D/2D/3D systemów naftowych: odtwarzanie ewolucji strukturalnej, termicznej i parametrycznej basenu sedimentacyjnego w skali czasu geologicznego, rekonstrukcja czasu i przebiegu procesów generowania i ekspulsji węglowodorów, modelowanie dróg migracji węglowodorów i miejsc ich akumulacji, ocena zasobów prognostycznych, analiza niepewności, ranking obiektów poszukiwawczych;
- zintegrowana platforma: Petrel, PetroMod, Techlog, Interactive Petrophysics, ProGeo, Petrel Reservoir Geomechanics (Visage).



Kierownik: dr inż. Grzegorz Leśniak Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
Telefon: 12 617 76 87 Faks: 12 430 38 85 E-mail: grzegorz.lesniak@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy