

Wpływ zmian temperatury i czasu wygrzewania próbek skał mułowców na rozkład wielkości porów i powierzchnię właściwą BET na podstawie analiz izoterm adsorpcji

Effects of changes in temperature and heating times in the preparation of mudstones rock samples, on pore size distribution and specific surface BET measurements based on adsorption isotherm analysis

Lidia Dudek

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Celem pracy jest przedstawienie efektów wygrzewania próbek skał ilasto-mułowcowych na ich strukturę porową, a konkretnie powierzchnię właściwą BET. Struktura porowa surowych i częściowo wygrzanych próbek była mierzona metodą adsorpcji azotu w niskiej temperaturze, w tym przypadku w temperaturze wrzenia ciekłego azotu. Otrzymane izotermy adsorpcji i desorpcji tych próbek były podobne i można je było zaklasyfikować jako typ II, według klasyfikacji IUPAC (Sing et al., 1985). Badania adsorpcyjne wykonano na próbkach skał ilasto-mułowcowych z utworów ordowiku i syluru oraz fliszu karpackiego. Selekcję próbek przeprowadzono na podstawie analizy składu mineralogicznego, opierając się na ilościowej analizie rentgenowskiej (tabela 3). Głównym kryterium wyboru była zawartość węglanu wapnia, ze względu na to, iż przyjmuje się, że węglany nie ulegają żadnym przemianom poniżej 550°C. Okazało się jednak, że przemiany następują już w znacznie niższych temperaturach. Dla każdej próbki wykonano co najmniej 30 pomiarów adsorpcyjnych, w sumie wykonując ich około 120 pomiarów. Otrzymano krzywe kumulacyjne oraz funkcje rozkładu objętości porów wyznaczone za pomocą algorytmu BJH (ang. Barrett-Joyner-Halenda) (Barrett et al., 1951), z gałęzi desorpcji przy użyciu równania statystycznej grubości warstwy Halseya i korekcji Faass (Faass, 1981) oraz wartości powierzchni właściwej BET (Brunauer et al., 1938). Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że wszystkie próbki przed przystąpieniem do badania – w celu minimalizacji błędów pomiarowych związanych z heterogenicznością – należy przesiać przez sito 0,5 mm. Następnie po wygrzaniu i przedmuchiowaniu próbki w urządzeniu SmartPrep należy zatkać próbkę korkiem w celu eliminacji ponownego zawilgocenia. Konsekwencją wygrzewania próbki już nawet w temperaturze 65°C jest wzrost wartości R_0 o 3%, lecz przy wygrzewaniu w 425°C rośnie ona aż o 500%. Po wykonaniu analizy adsorpcji azotem zauważono, że wszystkie próbki, niezależnie od ich współczynnika wzrostu lub spadku powierzchni właściwej BET z temperaturą, wykazują tendencję do lokalnych minimów w zakresie 130–190°C i 360–425°C oraz lokalnych maksimów 65–105°C i 250–320°C, których to wyjaśnienie powinno być przedmiotem osobnej pracy analizującej szczegółowo zjawiska fizyczno-chemiczne występujące w podobnym trendzie we wszystkich analizowanych próbkach.

Słowa kluczowe: mułowce, adsorpcja, desorpcja, adsorbent, adsorbat, powierzchnia właściwa, temperatura wygrzewania.

ABSTRACT: The purpose of this work was to show the effects of heating up of mudstones rock samples, on their pore structure and especially on their specific surface BET. Porous structures of both – raw and partly heated samples – were measured using nitrogen adsorption method at low temperature i.e. boiling temperature of liquid nitrogen. Adsorption and desorption isotherms obtained for these samples were similar and they could be classified as type II according to IUPAC classification (Sing et al. 1985). Adsorption testing was conducted on clay-mudstone rock samples from Ordovician, Silurian and Carpathian Flysch formations. Sample selection was based on mineral content analysis outcome from quantitative X-ray analysis. The main selection criteria was calcium carbonate content, due to the fact that theoretically they do not undergo any transformations below 550°C, it turned out, however, that they might occur at much lower temperatures. At least 30 adsorption measurements were taken for each sample, totaling about 120 adsorption measurements. Cumulative curves were obtained together with pore volume distribution functions using BJH (Barrett-Joyner-Halenda) (Barrett et al., 1951) algorithm from the desorption branch using Halsey's statistical layer thickness equation and Faass (Faass, 1981) correction and also specific surface measurements (BET). Analysis of the obtained results allow us to conclude, that all samples should be put through the 0.5 mm sieve before

Autor do korespondencji: L. Dudek, e-mail: lidia.dudek@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji 22.10.2018 r. Zatwierdzono do druku 21.01.2019 r.

analysis to minimize the error associated with its heterogeneity. Later, after the sample has been preheated and Nitrogen vented in SmartPrep apparatus, it has to be cork sealed to eliminate secondary moisture adsorption. The consequence of preheating of a rock sample even at 65°C is the increase in its Vitrinite Reflectance by 3%, but after preheating it at 425°C, VR increases even by 500%. After adsorption analysis it was concluded that all the samples – regardless of whether their BET, change with temperature was positive or negative – showed local minima in 130–190°C and 360–425°C, and local maxima in 65–105°C and 250–320°C which phenomena should be examined in detail in further research, in order to analyse both physical and chemical processes present in similar trend in all analyzed samples.

Key words: mudstones, adsorption, desorption, adsorbent, adsorbate, specific surface area, heating temperature.

Wprowadzenie

Charakterystykę powierzchni właściwej ciała stałego, w tym przypadku próbki skały, należy rozpocząć od jej odpowiedniego przygotowania, a mianowicie od oczyszczenia jej z fizycznie zaadsorbowanych gazów, które występują na jej powierzchni. Procedura wcześniejszego przygotowania może zmienić naturę badanego adsorbentu. Urwin (1958) w swojej pracy pokazał, że skutkiem degazacji próbek, na przykład dwutlenku tytanu, w różnych temperaturach i czasach, jest wzrost mierzonych powierzchni właściwych. Zwiększenie temperatury degazacji dwutlenku tytanu w granicach 23–150°C spowodowało wzrost wartości powierzchni właściwej, który był niezależny od długości czasu degazacji. Dla tego materiału, w zakresach temperatur 150–200°C, skutki wygrzewania zależały od czasu wygrzewania. Rouquerol i in. (1979) pokazali, że dla mezoporowych materiałów, wygrzewanych w temperaturach 150°C, 400°C i 650°C, powierzchnia BET cały czas się zwiększała, czyli nawet 650°C nie było wystarczającą temperaturą do całkowitego odgazowania. Dla adsorbatów, takich jak argon czy azot po wygrzaniu próbki do 900°C ilość zaadsorbowanego gazu była znacznie mniejsza, co wskazywało na to, że próbka mezoporowata uległa częściowemu spieczeniu, dekompozycji termalnej. Żaden z wykresów (α_s) Singa (Sing et al., 1985) ani również analiza BJH (Barrett et al., 1951) wielkości porów gałęzi desorpcyjnej izoterm, nie pokazały jednak znacznej zmiany wielkości porów próbki mezoporowatej. Wynikało z tego, iż pomimo wygrzania próbki w 900°C, nie wystąpiła duża zmiana wielkości porów. Dopiero dużo większe przekroczenie tej wartości temperatury i całkowite spieczenie miało znaczenie. W przypadku materiałów mikroporowych wykresy (α_s) pokazały mikroporowość i osiągalną objętość mikroporów, która zmieniała się z temperaturą odgazowania. Powierzchnia właściwa określana z górnej części wykresu (α_s) była stała do temperatur 600°C. Z powyższych rozważań widać, że mezopory do 900°C nie zmieniły się. Dopiero powyżej 900°C następuje zmiana. Mikropory zmieniają się już natomiast przy 600°C i następuje ich degradacja. Ball i Norwood (1977), którzy analizowali powierzchnię właściwą i zmiany porowatości w dwuhydracie siarczanu wapnia, ogrzewanego od 300 K do 635 K z czasem narastania od 10 min do 220 h, odkryli, że przy 352 K (79°C), powierzchnia właściwa dwuhydratu siarczanu wapnia osiągnęła stałą wartość

po 100 godzinach. Wygrzewanie do 420 K (147°C) pokazało maximum wartości powierzchni właściwej po 240 godzinach. Wszystkie izotermy typu t-plot pokazały stałą zmianę w statystycznej grubości zaadsorbowanej warstwy. Pomimo, że obecny był wzrost w wartości powierzchni właściwej, to nie towarzyszyła temu zmiana wartości porowatości. Jak widać powyżej, wzrost powierzchni właściwej nie zawsze jest związany ze zmianą porowatości. Wzrost powierzchni właściwej bez zmiany porowatości jest spowodowany zmianą energii powierzchni adsorbentu, ponieważ wartości C_{BET} obliczone z izotermy rosły. Reasumując, próbki skał, które są pod ziemią pod określonym ciśnieniem to z im większej głębokości są wydobyte, tym dłużej powinny być odgazowane. Natomiast te mało skompaktowane (ciśnienia kompaktacji mniejsze niż 17,5 MNm⁻²) wystarczy odgazować przez 7 godzin.

Metodyka badań

Pomiary adsorpcyjne na skałach formacji łupkowych wykonano za pomocą aparatu Tristar II 3020. Badania adsorpcji gazu (N₂) przeprowadzono w temperaturze ciekłego azotu –195,8°C. Do badania użyto czterech typów próbek: 4 (48,5% węglanów), 2 (27,3% węglanów), 1 (9,3% węglanów), oraz 3 (0% węglanów), z których wszystkie zostały rozdrobnione. Jedynie próbki 4 oraz 1 zostały przesiane przez sito 0,5 mm, celem oceny wpływu tego czynnika na rozrzut wyników BET. Rozdrobnione do frakcji <0,5 mm próbki, o masie poniżej 1 grama, poddano suszeniu w przedmuchu suchym azotem, w zaprogramowanym 15-godzinym cyklu początkowo narastającej temperatury w tempie 10°C/minutę (Dudek i Kowalska-Włodarczyk, 2014; Dudek, 2017). Finalnie osiągnięto temperatury (65°C, 85°C, 105°C, 130°C, 160°C, 190°C, 220°C, 250°C, 280°C, 320°C, 360°C, 400°C, 425°C). Zadana temperatura 425°C była największą możliwą do osiągnięcia w urządzeniu SmartPrep, w której próbka wraz z podgrzewaniem była jednocześnie przedmuchiwana suchym azotem. Wszystkie zadane temperatury wybrano z charakterystyk dokładności urządzenia SmartPrep tak, aby uniknąć błędów pomiarowych, związanych z utrzymaniem stałej temperatury oraz dokładności jej pomiaru. Procedura wygrzewania została wykonana na aparacie SmartPrep, który jest częścią

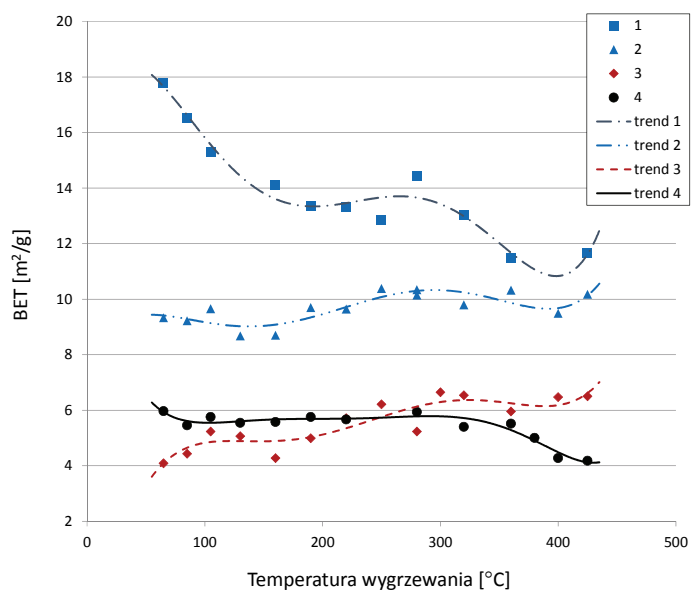
Aparatu Tristar 3020 do badań adsorpcyjnych. Suszenie i odgazowanie próbek miało na celu usunięcie z przestrzeni porowej wilgoci, resztek solanki i gazu, w celu eliminacji zjawiska konkurencji analitu z płynami złożowymi o miejsca aktywne na powierzchni sorbentu (Cicha-Szot et al., 2015; Dudek, 2016). Następnie próbkę chłodzono do temperatury pokojowej, również w przedmuchu suchym gazem (azotem). 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 zanurzano w ciekłym azocie, po czym w zautomatyzowanym trybie przeprowadzano procedurę pomiarowo-analityczną. Poprzez zmianę warunków bezwymiarnego ciśnienia względnego (p/p_0) od 0,05 do 1, otrzymywano punkty pomiarowe dla wybranych ciśnień względnych, uzyskując pełen przebieg izotermy adsorpcji. Izotermę następnie przeliczano przez wybrany model BET (Brunauer et al., 1938) oraz BJH (Barrett et al., 1951), odpowiedni dla skał mikro i mezoporowych, w celu uzyskania danych, między innymi: powierzchni właściwej oraz funkcji rozkładu objętości porów.

Wyniki badań oraz ich dyskusja

Izotermy adsorpcji najczęściej przedstawia się w postaci zależności objętości zaadsorbowanego gazu na gram próbki (objętość ta podawana jest na osi rzędnych w warunkach STP – czyli standardowej temperatury oraz ciśnienia) od opisujących oś odciętych bezwymiarnych jednostek, ciśnień względnych (p/p_0); gdzie p – jest bezwzględnym ciśnieniem równowagi, a p_0 – ciśnieniem pary nasyconej adsorbentu (Langmuir, 1916, 1918; Dudek, 2017; Leśniak et al., 2017). Dla poszczególnych temperatur wygrzewania próbek obliczono zmianę powierzchni właściwej metodą BET.

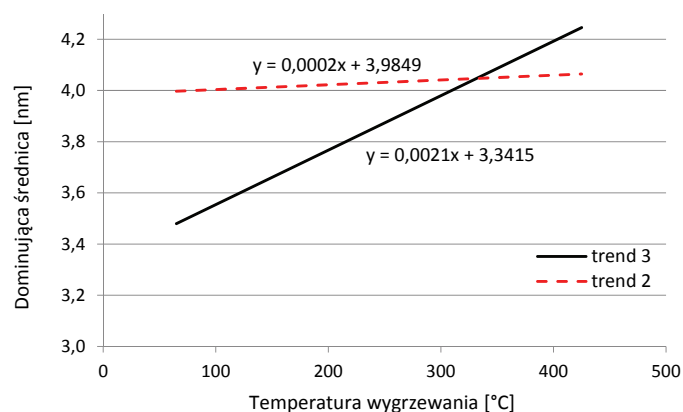
Zestawienie wyników zmiany powierzchni właściwej BET z temperaturą wygrzewania próbki dla wszystkich 4 próbek przedstawiono na rysunku 1.

Główną przyczyną największej wartości powierzchni właściwej BET (ze wszystkich zestawionych próbek) dla próbki 1 (17,78 m²/g) jest prawdopodobnie jej największa zawartość smektytu (13,5%), który w stanie czystym rozproszonym posiada BET ~725 m²/g (Blum i Berl, 2004). W praktyce jednak montmorylonit (dioktahedralny smektyt) posiada BET ~79 m²/g, podczas gdy dla illitu jest on tylko ~46 m²/g (Macht et al., 2010). Macht i in. (2010) wykazali, iż przy wygrzewaniu illitu od 40°C do 250°C powierzchnia właściwa BET spada o 15%, lecz podczas wygrzewania montmorylonitu, powierzchnia właściwa BET rośnie o 10%.



Rys. 1. Zmiana powierzchni właściwej BET z temperaturą wygrzewania dla czterech analizowanych próbek z zaznaczonymi liniami trendów

Fig. 1. Change in BET specific surface with preheating temperature for four analysed samples and their trend lines

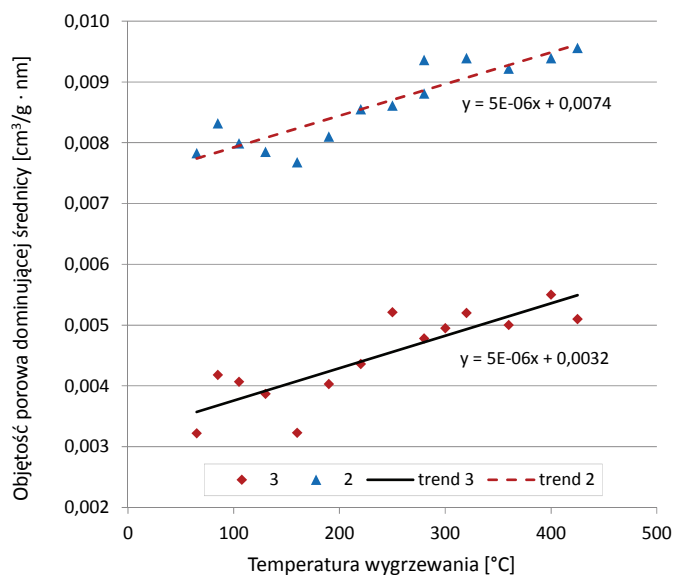


Rys. 2. Porównanie linii trendów dominujących średnic próbek 2 i 3

Fig. 2. Comparison of dominating pore diameter trend lines for samples 2 and 3

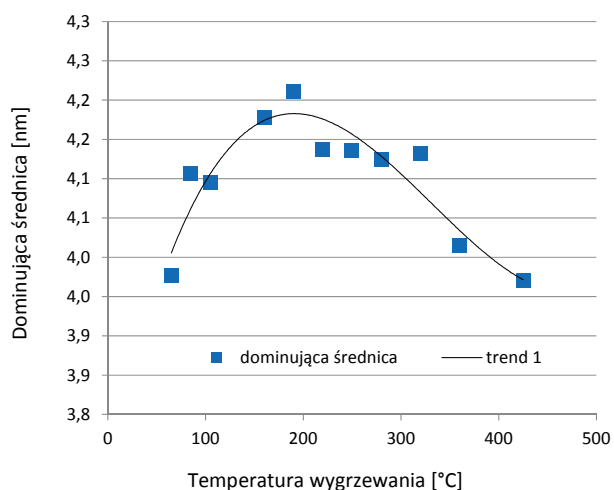
Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zmianę dominującej średnicy porów oraz objętości porowej, jaką zajmują pory o dominującej średnicy dla przykładowych dwóch próbek 3 i 2. Na rysunku 2 widać, że współczynnik wzrostu dominującej średnicy z temperaturą dla próbki 3 (2,1 pm/°C) jest ponad 10-krotnie większy od współczynnika wzrostu dominującej średnicy z temperaturą dla próbki 2 (0,2 pm/°C). Z powyższego wynika, że dominująca średnica dla próbki 3 zwiększy się o 0,84 nm (8,4 Å) przy podniesieniu temperatury wygrzewania o 400°C, podczas gdy zwiększy się ona tylko o 0,08 nm (0,8 Å) dla podobnego wygrzania próbki 2.

Pomimo, iż objętość porowa dominującej średnicy jest dla próbki 3 tylko ~50% wartości objętości dominującej średnicy dla próbki 2, to współczynniki wzrostu dominującej objętości porowej z temperaturą są identyczne dla obydwu próbek



Rys. 3. Porównanie linii trendów objętości porowych dominujących średnic próbek 2 i 3

Fig. 3. Comparison of pore volume trend lines for dominating diameters of samples 2 and 3



Rys. 4. Dominująca średnica porowa z wyznaczoną linią trendu dla próbki 1

Fig. 4. Dominating pore diameter and its trend line for sample 1

i równe $5 \cdot 10^{-6}$ [$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{nm}$]. Wyraźnie powyższe różnice są pokazane na rysunku 3.

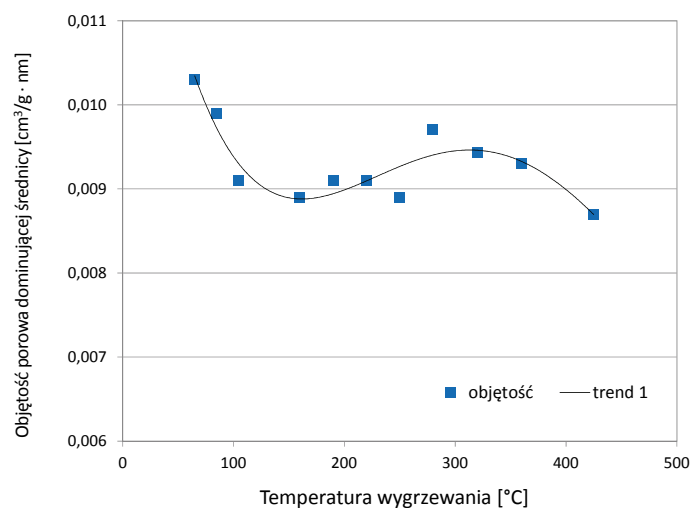
Jak widać na rysunku 4 dominująca średnica porowa rośnie od 3,98 nm dla 65°C, osiągając szczyt 4,21 nm przy 190°C, po czym ponownie maleje do wartości 3,97 nm dla 425°C. Istniejący trend wskazuje, iż przy temperaturach wyższych niż 425°C tendencja spadku średnicy dominującej będzie kontynuowana, lecz z pewnością nie z tym samym współczynnikiem spadku.

Zmiana objętości porowej dominującej średnicy jest również nieliniowa i wskazuje na szereg procesów chemiczno-termicznych zachodzących dla tej próbki w zakresie temperatur 65÷425°C z maksymalną objętością dominującej średnicy

występującą przy 65°C (jak widać na rysunku 5), których to wyjaśnienie powinno być przedmiotem oddzielnej pracy.

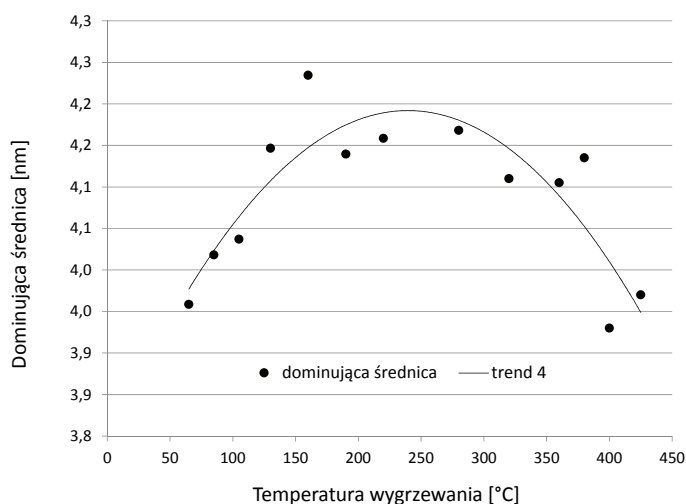
W obydwu przypadkach, zarówno dla próbki 1 jak i 4 dominująca średnica osiąga maksimum dla temperatury wygrzewania 160÷190°C i przebieg krzywych jest bardzo podobny (rys. 4, 6). Jednakże objętość porowa dla obydwu próbek (rys. 5, 7), pomimo podobnego kształtu, wykazuje znacznie większą procentową zmianę w zakresie temperatur 200–425°C. Dla próbki 4 wskazuje natomiast na znacznie większy wpływ tych temperatur na przemiany chemiczno-termiczne dla próbki o znacznie większej zawartości Kalcytu (CaCO_3).

Dodatkowo dla wszystkich czterech próbek i dla surowej próbki 3 oraz dla próbek wygrzanych w temperaturach 65°C, 160°C i 425°C, wykonano w Laboratorium Geochemii INIG – PIB badanie Rock-Eval, a wyniki zestawiono



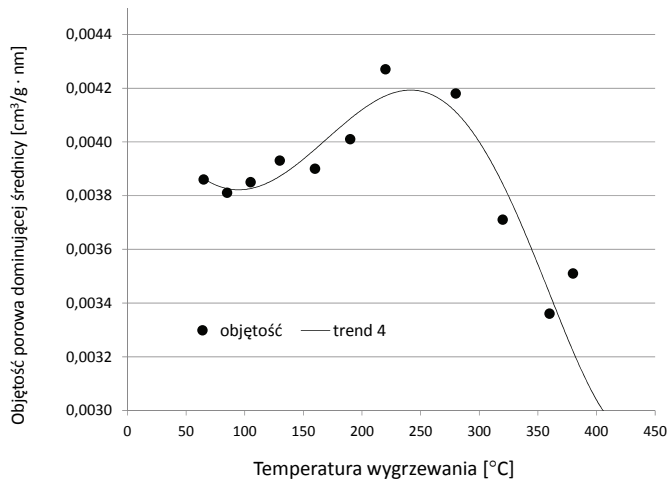
Rys. 5. Objętość porowa dominującej średnicy z linią trendu dla próbki 1

Fig. 5. Dominating diameter pore volume with its trend line for sample 1



Rys. 6. Dominująca średnica porowa z wyznaczoną linią trendu dla próbki 4

Fig. 6. Dominating pore diameter with its trend line for sample 4



Rys. 7. Objętość porowa dominującej średnicy z linią trendu dla próbki 4

Fig. 7. Dominating diameter pore volume with its trend line for sample 4

w tabelach 1 i 2 oraz przedstawiono graficznie na rysunku 8. W ostatniej kolumnie tabeli 1 i 2, umieszczono również wartość dojrzałości termicznej, wyrażoną jako ekwiwalent refleksyjności wityryny, stosując wzór Jarvie i in. (2001): Obliczony $\% VR_o (z T_{max}) = 0,0180 \cdot T_{max} - 7,16$ [10].

Z rysunku 8 wynika, że wygrzewanie próbki przez 15 godzin, nawet w niewielkiej temperaturze (105°C), celem usunięcia wilgoci, powoduje spadek wartości TOC z 0,60% na 0,54%, co daje relatywną zmianę o 10% wartości początkowej. Wynika z tego również, że podczas wygrzewania próbki, celem usunięcia wilgoci, następuje również redukcja ilości węglowodorów w próbce i pojawienie się dodatkowych wolnych przestrzeni porowych w ich miejsce. Przy wygrzaniu próbki przy 425°C TOC spada z 0,60% na 0,39% (relatywny spadek ~35%), a wzrost temperatury T_{max} z Rock-Eval z 431°C na 598°C, powoduje, iż refleksyjność wityryny (obliczeniowa) wzrasta 6-krotnie, z 0,6% na 3,6%.

Tabela 1. Wyniki geochemiczne dla próbki 3 surowej i wygrzanej w temperaturach 65°C, 160°C i 425°C otrzymane z analizy Rock-Eval

Table 1. Geochemical results for sample 3 both unconditioned and preheated in 65, 160 and 425°C obtained from Rock-Eval analysis

Nr Próbki	Temp. [°C]	T_{max} [°C]	S1 [mg/g]	S2 [mg/g]	S3 [mg/g]	PI	PC [%]	RC [%]	TOC [%]	HI	OI	MINC [%]	VR_o [%]
3	20	431	0,09	0,26	0,14	0,26	0,05	0,55	0,60	43	23	0,07	0,598
3_65	65	432	0,13	0,32	0,11	0,29	0,05	0,54	0,59	54	19	0,05	0,616
3_160	160	436	0,06	0,22	0,11	0,20	0,03	0,47	0,50	44	22	0,05	0,688
3_425	425	598	0,04	0,07	0,09	0,39	0,02	0,37	0,39	18	23	0,05	3,604

Tabela 2. Zestawienie wyników Rock-Eval dla wszystkich czterech próbek

Table 2. Comparison of Rock-Eval results for all four samples

Nr Próbki	T_{max} [°C]	S1 [mg/g]	S2 [mg/g]	S3 [mg/g]	PI	PC [%]	RC [%]	TOC [%]	HI	OI	MINC [%]	VR_o [%]
1	433	0,07	1,51	0,48	0,04	0,16	0,95	1,11	136	43	1,97	0,634
2	407	0,14	0,25	0,33	0,35	0,04	0,15	0,19	132	174	4,41	0,166
3	431	0,09	0,26	0,14	0,26	0,05	0,55	0,60	43	23	0,07	0,589
4	425	0,10	0,31	0,27	0,23	0,04	0,10	0,14	221	193	8,47	0,490

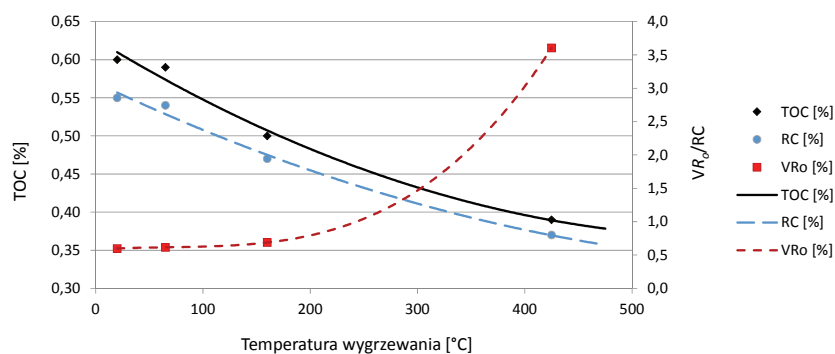
Tabela 3. Skład mineralogiczny dla próbek 1–4 na podstawie badań XRD (badania wykonano w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INIG – PIB)

Table 3. Mineral composition for samples 1–4 based on XRD method (carried out in Department of Well Logging INIG – PIB)

Nr Próbki	Q [%]	PI [%]	Sk-K [%]	C [%]	D [%]	An [%]	P [%]	Az [%]	Ap [%]	m+I [%]	I/S [%]	Ch [%]	Kl [%]	suma węglanów [%]
1	23,3	7,4	3,2	6,4	2,9	1,5	1,4			34,4	13,5	6,0		9,3
2	19,9	3,0	1,5	22,4	4,9	8,1	1,1			29,4	2,0	7,7		27,3
3	23,1	21,0	13,3				1,7	0,6		23,5	6,8	8,3	1,7	0,0
4	8,9	2,0	1,0	47,6	0,9				2,2	32,6	1,4	3,4		48,5

Objaśnienia:

Q – kwarc, C – kalcyt, D – dolomit, An – ankeryt, P – piryty, Az – anataz, Ap – apatyt, PI – plagioklasy, Sk-K – skałen potasowy, M – miki i min. z grupy illitu, m – miki, I – illit, I/S – minerał mieszany pakietowy illit-smektyd, Ch – chloryt, Kl – kaolinit



Rys. 8. Spadek TOC i wzrost VR_o podczas wygrzewania próbki 3

Fig. 8. TOC drop and VR_o increase during preheating of sample 3

Podsumowanie wyników pomiarowych

1. W trakcie wygrzewania próbek konieczne jest zapewnienie stałego przepływu gazu przedmuchującego i jego sprawdzenie, zarówno przed jak i po zakończeniu procesu wygrzewania i ustawienia przepływu tak, aby był on ciągły, lecz jednocześnie na tyle powolny, aby nie powodował obniżenia temperatury wygrzewania próbki.
2. Wszystkie próbki przeznaczone do badania powinny być przesiewane przez sito 0,5 mm, celem zmniejszenia błędów pomiarowych, wynikających z heterogeniczności próbek.
3. Masa próbki musi być dokładnie mierzona przed i po zakończeniu wygrzewania oraz wyniki z różnicami mas większymi niż $\pm 10\%$ powinny być odrzucane, gdyż są one wynikiem trudnym do interpretacji, bez posiadania dokładnych informacji o stanie mineralogicznym próbki.
4. Próbki po zakończeniu procesu wygrzewania powinny być natychmiast szczelnie zamknięte korkiem gumowym. Pozostawienie próbki z nieszczelnym korkiem w urządzeniu SmartPrep, lub pozostawienie jej w wyłączonym urządzeniu Tristar wymaga ponownego usunięcia z niej wilgoci.
5. Podczas wygrzewania próbki nr 3 przez 900 min w temperaturze 105°C następuje spadek wartości TOC próbki o 10%, a przy wygrzewaniu w temperaturze 425°C spadek TOC wynosi 35% wartości początkowej.
6. W zależności od składu mineralnego próbki, jej powierzchnia właściwa BET może zmienić się od -34% (próbka 1) do $+59\%$ (próbka 3) podczas wygrzewania od 65°C do 425°C .
7. Wszystkie 4 próbki, niezależnie od ich współczynnika wzrostu lub spadku powierzchni właściwej BET z temperaturą, wykazują tendencję do lokalnych minimów w zakresie $130\text{--}190^\circ\text{C}$ i $360\text{--}425^\circ\text{C}$ oraz lokalnych maksimów $65\text{--}105^\circ\text{C}$ i $250\text{--}320^\circ\text{C}$. Trendy te powinny być szczegółowo zbadane poprzez analizę czynników fizyczno-chemicznych zachodzących w składach mineralogicznych tych próbek.
8. Sam proces wygrzewania próbki, już nawet w temperaturze 65°C może wpłynąć na zmianę objętości przestrzeni porowej próbki, ze względu na procesy dehydratacji

minerałów ilastych. Wygrzewanie jej w temperaturze 425°C może zmienić stan jej niektórych parametrów (np. VR_o) nawet o 500%. Czułe na zmiany temperaturowe próbki skalne należy więc kondycjonować tylko w ekssykatorze, w temperaturze pokojowej, przed testem aparatem Tristar, aby zminimalizować błędy pomiarowe.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Wpływ zmian temperatury i czasu wygrzewania próbek na rozkład wielkości porów i powierzchnię właściwą na podstawie analiz izoterm adsorpcji* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 39/SG, nr archiwalny: SG-4101-26/17.

Literatura

- Ball M.E., Norwood L.S., 1977. Studies in the system calcium sulphate/water. Part 5.-Surface area and porosity changes in the dehydration of calcium sulphate dihydrate. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 73(1): 932–941. DOI: 10.1039/F1977300932.
- 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/ja01151a046.
- Blum A.E., Eberl D.D., 2004. Measurement of Clay Surface Areas by Polyvinylpyrrolidone (PVP) Sorption and its use for Quantifying Illite and Smectite Abundance. *Clays and Minerals*, 52(5): 589–602. DOI: 10.1346/CCMN.2004.0520505.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- Cicha-Szot R., Dudek L., Such P., 2015. Charakterystyka fraktalna przestrzeni porowej skał łupkowych. *Przemysł Chemiczny*, 94(12): 1000–1007. DOI: 10.18668/NG.2016.10.01.
- 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., 2017. Porównanie adsorpcji azotu, argonu i metanu na wybranym materiale skalnym. *Nafta-Gaz*, 6: 375–377. DOI: 10.18668/NG.2017.06.
- Dudek L., Kowalska-Włodarczyk M., 2014. Pragmatyczne podejście do adsorpcji w skałach łupkowych złóż typu *shale gas*. *Nafta-Gaz*, 7: 416–424.
- Faass G., 1981. Correlation of gas adsorption, Mercury intrusion and electron microscopy pore property data for porous glasses. Wyd. Georgia Institute of Technology.
- Jarvie D.M., Claxton B.L., Henk F., Breyer J.T., 2001. Oil and Shale Gas from the Barnett Shale, Ft. Worth Basin, Texas. AAPG

- National Convention, June 3–6, 2001, Denver, CO, *AAPG Bulletin*, 85(13): A110.
- Langmuir I., 1916. The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption. *Physical Review Journals*, 8: 149–176.
- Langmuir I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40: 1361–1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
- Leśniak G., Such P., Mroczkowska-Szerszeń M., Dudek L., Cicha-Szot R., Spunda K., 2017. Metodyka analizy przestrzeni porowej skał łupkowych. *Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego*, 214: 60–77. DOI: 10.18668/PN2017.214.
- Macht F.A., Kai Uwe Totsche A., Karin Eusterhues A., Geertje Pronk B., 2010. Topography and surface properties of clay minerals analyzed by atomic force microscopy. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, 1–6 August 2010: 206–209.
- Rouquerol J., Rouquerol F., Peres C., Grillet Y., Boudellal M., 1979. Characterization of Porous Solids. [In:] Gregg S.J., Sing K.S.W., Stoeckli H.F. (eds.). London: Society for Chemical Industry: 107.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T., 1985. IUPAC commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Pure Applied Chemistry*, 57: 603–619.
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, 87(9–10): 1054–1069.
- Urwin D., 1958. The Structure and Properties of Porous Materials. London: Everet and Stone Butterworths.



Mgr inż. Lidia DUDEK
 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: lidia.dudek@inig.pl

OFERTA

ZAKŁAD GEOLOGII I GEOCHEMII

Zakres działania:

- analiza systemów naftowych (badania skał macierzystych, modelowanie generacji, ekspulsji i migracji węglowodorów, analiza dróg migracji, analiza parametrów zbiornikowych pułapek złożowych);
- badania prospekcyjne (trendy przestrzennego rozwoju parametrów zbiornikowych i filtracyjnych, analiza macierzystości, ranking stref zbiornikowych);
- konstrukcja statycznych modeli geologiczno-złożowych 3D;
- analiza procesów diagenetycznych i ich wpływu na parametry zbiornikowe skał;
- genetyczna korelacja płynów złożowych ze skałami macierzystymi;
- obliczanie zasobów złóż węglowodorów z analizą niepewności;
- modele przepływu płynów złożowych w skałach zbiornikowych;
- badania ekshalacji gazu;
- badania złóż typu *tight/shale gas*;
- specjalistyczne analizy: przestrzeni porowej, petrograficzne, geochemiczne RSO, płynów złożowych, analizy: biomarkerów, chromatograficzne, GC/MS, GC/MS/MS, składu izotopowego GC-IRMS;
- interpretacja danych geofizyki wiertniczej.



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

