

Ocena wpływu przygotowania próbek na uzyskiwane wyniki analiz pirolitycznych

Assessment of the influence of sample preparation on the results of pyrolysis analyses

Marek Janiga, Małgorzata Kania, Agnieszka Wciślak, Karol Spunda

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Celem prac, których wyniki zaprezentowano w artykule, była ocena wpływu sposobu przygotowania próbek na wyniki analiz pirolitycznych: Rock-Eval, Py-GC-FID (chromatografia gazowa z detektorem FID) oraz Py-GC-IRMS (izotopowa spektrometria masowa z chromatografią gazową). Do rozdrobnienia próbek wykorzystuje się zazwyczaj młódkę oraz młyny kulowe. Przygotowano trzy próbki skał o większej zawartości węgla organicznego (łupki) oraz pięć o niższej jego zawartości (w tym dwie próbki z dolomitów i trzy z anhydrytów). Skały zostały zhomogenizowane i podzielone na trzy części. Każda część była mielona w odmienny sposób: ręcznie w młódku, w młynie kulowym przez 5 min i w młynie kulowym przez 15 min. W sumie wykonano 24 analizy Rock-Eval, 48 analiz Py-GC-FID (dwie temperatury pirolizy, odpowiadające warunkom pirolizy Rock-Eval) oraz 24 analizy Py-GC-IRMS. Sposób zmielenia próbek do analiz Rock-Eval nie odgrywa roli. Wydaje się, że różnice w wynikach wskazują na wpływ błędów analizy oraz charakter próbki. Dla metodyki Py-GC-FID wpływ mielenia na wyniki desorpcji prowadzonej w temperaturze 300°C dla większości badanych próbek można uznać za nieznaczny i pomijalny. W temperaturze 500°C widać pewne korelacje, jednak nie są one tak jednoznaczne, aby odrzucić jeden ze sposobów przygotowania próbek. Dlatego istotne jest, aby wyniki analizować kompleksowo, uwzględniając zarówno skład grupowy, jak też dystrybucję produktów pirolizy. W przypadku analiz składu izotopowego (Py-GC-IRMS) również nie można stwierdzić różnic wartości $\delta^{13}\text{C}$ związanych z różnym sposobem mielenia próbek. Podsumowując, wszystkie wyniki wskazują na znikomy wpływ sposobu mielenia próbek na wyniki analiz pirolitycznych. Pomimo to istotne jest, aby dla danej serii próbek wykorzystywać tylko jeden sposób przygotowania próbek.

Słowa kluczowe: piroliza, przygotowanie próbek, mielenie, pirolityczna chromatografia gazowa.

ABSTRACT: The aim of the work, the results of which are presented in the article, was to evaluate the influence of the method of sample preparation on the results of pyrolytic analyses: RockEval, Py-GC-FID (gas chromatography with FID detector) and Py-GC-IRMS (isotope mass spectrometry with gas chromatography). Mortars and ball mills are most often used to grind the samples. Three rock samples with a higher organic carbon content (shales) and five with a lower organic carbon content (including two samples of dolomites and three of anhydrites) were prepared. The rocks were homogenized and divided into three parts. Each part was ground: by hand in a mortar, in a ball mill for 5 minutes, and in a ball mill for 15 minutes. A total of 24 RockEval analyses, 48 Py-GC-FID analyses (two pyrolysis temperatures corresponding to RockEval pyrolysis conditions) and 24 Py-GC-IRMS analyses were performed. The grinding of the samples for the RockEval analyses is insignificant. The differences in the results seem to indicate the influence of the analysis error and the nature of the sample. For the Py-GC-FID methodology, the influence of milling on the results of desorption carried out at the temperature of 300°C for most of the tested samples can be considered insignificant and negligible. At the temperature of 500°C, various types of samples show some correlations, but they are insufficient to reject one of the methods of sample preparation. Therefore, it is important to analyze the results comprehensively, taking into account both the group composition and the distribution of pyrolysis products. In the case of the isotopic composition analyses (Py-GC-IRMS), also no differences in $\delta^{13}\text{C}$ values related to different types of grinding samples can be found. Summarizing, all the results show a negligible influence of the method of grinding the samples on the results of pyrolysis analyses. Nevertheless, it is important that only one method of sample preparation is used for a separate sample series.

Key words: pyrolysis, sample preparation, grinding, pyrolysis gas chromatography.

Wstępne przygotowanie próbek

Próbki wykorzystywane do analiz pirolitycznych muszą być rozdrobnione. W artykule zastosowano różne sposoby mielenia

próbek, aby sprawdzić, czy mają one wpływ na wyniki badań pirolitycznych takich metod jak: Rock-Eval, Py-GC-FID (chromatografia gazowa z detektorem FID) oraz Py-GC-IRMS (izotopowa spektrometria masowa z chromatografią gazową).

Autor do korespondencji: M. Janiga, e-mail: marek.janiga@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 03.12.2020 r. Zatwierdzono do druku: 30.04.2021 r.

Rozdrabnianie to proces, który doprowadza materiał do wymaganego uziarnienia (Blaschke, 1982; Drzymała, 2009; Gawenda, 2010; Bakalarz, 2015). Analiza tego procesu pokazuje zależności pomiędzy składem mineralnym rozdrabnianej skały, jej właściwościami fizycznymi, energią, jaką działamy w trakcie procesu, oraz parametrami narzędzi rozdrabniających (Malewski, 1981, 2015).

Rozdrabnianie mechaniczne można podzielić ze względu na wielkość fragmentów nadawy na kruszenie i mielenie. Kruszenie jest procesem, w którym kawałki skały mają pierwotnie ponad 50 mm. Ten proces dzieli się na grube, średnie i drobne kruszenie. Wykorzystywane mogą być następujące urządzenia (Gawenda, 2010):

- szczękowe;
- stożkowe;
- walcowe;
- wirnikowe udarowe młotkowe;
- wirnikowe udarowe listwowe;
- prasy walcowe wysokociśnieniowe.

Dobór tych urządzeń musi być uzależniony od właściwości fizycznych materiału, które decydują o różnych pożądanych działaniach kruszarek (np. zgniatanie, łamanie, ścieranie) (Nawrocki et al., 1989; Gawenda, 2010).

Mielenie natomiast jest procesem, w którym ziarna nadawy mają wielkość do 50 mm; może się ono odbywać zarówno na sucho, jak i na mokro, co jest bardziej efektywne i stosowane w przypadkach, gdy nie ma do tego przeciwwskazań. Najczęściej stosowanymi młynami są młyny bębnowe, w których mediami mielącymi mogą być kule (ceramiczne, stalowe lub chromo-niklowe), a także pręty, cylpepsy lub bryły materiału, który jest mielony (Malewski, 1981, 2015; Drzymała, 2009; Łuszczkiewicz, 2015).

Kruszenie i mielenie dzielą się ze względu na maksymalną wielkość największego uzyskanego ziarna. Można przyjąć ich podział na grube (<100 mm), średnie (<10 mm), drobne (<2 mm) i mialkie (<0,25 mm) (Blaschke, 1982) lub bardziej dokładny podział: kruszenia na grube (<500 mm), średnie (<10 mm) i drobne (<50 mm), a mielenia na grube (<5 mm), średnie (<0,5 mm), drobne (<0,05 mm) i koloidalne (<0,005 mm) (Drzymała, 2009).

Podatność materiału na rozdrabnianie mechaniczne zależy od jego właściwości fizycznych: twardości, wytrzymałości na zgniatanie i uderzanie, wilgotności (i związanej z nią lepkości materiału) oraz struktury ziaren, porowatości, łupliwości (Blaschke, 1982). Dobór urządzeń rozdrabniających zależy od typu i twardości nadawy oraz od frakcji produktu, który chcemy uzyskać (Grotowski i Sztaba, 1996). W związku z tymi właściwościami po wstępnych analizach materiału do badań eksperymentalnych został wybrany młyn kulowy oraz młódko.

Preparatyka przygotowania próbek do badań pirolitycznych i materiał badawczy

Do badań eksperymentalnych wytypowano próbki zróżnicowane pod względem litologicznym, które charakteryzowały się wysoką zawartością materii organicznej oraz takie, które były jej prawie pozbawione (np. niektóre z anhydrytów). Każda z próbek (rdzenie lub fragmenty skał) została najpierw rozdrobniona poprzez kruszenie za pomocą młotka na mniejsze fragmenty skalne. Początkowa wielkość fragmentów wynosiła powyżej 50 mm, a po rozdrobnieniu – około 10 mm. Następnie każda z próbek została zhomogenizowana, uśredniona i podzielona na trzy części po około 10–12 gramów, które następnie poddano dalszym obróbkom mechanicznym. Probki oznaczone literą:

- a – były mielone w młynie kulowym przez 15 min;
- b – były mielone w młynie kulowym przez 5 min;
- c – były mielone ręcznie w młódku agatowym do uzyskania frakcji pyłowej (średnica ziaren około 0,02 mm).

Badania pirolityczne przeprowadzono dla szeregu próbek skalnych o zróżnicowanej zawartości materii organicznej: trzech łupków, dwóch dolomitów oraz trzech anhydrytów.

Metodyka oznaczeń Rock-Eval

W celu oznaczenia podstawowych parametrów pirolizy wykorzystano aparat Rock-Eval 6 model Turbo z detektorem FID oraz dwoma detektorami IR. Do badań zastosowano metodę Bulk Rock i tzw. cykl Basic. Analiza pirolityczna Rock-Eval, do której standardowo wykorzystuje się około 50–100 mg próbki, przeprowadzana jest dwuetapowo.

W pierwszym etapie próbka zostaje poddana pirolizie w atmosferze gazu obojętnego (azotu), w programowanej temperaturze od 300°C do 650°C i przyroście 25°C/min. Produkty pirolizy (którymi mogą być: węglowodory – HC, ditlenek węgla – CO₂ oraz tlenek węgla – CO) są oznaczane ilościowo z użyciem odpowiednich detektorów.

W drugim etapie próbka jest spalana w programowanej temperaturze od 300°C do 850°C i przyroście 20°C/min. Proces spalania odbywa się w piecu oksydacyjnym w atmosferze powietrza, a produkty spalania próbki, takie jak: ditlenek węgla – CO₂ oraz tlenek węgla – CO, są oznaczane ilościowo na detektorze podczerwieni IR (Lafargue et al., 1998; Behar et al., 2001).

Metodyka oznaczeń Py-GC-FID

Badanie procesu wysokotemperaturowej pirolizy zostało wykonane przy użyciu wielokanałowego pirolizera (Multi-Shot

Pyrolyzer EGA/PY-3030D) firmy Frontier Laboratories sprzężonego z chromatografem gazowym (GC-2010 Plus) wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) firmy Shimadzu (Kania i Janiga, 2015).

Próbka pirolizowana była dwuetapowo w piecu pirolitycznym w atmosferze gazu obojętnego (helu) w programowanej temperaturze 300°C przez okres 1,0 min oraz w 500°C w czasie 0,4 min. W trakcie procesu pirolizy zastosowano wymrażarkę MicroJet Cryo-Trap (MJT-1030Ex) i temperaturę interfejsu 250°C. Produkty termicznej destrukcji analizowanej próbki oznaczane były jakościowo przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem FID (Matyasik et al., 2017).

W przypadku analizy chromatograficznej zastosowano kolumnę kapilarną Ultra Alloy-5 o długości 30,0 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm, grubości filmu 0,25 μm , połączoną z detektorem FID. Jako gazu nośnego użyto helu o stałej prędkości przepływu – 1,98 ml/min. Zastosowano gradient temperatury kolumny od 30°C (utrzymywane przez 5 min) do 360°C (utrzymywane przez 2 min) z narostem 10°C/min, temperaturę dozownika 250°C, split 10 : 1 oraz temperaturę detektora FID wynoszącą 360°C (Kania i Janiga, 2015; Labus et al., 2019; Matyasik et al., 2019).

Metodyka oznaczeń Py-GC-IRMS

Analizy składu izotopowego węgla były wykonywane przy użyciu spektrometru masowego Delta V Advantage firmy Thermo Scientific. Próbki gazów ulegają rozdzielaniu na chromatografie Trace GC Ultra przy użyciu kolumny kapilarnej HP-PLOT/Q o długości 30 m i średnicy 0,32 mm. Program temperaturowy rozpoczyna się w 35°C (utrzymywanych przez 4 min). Później następuje narost temperatury do 210°C (utrzymywanych przez 5 min). Temperatura dozownika wynosi 150°C. Kolejne rozdzielone składniki gazu opuszczające kolumnę są spalane do CO₂, H₂, N₂, CO i H₂O w reaktorze urządzenia GC IsoLink (temperatura: 1000°C). W celu wyeliminowania wilgoci produkty spalania wraz z gazem nośnym przepływają przez rurkę nafionową. Następnie spalone składniki gazu trafiają do ConFlo IV (open split) i na spektrometr Delta V Advantage (Sessions, 2006; Groot, 2009).

Chromatograf na jednym z dozowników posiada dołączony pirolizer Pyroprobe 6150 (CDS Analytical), który pracował w trybie SS-13, wykorzystującym temperaturę pirolizy 1000°C przez 30 s, przy naroście 20°C na milisekundę. Temperatura strefy „interface” to 50°C, narost 100°C/min, temperatura końcowa to 400°C, utrzymywana przez 3 min. Temperatury linii transferowej łączącej pirolizer z dozownikiem chromatografu oraz komory z zaworem są ustawione na, odpowiednio, 350°C i 325°C.

Badania i interpretacja wyników

Rock-Eval

Osiem próbek skał w trzech wariantach przygotowania zostało poddanych pirolitycznym oznaczeniom Rock-Eval. Wyniki zostały przedstawione w tabeli 1.

Dla próbek łupku 1 i 2 (o średniej zawartości organiki) przygotowanie próbki nie ma istotnego wpływu na wartości większości parametrów (np. S₁, T_{max}). W parametrach, których wartości bardziej odbiegają od siebie, nie widać żadnych korelacji związanych z mieleniem próbek. W łupku 3, gdzie stwierdzono najwyższą wartość całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC) spośród badanych próbek, wyniki dla mielenia przez 5 min w młynie kulowym i w móżdziejcu są do siebie zbliżone.

Wyniki dla próbek o małej zawartości organiki (dolomity i anhydryty) przyjmują niskie wartości, przez co rozrzut wyników pomiędzy próbkami oraz typami przygotowania jest bardziej widoczny. Mimo to różnice w wynikach pomiędzy poszczególnymi typami przygotowania próbek są mniejsze niż niepewności pomiaru dla parametrów wzorca IFP160000 (stosowanego do kalibracji i sprawdzenia metody Rock-Eval). Z tego względu można przyjąć, że sposób zmielenia próbek dla analiz Rock-Eval nie odgrywa roli, a różnice w wynikach wydają się wskazywać na wpływ błędu analizy oraz charakter próbki (zawartości węgla organicznego i mineralnego).

Py-GC-FID

Badania pirolityczne z wykorzystaniem zestawu Py-GC przeprowadzono dla szeregu próbek skalnych o zróżnicowanej zawartości materii organicznej: trzech łupków, dwóch dolomitów oraz trzech anhydrytów. Badane próbki zostały poddane eksperymentalnej pirolizie wysokotemperaturowej sprzężonej z kapilarną chromatografią gazową i były studiowane pod kątem zmienności trzech grup węglowodorowych (lekkich do C₉, ciekłych C₉–C₁₅ i oraz ciężkich powyżej C₁₅₊) w zależności od sposobu wstępnego przygotowania próbki do badań. W przypadku każdej próbki została zastosowana dwuetapowa piroliza, prowadzona początkowo w temperaturze 300°C przez 1 min, a następnie w temperaturze 500°C przez 0,4 min. Już wstępne przygotowanie próbek (a – mielenie przez 15 min w młynie kulowym, b – mielenie przez 5 min w młynie kulowym, c – ucięcie ręczne w móżdziejcu agatowym) do badań stanowi niezwykle istotny etap w całej procedurze służącej do określenia potencjalnych możliwości generacyjnych danej skały.

Dzięki zastosowaniu pułapki (wymrażarka MicroJet Cryo-Trap MJT-1030Ex) możliwe było zbieranie i śledzenie oddzielnie węglowodorów desorbowanych termicznie (w temp. 300°C)

Tabela 1. Wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval

Table 1. Results of Rock-Eval pyrolytic analysis

Litologia i sposób przygotowania próbki	T _{max}	S ₁	S ₂	S ₃	PI	PC	RC	TOC	HI	OI	MINC	
	[°C]	[mg HC/g skały]	[mg HC/g skały]	[mg CO ₂ /g skały]	[mg HC/g skały]	[%]	[%]	[%]	[mg HC/g TOC]	[mg CO ₂ /g TOC]	[%]	
Łupek 1	a	434	0,13	0,49	0,20	0,21	0,07	1,50	1,57	31	13	0,15
	b	435	0,13	0,55	0,17	0,19	0,07	2,24	2,31	24	7	0,32
	c	433	0,13	0,56	0,43	0,19	0,08	1,32	1,40	40	31	0,22
Łupek 2	a	438	0,08	0,36	0,21	0,18	0,05	1,01	1,06	34	20	0,10
	b	437	0,08	0,42	0,16	0,17	0,05	1,03	1,08	39	15	0,09
	c	439	0,08	0,45	0,14	0,15	0,06	1,06	1,12	40	12	0,10
Łupek 3	a	437	1,61	28,9	0,64	0,05	2,58	5,77	8,35	346	8	5,64
	b	437	1,42	26,88	0,61	0,05	2,39	5,03	7,42	362	8	6,90
	c	439	1,37	27,52	0,63	0,05	2,44	5,03	7,47	368	8	6,88
Dolomit 1	a	439	0,03	0,17	0,49	0,16	0,03	0,31	0,34	50	144	12,05
	b	442	0,04	0,24	0,34	0,15	0,04	0,54	0,58	41	59	12,13
	c	445	0,11	0,23	0,20	0,32	0,04	0,33	0,37	62	54	12,17
Dolomit 2	a	420	0,03	0,13	0,60	0,19	0,03	0,35	0,38	34	158	9,72
	b	430	0,03	0,13	0,35	0,18	0,03	0,32	0,35	37	100	9,57
	c	444	0,03	0,14	0,23	0,16	0,02	0,33	0,35	40	66	9,50
Anhydryt 1	a	417	0,28	0,66	0,42	0,30	0,10	0,47	0,57	116	74	5,35
	b	418	0,33	0,78	0,26	0,30	0,10	0,50	0,60	130	43	5,86
	c	422	0,38	0,80	0,17	0,32	0,11	0,52	0,63	127	27	5,67
Anhydryt 2	a	333	0,02	0,07	0,20	0,24	0,02	0,01	0,03	233	667	0,19
	b	343	0,01	0,03	0,15	0,21	0,01	0,01	0,02	150	750	0,14
	c	433	0,02	0,04	0,10	0,28	0,01	0,02	0,03	133	333	0,29
Anhydryt 3	a	432	0,02	0,08	0,10	0,24	0,01	0,04	0,05	160	200	1,43
	b	439	0,03	0,07	0,11	0,28	0,01	0,06	0,07	100	157	1,77
	c	437	0,03	0,07	0,06	0,27	0,01	0,05	0,06	117	100	1,11

Sposób przygotowania próbek: a – mielenie przez 15 min w młynie kulowym, b – mielenie przez 5 min w młynie kulowym, c – mielenie ręcznie w młynku agatowym

i pirolizowanych (w temp. 500°C), wydzielających się w poszczególnych etapach prowadzonego procesu. Z kolei detektor FID sprzężony z chromatografem gazowym umożliwił analizę lotnych związków organicznych i ich monitoring w trakcie programowanej temperatury.

Przykładowe chromatogramy analizy Py-GC badanych próbek skalnych (przygotowanych w różny sposób) z poszczególnych etapów dwustopniowej pirolizy, obrazujące zmienność składu i dystrybucję jej produktów wraz z temperaturą

przedstawiono na rysunkach 1–6. Kolejno na podstawie otrzymanych zapisów Py-GC oszacowano procentowe zawartości węglowodorów w trzech zakresach: do C₉, C₉–C₁₅ i powyżej C₁₅₊. Wyniki składu produktów symulowanej generacji węglowodorów dla próbek skalnych przygotowywanych w różny sposób zestawiono w tabeli 2.

Na podstawie przykładowych chromatogramów (rys. 1) obrazujących proces termodesorpcji łupku 3 (przygotowanego w trójki sposób) oraz procentowego udziału produktów symulowanej

Tabela 2. Wyniki analizy pirolitycznej Py-GC-FID

Table 2. Results of Py-GC-FID pyrolytic analysis

Litologia i sposób przygotowania próbki		Skład węglowodorowy z PY-GC w 300°C			Skład węglowodorowy z PY-GC w 500°C		
		[%]					
		do C ₉	C ₉ -C ₁₅	C ₁₅₊	do C ₉	C ₉ -C ₁₅	C ₁₅₊
Łupek 1	a	88,35	11,65	0,00	51,85	48,15	0,00
	b	89,91	10,09	0,00	59,67	35,09	5,24
	c	91,54	8,46	0,00	72,94	27,06	0,00
Łupek 2	a	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
	b	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
	c	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
Łupek 3	a	21,50	54,55	23,96	54,15	26,64	19,21
	b	24,73	57,46	17,81	57,01	25,35	17,64
	c	28,42	54,57	17,01	48,90	30,62	20,48
Dolomit 1	a	0,00	0,48	99,52	84,10	6,61	9,29
	b	0,00	1,01	98,99	84,83	6,44	8,73
	c	0,00	0,86	99,14	78,71	8,28	13,01
Dolomit 2	a	0,00	2,31	97,69	64,31	2,68	33,01
	b	0,89	0,19	98,92	52,33	6,65	41,02
	c	0,00	1,27	98,73	58,49	8,60	32,91
Anhydryt 1	a	0,00	32,37	67,63	82,35	13,45	4,20
	b	0,00	38,89	61,11	82,50	17,50	0,00
	c	0,00	33,84	66,16	62,11	37,89	0,00
Anhydryt 2	a	0,00	11,21	88,80	81,51	1,41	17,08
	b	0,00	10,47	89,54	69,86	3,51	26,62
	c	0,00	8,74	91,26	74,87	3,37	21,75
Anhydryt 3	a	5,02	6,56	88,32	84,74	1,68	13,59
	b	0,00	2,61	97,40	72,57	3,87	23,56
	c	0,00	5,89	94,11	86,58	1,26	12,17

Sposób przygotowania próbki: a – mielenie przez 15 min w młynie kulowym, b – mielenie przez 5 min w młynie kulowym, c – mielenie ręcznie w móżdżierzu agatowym

generacji węglowodorów w temperaturze 300°C (tab. 2) zaobserwowano większą korelację pomiędzy próbką ucieraną ręcznie w móżdżierzu oraz próbką mieloną przez 5 min w młynie kulowym (zwłaszcza w grupie węglowodorów ciężkich C₁₅₊).

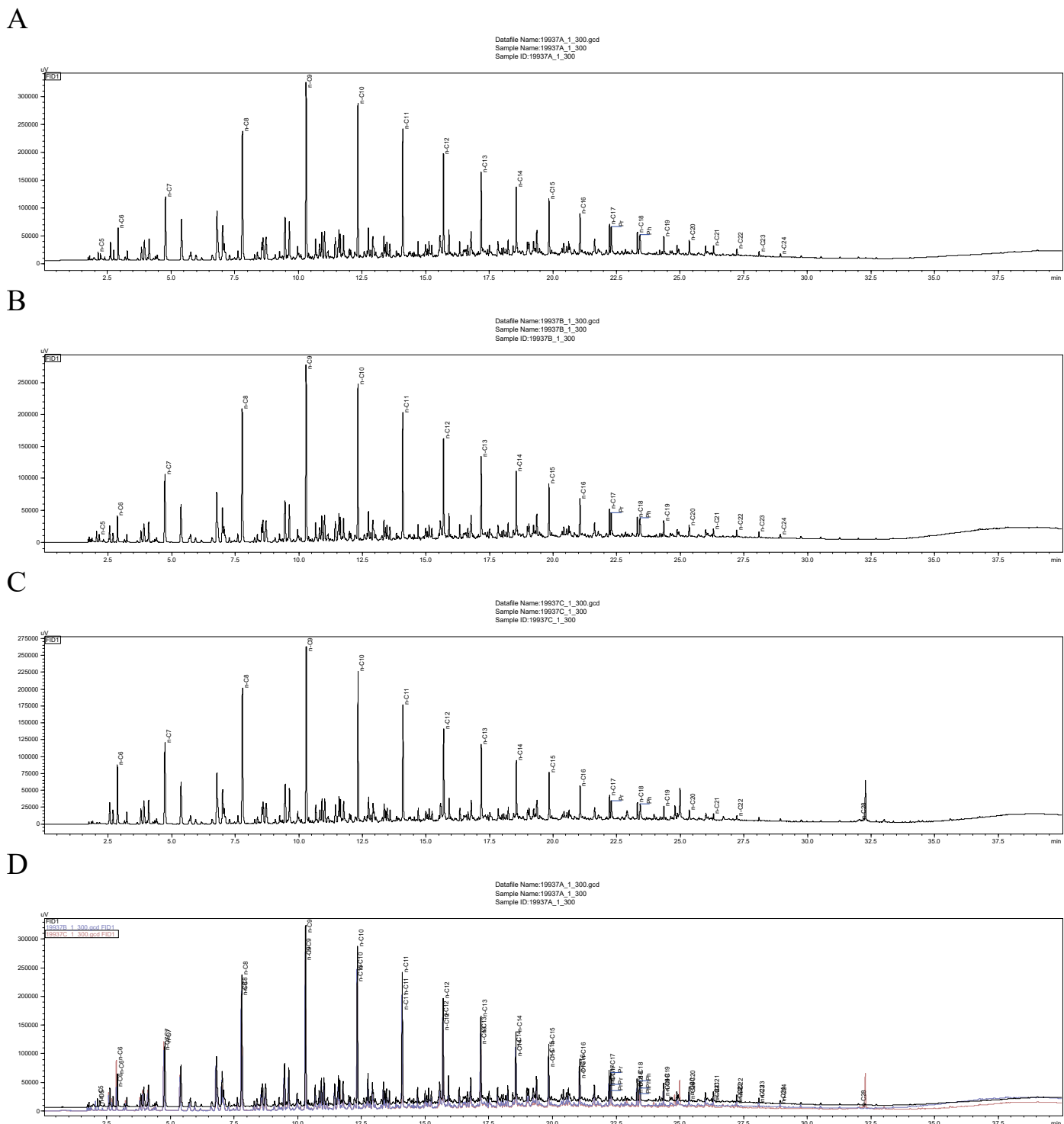
Z kolei w przypadku badania wpływu przygotowania próbek na wyniki pirolizy (prowadzonej w temperaturze 500°C – tab. 2) dla łupku 3 silniejszą zależność odnotowano dla próbek mielonych przez 5 min i 15 min przy użyciu młyna kulowego. Wyniki obrazujące skład produktów symulowanej generacji węglowodorów podczas tego procesu dla próbki ucieranej ręcznie nie odbiegały jednak w znaczący sposób od pozostałych. Brak większych różnic zaobserwowano również w trakcie analizy dystrybucji poszczególnych produktów pirolizy, przedstawionej na rysunku 2.

Porównując skład produktów desorpcji prowadzonej w temperaturze 300°C (tab. 2 i rys. 3), dla dolomitu 1 nie zaobserwowano większych różnic pomiędzy próbkami przygotowanymi w różny sposób. Przeważającą większość produktów

symulowanej generacji węglowodorów we wszystkich trzech przypadkach stwierdzono w grupie ciężkich węglowodorów C₁₅₊, które po przeliczeniu stanowiły około 99% uwolnionych w trakcie procesu związków.

Dla dolomitu 1 w przypadku badania wpływu przygotowania próbek na wyniki pirolizy (prowadzonej w temperaturze 500°C) lepszą korelację zaobserwowano dla próbek mielonych przy użyciu młyna kulowego w czasie 5 min (b) i 15 min (a). Zależność tę łatwo zauważyć na podstawie analizy wyników obrazujących skład produktów symulowanej generacji węglowodorów, zebranych w tabeli 2. Warto również zwrócić uwagę, że wyniki dla próbki ucieranej ręcznie nie odbiegały jednak w znaczący sposób od pozostałych, nie przekraczając współczynnika zmienności (stosunek odchylenia standardowego do średniej – CV < 5%) dla testu powtarzalności metody.

Porównując z kolei dystrybucję produktów pirolizy prowadzonej w temperaturze 500°C (rys. 4), dla dolomitu 1 nie



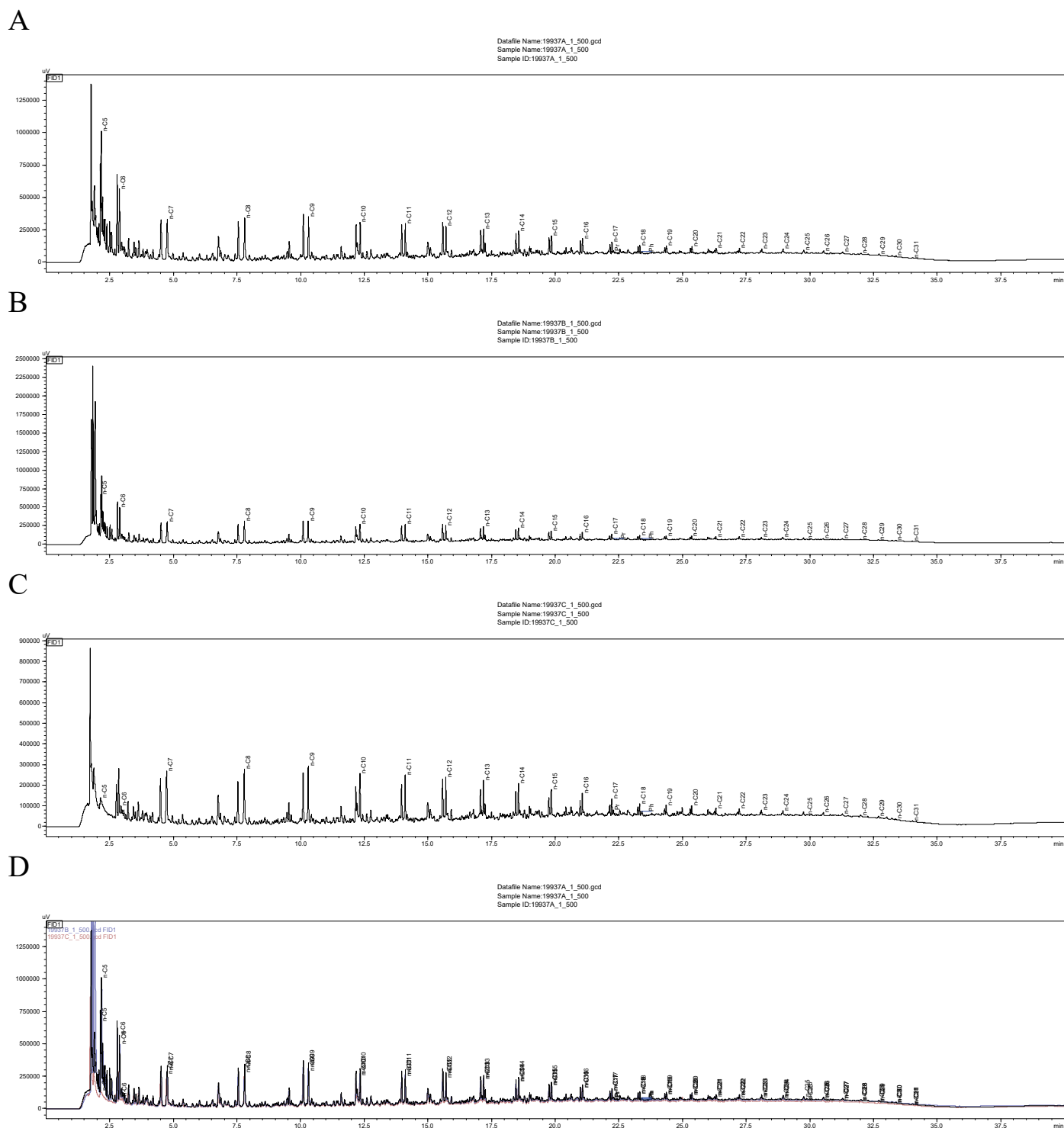
Rys. 1. Dystrybucja produktów desorpcji Py-GC (300°C) dla próbki łupku 3: A – mielonej przez 15 min w młynie kulowym, B – mielonej przez 5 min w młynie kulowym, C – mielonej ręcznie w moździerzu agatowym, D – porównanie trzech sposobów przygotowania próbki

Fig. 1. Distribution of Py-GC desorption products (300°C) for shale sample 3: A – ground for 15 min in the ball mill, B – ground for 5 min in the ball mill, C – hand ground in the agate mortar, D – comparison of three methods of sample preparation

zaobserwowano większych różnic pomiędzy próbkami przygotowywanymi w różny sposób.

Porównując nie tylko dystrybucję (rys. 5), ale przede wszystkim udział procentowy produktów desorpcji prowadzonej

w temperaturze 300°C (tab. 2), dla anhidrytu 2 (podobnie jak w przypadku większości badanych próbek) nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy próbkami przygotowywanymi w różny sposób. Przeważającą większość produktów

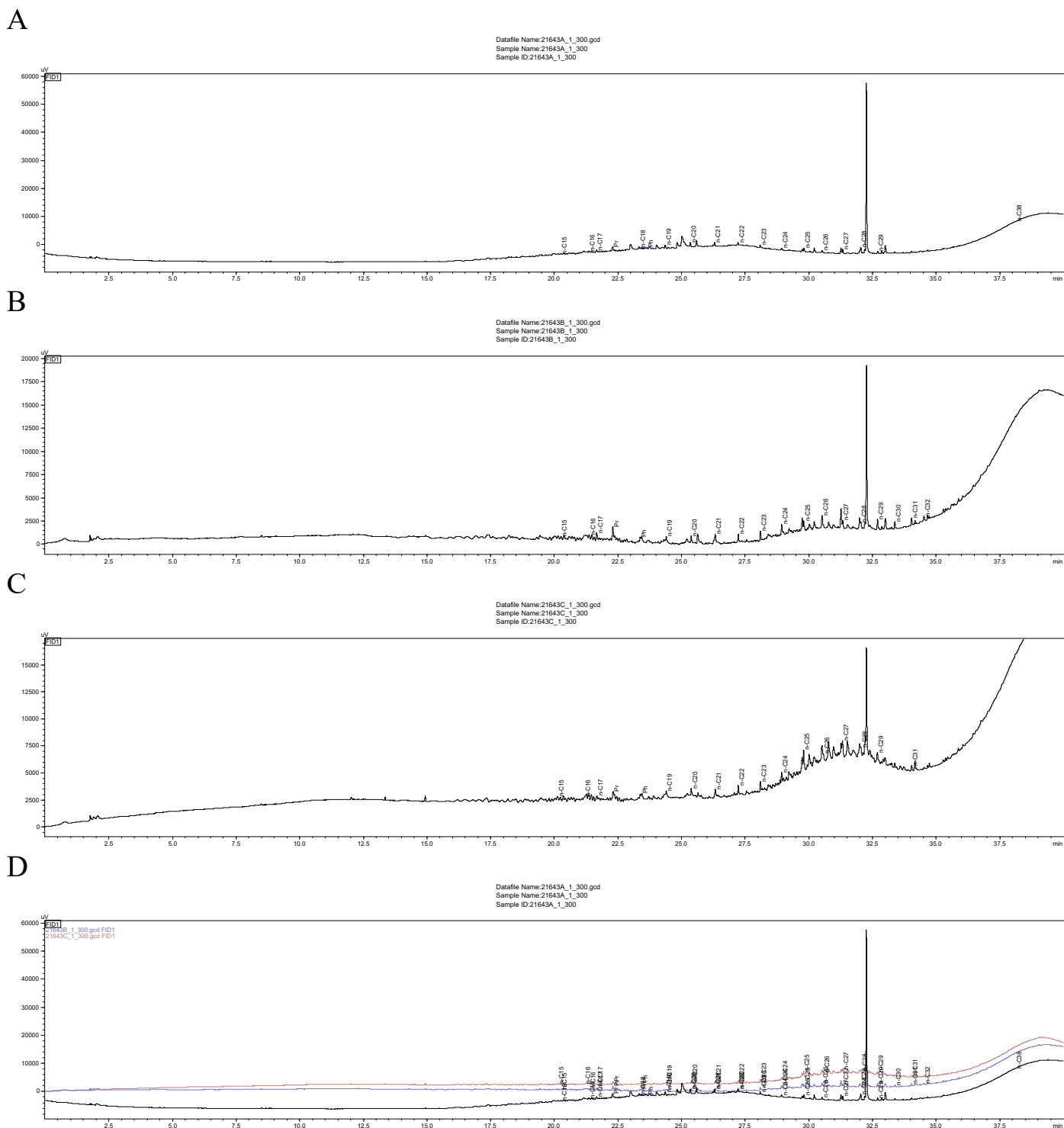


Rys. 2. Dystrybucja produktów pirolizy Py-GC (500°C) dla próbki łupku 3: A – mielonej przez 15 min w młyńce kulowym, B – mielonej przez 5 min w młyńce kulowym, C – mielonej ręcznie w moździerzu agatowym, D – porównanie trzech sposobów przygotowania próbki

Fig. 2. Distribution of Py-GC pyrolysis products (500°C) for shale 3 sample: A – ground for 15 min in the ball mill, B – ground for 5 min in the ball mill, C – hand ground in the agate mortar, D – comparison of three methods of sample preparation

symulowanej generacji węglowodorów we wszystkich trzech przypadkach stwierdzono w grupie ciężkich węglowodorów C_{15+} , które po przeliczeniu stanowiły około 90% uwolnionych w trakcie procesu związków.

Dla próbki anhydrytu 2 i 3, o niskiej zawartości organiki (co potwierdzają również badania Rock-Eval, w których otrzymane wartości S_1 nie przekroczyły 0,03 mg/g, S_2 : 0,08 mg/g, a TOC max: 0,07%), zaobserwowano bardzo

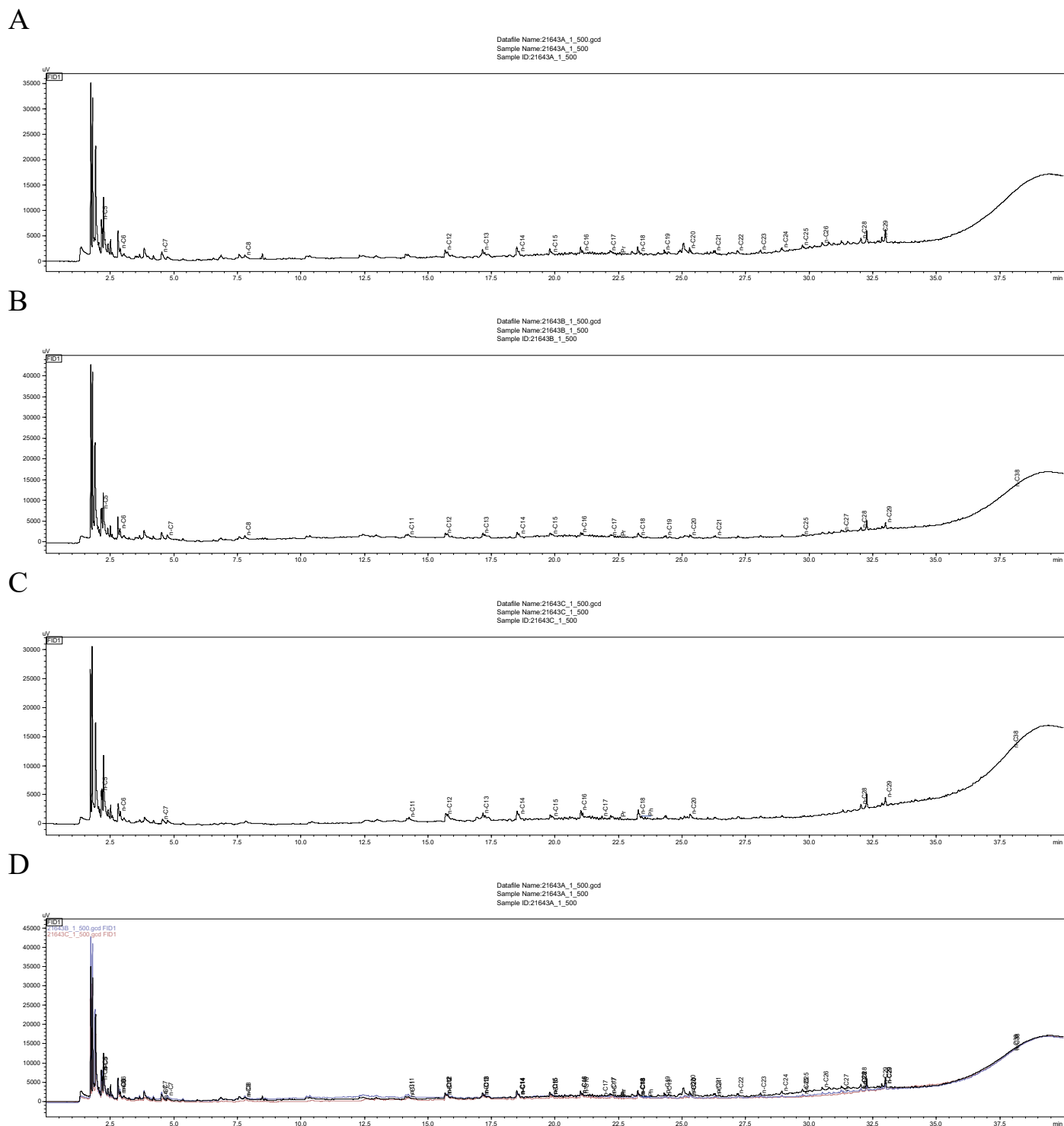


Rys. 3. Dystrybucja produktów desorpcji Py-GC (300°C) dla próbki dolomitu 1: A – mielonej przez 15 min w młynie kulowym, B – mielonej przez 5 min w młynie kulowym, C – mielonej ręcznie w moździerzu agatowym, D – porównanie trzech sposobów przygotowania próbki

Fig. 3. Distribution of Py-GC desorption products (300°C) for dolomite 1 sample: A – ground for 15 min in the ball mill, B – ground for 5 min in the ball mill, C – hand ground in the agate mortar, D – comparison of three methods of sample preparation

małe ilości uwolnionych węglowodorów w trakcie analizy pirolitycznej Py-GC prowadzonej zarówno w temperaturze 300°C (rys. 5), jak i 500°C (rys. 6). Wyniki próbek o śladowych ilościach produktów pirolizy mogą być

obarczone większym błędem, niewynikającym ze sposobu przygotowywania próbek, tylko zależącym najprawdopodobniej od charakteru próbki (podobnie jak w przypadku analiz Rock-Eval).



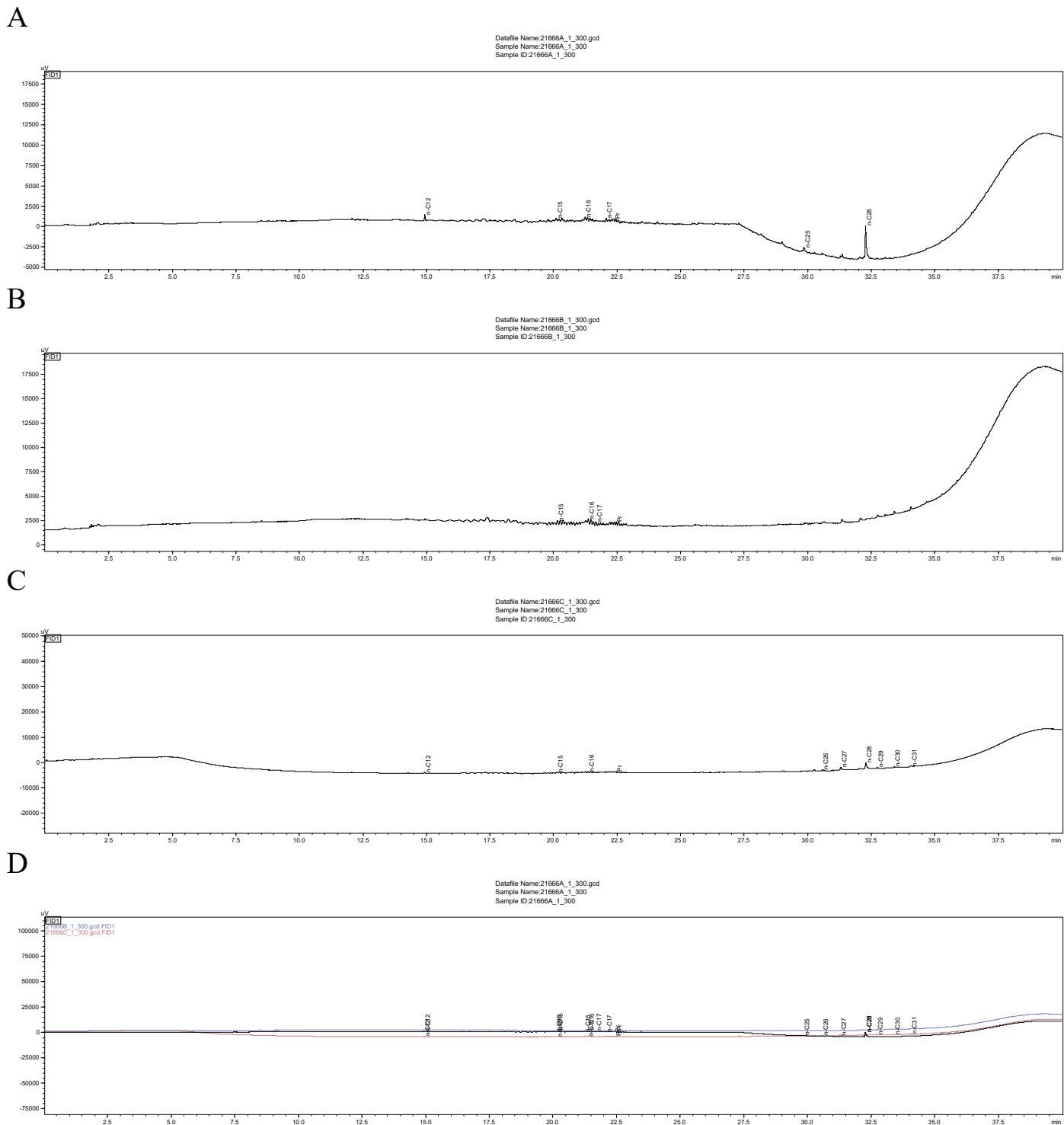
Rys. 4. Dystrybucja produktów pirolizy Py-GC (500°C) dla próbki dolomitu 1: A – mielonej przez 15 min w młynie kulowym, B – mielonej przez 5 min w młynie kulowym, C – mielonej ręcznie w moździerzu agatowym, D – porównanie trzech sposobów przygotowania próbki

Fig. 4. Distribution of Py-GC pyrolysis products (500 °C) for dolomite 1 sample: A – ground for 15 min in the ball mill, B – ground for 5 min in the ball mill, C – hand ground in the agate mortar, D – comparison of three methods of sample preparation

Py-GC-IRMS

Naważka próbki przeznaczanej do przeprowadzenia analizy Py-GC-IRMS musi być tak dobrana, aby wysokość pików była w zakresie pracy kolektorów Faradaya (Carter i Dunn,

2018). Z praktyki w Laboratorium Geochemii Nafty i Gazu w pełni wiarygodne wyniki uzyskuje się zakresie od około 1 V do 30 V. Po kilku próbach z naważkami odpowiednie poziomy pików osiąga się przy około 3 mg dla łupku. Naważka

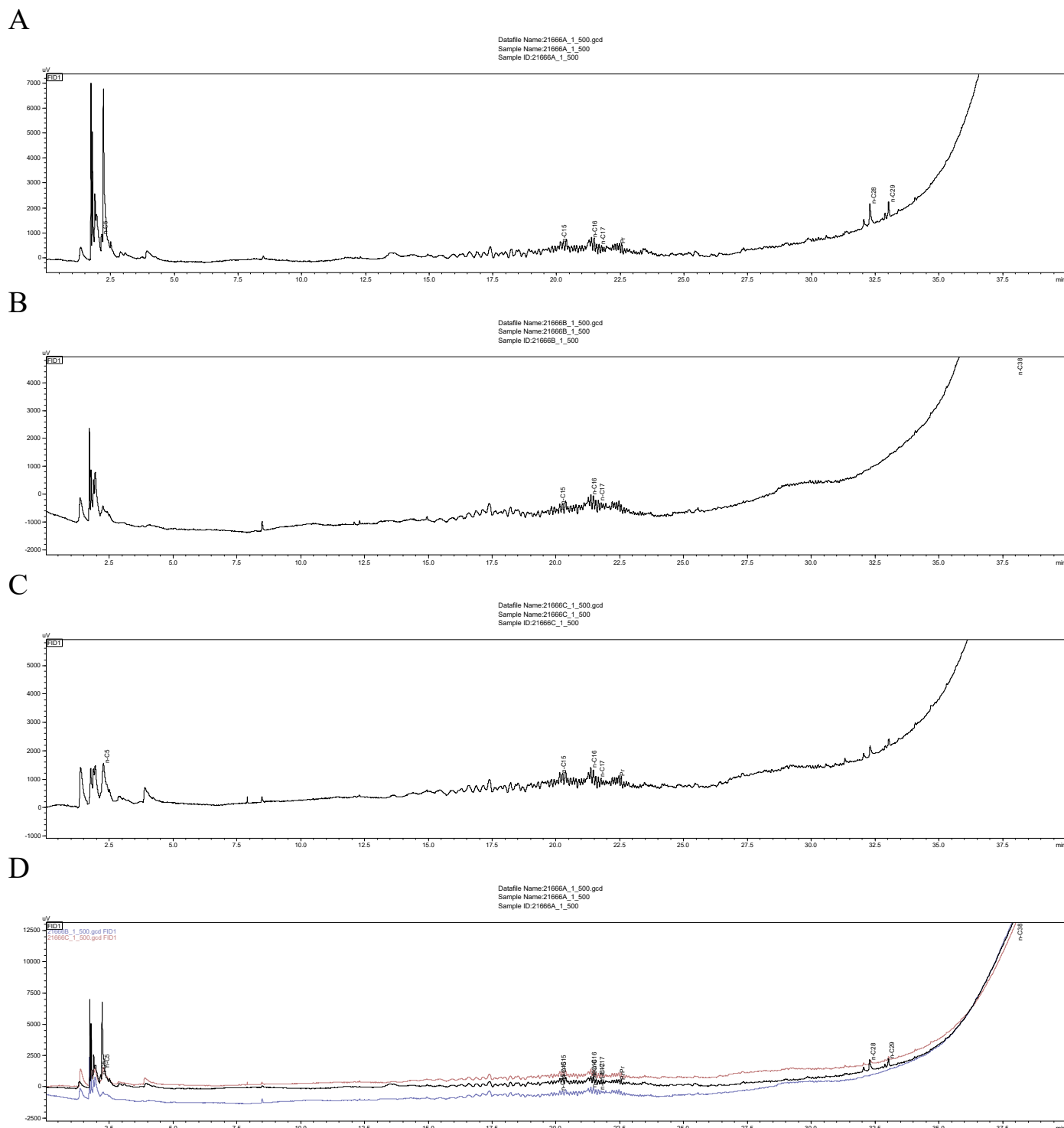


Rys. 5. Dystrybucja produktów desorpcji Py-GC (300°C) dla próbki anhydrytu 2: A – mielonej przez 15 min w młyńce kulowym, B – mielonej przez 5 min w młyńce kulowym, C – mielonej ręcznie w moździerzu agatowym, D – porównanie trzech sposobów przygotowania próbki

Fig. 5. Distribution of Py-GC desorption products (300 °C) for anhydrite 2: A – ground for 15 min in the ball mill, B – ground for 5 min in the ball mill, C – hand ground in the agate mortar, D – comparison of three methods of sample preparation

nie musi być precyzyjna, gdyż przekłada się tylko na wysokość pików. Zbyt duża ilość próbki skutkuje pikami, który jest ucięty. Dodatkowo $\delta^{13}\text{C}$ przyjmuje wtedy wartości zupełnie niewiarygodne.

Wartości $\delta^{13}\text{C}$ zostały zawarte w tabeli 3. Przykładowe chromatogramy dla próbki łupku 1 przedstawiono na rysunkach od 7 do 9. Bardzo duże znaczenie dla wyników ma obecność minerałów węglanowych. Ich rozpad powoduje wydzielanie



Rys. 6. Dystrybucja produktów pirolizy Py-GC (500°C) dla próbki anhydrytu 2: A – mielonej przez 15 min w młynie kulowym, B – mielonej przez 5 min w młynie kulowym, C – mielonej ręcznie w moździerzu agatowym, D – porównanie trzech sposobów przygotowania próbki

Fig. 6. Distribution of Py-GC pyrolysis products (500 °C) for anhydrite 2 sample: A – ground for 15 min in the ball mill, B – ground for 5 min in the ball mill, C – hand ground in the agate mortar, D – comparison of three methods of sample preparation

się dużych ilości CO₂ oraz tlenku węgla, który zaburza pik metanu. CH₄ w takich przypadkach znajduje się na zboczu pik CO, dodatkowo nie zawsze się wtedy wyraźnie rozdziela. Jego skład izotopowy może wtedy przyjmować wysokie

wartości (obydwa dolomity) lub mocno się wahać (łupek 3 a, b i c). Wartości δ¹³C dla etanu, propanu i n-butanu są mocno zróżnicowane, co wynika z małej ilości tych związków i niewielkich pików. Na podstawie porównania składu izotopowego

Tabela 3. Skład izotopowy węgla w produktach pirolizy [% vs. PDB]

Table 3. Isotopic composition of carbon in pyrolysis products [% vs. PDB]

Litologia i sposób przygotowania próbki		Skład izotopowy węgla [% vs. PDB]							
		metan	CO ₂	eten	etan	propylen	propan	1-buten	n-butan
Łupek 1	a	-31,90	-8,30	-28,00	-42,40	-26,30	-28,10	-25,90	-10,80
	b	-31,20	-7,80	-28,20	-34,90	-26,60	-27,80	-25,00	-13,70
	c	-30,90	-8,00	-28,00	-34,30	-26,50	-28,80	-25,60	-12,70
Łupek 2	a	-31,30	-12,00	-28,10	-43,60	-26,50	-28,40	-25,10	-12,70
	b	-31,90	-10,90	-28,20	-43,20	-26,40	-28,00	-23,60	-10,50
	c	-32,20	-11,20	-28,10	-44,00	-26,80	-27,30	-25,30	-12,10
Łupek 3	a	-32,00	-	-27,90	-31,00	-25,60	-26,40	-24,50	-19,00
	b	-28,80	-	-27,60	-12,90	-25,10	-26,00	-24,10	-19,40
	c	-30,80	-	-27,70	-25,90	-25,30	-25,80	-24,20	-19,40
Dolomit 1	a	-17,80	-	-31,30	-10,90	-26,20	-	-24,50	-
	b	-16,80	-	-31,20	-7,20	-26,50	-	-24,90	-
	c	-16,50	-	-30,50	-12,70	-25,90	-	-24,30	-
Dolomit 2	a	-22,80	-	-30,10	-28,80	-26,00	-27,70	-24,80	-17,10
	b	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
	c	-21,40	-	-30,10	-24,70	-26,10	-28,00	-25,10	-22,30
Anhydryt 1	a	-31,10	-	-27,70	-30,10	-24,20	-20,20	-24,40	-13,00
	b	-29,70	-	-27,00	-20,50	-23,20	-18,90	-23,20	-13,10
	c	-29,80	-	-26,20	-26,60	-22,80	-19,90	-22,90	-12,70
Anhydryt 2	a	-30,40	-3,20	-27,60	-22,00	-25,00	-	-23,70	-
	b	-29,50	1,90	-28,10	-36,50	-26,30	-	-24,60	-
	c	-29,30	5,20	-28,00	-26,20	-26,50	-	-25,50	-
Anhydryt 3	a	-30,80	-	-29,10	-32,80	-26,40	-27,20	-25,30	-15,10
	b	-28,60	-	-29,00	-32,10	-26,30	-	-26,10	-
	c	-30,30	-	-28,50	-37,60	-25,80	-	-24,70	-

n.o. – błąd analizy (brak możliwości jej powtórzenia)

węgla ($\delta^{13}C$) produktów pirolizy badanych próbek skał stwierdzono, że sposób przygotowania próbek nie wpływa w istotny sposób na wyniki analiz Py-GC-IRMS.

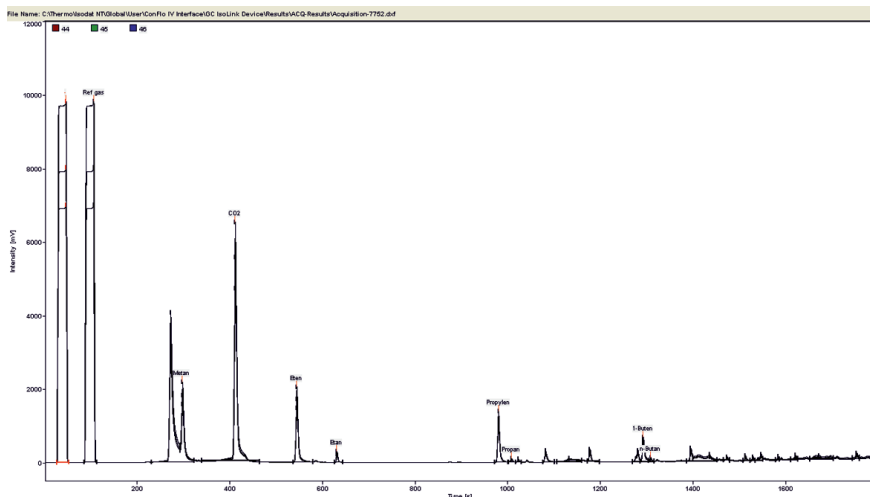
Wnioski

Na podstawie wykonanych prac eksperymentalnych polegających na badaniu wpływu przygotowania próbek (mielonych ręcznie w moździerzu agatowym oraz mielonych mechanicznie w młynie kulowym przez 5 i 15 min) na wyniki analiz pirolitycznych (Rock-Eval, Py-GC-FID oraz Py-GC-IRMS) można wysnuć następujące wnioski:

1) Sposób zmielenia próbek dla analiz Rock-Eval nie odgrywa roli. Wydaje się, że różnice w wynikach wskazują na wpływ błędu analizy (wynikający z dużej niepewności dla zastosowanego wzorca) oraz charakteru próbki (zawartości węgla organicznego i mineralnego). W przypadku metodyki

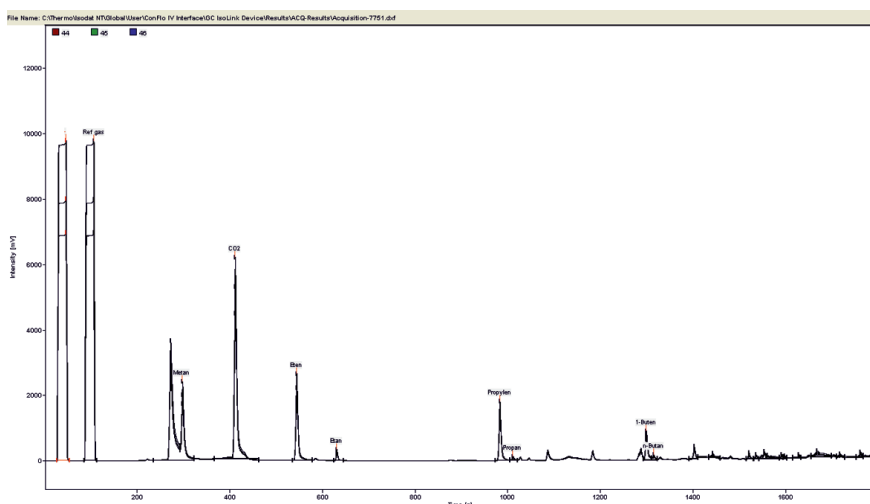
Py-GC-FID wpływ mielenia na wyniki desorpcji prowadzonej w temperaturze 300°C dla większości badanych próbek można uznać za nieznaczny i pomijalny. Badania udziału procentowego we wszystkich trzech grupach uwolnionych w trakcie pirolizy węglowodorów: lekkich do C₉, ciekłych C₉-C₁₅ oraz ciężkich C₁₅₊ (bez względu na sposób przygotowania próbek) mogą być wykorzystywane w dalszych celach interpretacyjnych.

2) Z kolei w przypadku badania wpływu przygotowania próbek na wyniki pirolizy Py-GC-FID (prowadzonej w temperaturze 500°C) większą korelację zaobserwowano dla próbek mielonych przy użyciu młyna kulowego w czasie 5 min (b) i 15 min (a). Zależność tę łatwo zauważyć na podstawie procentowych udziałów poszczególnych grup uwolnionych w trakcie pirolizy węglowodorów. Warto również zwrócić uwagę, że wyniki dla większości próbek ucieryanych ręcznie nie odbiegały jednak w znaczący sposób od pozostałych. Skupiając się natomiast na analizie



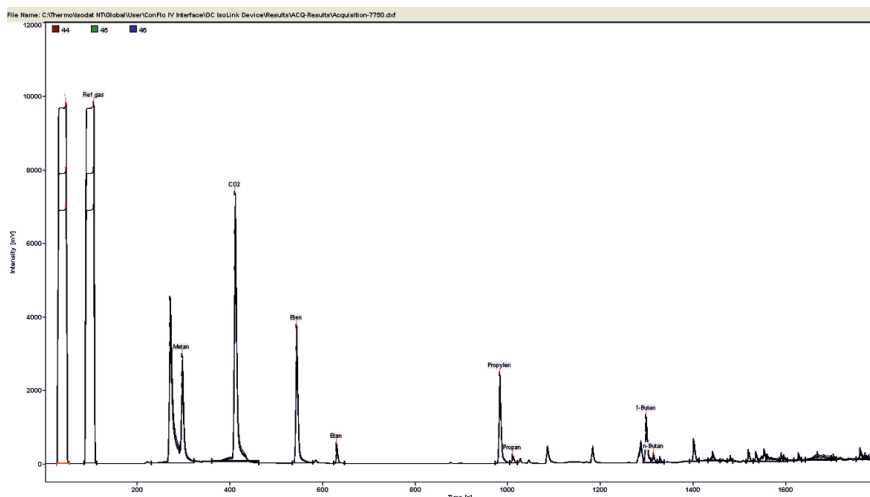
Rys. 7. Chromatogram próbki łupku 1 – mielonej przez 15 min w młynie kulowym (a)

Fig. 7. Chromatogram of shale 1 sample – ground for 15 min in the ball mill (a)



Rys. 8. Chromatogram próbki łupku 1 – mielonej przez 5 min w młynie kulowym (b)

Fig. 8. Chromatogram of shale 1 sample – ground for 5 min in the ball mill (b)



Rys. 9. Chromatogram próbki łupku 1 – mielonej ręcznie w moździerzu agatowym (c)

Fig. 9. Chromatogram of shale 1 – hand ground in the agate mortar (c)

chromatogramów, uwzględniając piki poszczególnych węglowodorów, zaobserwowano głównie korelację pomiędzy mieleniem przez 5 min w młynie kulowym i ręczne w moździerzu. Dlatego istotne jest, aby wyniki analizować kompleksowo, uwzględniając zarówno skład grupy, jak też dystrybucję produktów pirolizy.

3) W przypadku pirolizera EGA/PY-3030D firmy Frontier Laboratories próbki mielone przez 15 min są na tyle drobne,

że zanieczyszczają tłoczek i uniemożliwiają jego płynny ruch w próbniku, co może mieć wpływ na wyniki analiz.

4) Dla analiz składu izotopowego Py-GC-IRMS duże znaczenie ma obecność minerałów węglanowych, których rozpad powoduje wydzielanie się tlenku węgla oraz ditlenku węgla, zaburzających oznaczenia metanu. Jego skład izotopowy może wtedy przyjmować wysokie wartości (obydwa dolomity) lub mocno się wahać (łupki 3 a, b i c). Dla próbek

pozbawionych minerałów węglanowych na podstawie porównania składu izotopowego węgla ($\delta^{13}\text{C}$) produktów pirolizy badanych próbek skał stwierdzono, że sposób ich przygotowania nie wpływa w istotny sposób na wyniki analiz Py-GC-IRMS.

- 5) Wykonując analizy i interpretując wyniki, niezwykle ważne jest, aby wszystkie próbki były przygotowywane zgodnie z tą samą metodyką.
- 6) W przypadku analiz pirolitycznych wystarczającym czasem mielenia próbek w młynie kulowym jest 5 min.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena wpływu przygotowania próbek na uzyskiwane wyniki analiz pirolitycznych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0052/SG/2020, nr archiwalny: DK-4100-0040/2020.

Literatura

Bakalarz A., 2015. Technologia rozdrabniania. Funkcja wydajności rozdrabniania. *Politechnika Wroclawska*. <<http://www.minproc.pwr.wroc.pl/>> (dostęp: październik 2020).

Behar F., Beaumont V., Penteado H.L. De B., 2001. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'Institut Francais du Petrole*, 56(2): 111–134. DOI: 10.2516/ogst:2001013.

Blaschke S., 1982. Przeróbka mechaniczna kopalin, część I. *Wydawnictwo Śląsk*.

Carter J., Dunn P., 2018. Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry. *The FIRMS Network*. ISBN: 978-0-948926-33-4.

Drzymała J., 2009. Podstawy mineralurgii. *Wyd. 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Wrocław*.

Gawenda T., 2010. Problematyka doboru maszyn kruszących w instalacjach produkcji kruszyw mineralnych. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 34(4): 195–209.

Groot P., 2009. Handbook of stable isotope analytical techniques. *Elsevier B.V.*

Grotowski A., Sztaba K., 1996. Część IV: Przeróbka. [W:] Piestrzyński A. i Zaleska M. (red.) Monografia KGHM Polska Miedź S.A. *Wydaw. CBPM Cuprum, Lubin*: 637–786.

Kania M., Janiga M., 2015. Wykorzystanie pirolitycznej chromatografii gazowej do określania składu produktów symulowanego procesu generowania węglowodorów. *Nafta-Gaz*, 10: 720–728. DOI: 10.18668/NG.2015.10.02.

Labus M., Kierat M., Matyasik I., Spunda K., Kania M., Janiga M., Bieleń W., 2019. Wykorzystanie skompilowanych badań termicznych w charakterystyce skał macierzystych na przykładzie warstw menilitowych. *Nafta-Gaz*, 2: 67–76. DOI: 10.18668/NG.2019.02.01.

Lafargue E., Marquis F., Pillot D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Francais du Petrole*. DOI: 10.2516/ogst:1998036.

Łuszczkiewicz A., 2015. Wykłady do przedmiotu Przeróbka kopalin II. *Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika*

Wroclawska. <<http://www.minproc.pwr.edu.pl/>> (dostęp: październik 2020).

Malewski J., 1981. Przeróbka kopalin. Zasady rozdrabniania i klasyfikacji. *Wydawnictwo Politechniki Wroclawskiej, Wrocław*.

Malewski J., 2015. Instrukcja do ćwiczenia Funkcja wydajności rozdrabniania do ćwiczeń z przedmiotu Przeróbka kopalin II. *Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wroclawska*. <<http://www.minproc.pwr.edu.pl/>> (dostęp: październik 2020).

Matyasik I., Kierat M., Kania M., Brzuszek P., 2017. Ocena jakościowa węglowodorów generowanych z różnego typu skał macierzystych oparta na wynikach badań PY-GC, Rock-Eval i Leco. *Nafta-Gaz*, 10: 719–729. DOI: 10.18668/NG.2017.10.01.

Matyasik I., Zapała M., Kierat M., Kania M., Bieleń W., Spunda K., 2019. Ocena możliwości wykorzystania desorpcji termicznej do wyznaczania charakteru nasyceń w profilu odwiertu. *Nafta-Gaz*, 12: 731–742. DOI: 10.18668/NG.2019.12.01.

Nawrocki J., Ryncarz A., Węglarczyk J., 1989. Teoria i praktyka rozdrabniania. *Skrypt uczelniany nr 1500, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice*.

Sessions A.L., 2006. Isotope-ratio detection for gas chromatography. *Journal of Separation Science*, 29: 1946–1961. DOI: 10.1002/jssc.200600002.



Mgr inż. Marek JANIGA
Asystent 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 KANIA
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: malgorzata.kania@inig.pl



Mgr Agnieszka WCIŚLAK
Specjalista inżynierijno-techniczny w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: agnieszka.wcislak@inig.pl



Mgr inż. Karol SPUNDA
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: karol.spunda@inig.pl