

Barbara Darłak, Małgorzata Kowalska-Włodarczyk, Piotr Such  
*Institut Nafty i Gazu, Kraków*

## Nowe możliwości analityczne i interpretacyjne w badaniach właściwości petrofizycznych skał łupkowych

### Wstęp

W związku z intensywnymi badaniami rdzeni z niekonwencjonalnych złóż postanowiono uzupełnić aparaturę badawczą tak, by zyskać możliwość badania nanoporów i jednocześnie możliwość sprawdzenia rzetelności otrzymywanych wyników dotyczących parametrów zbiornikowych i filtracyjnych skał. Zakupiono więc aparaturę TriStar II firmy Micromeritics, działającą na zasadzie adsorpcji gazu w temperaturze ciekłego azotu. Jako gaz penetrujący można zastosować wymiennie azot, hel i metan. Metoda dała możliwość wykreślenia krzywej kumulacyjnej rozkładu

średnic porów do wielkości średnic równych 1 nm. Nowy pomiar należało wkomponować do zestawu dotychczas wykonywanych badań. Włączenie do zestawu pomiarowego nowego aparatu przystosowanego do badań nanoporów pozwoliło na całościową ocenę parametrów przestrzeni porowej skał ze złóż niekonwencjonalnych [5]. Dobry zestaw pomiarów pozwala również na weryfikację poprawności otrzymanych wyników badań. Zestaw pomiarowy został zoptymalizowany ze względu na jakość oraz czas wykonania koniecznych analiz.

### Badania laboratoryjne parametrów przestrzeni porowej

Wykonano serie badań testowych na losowo dobranych próbkach skał łupkowych. Dla każdej wybranej skały przygotowano trzy próbki do analiz:

- próbkę pobraną w całości,
- próbkę sproszkowaną,
- próbkę o granulacji 0,5÷1 mm (próbka granulowana) [2].

Wszystkie próbki przed analizami zostały zważone.

Dla każdej skały wykonano następujące analizy:

- Badania metodą piknometrii helowej dla próbki sproszkowanej i granulowanej – aparat automatycznie wylicza gęstość ziarnową (dla próbki sproszkowanej) oraz gęstość materiałową (dla próbki zgranulowanej). Podaje też dokładność i statystykę pomiaru.
- Badania metodą piknometrii rtęciowej dla próbki pobranej w całości – pomiar wykonuje się w porozymetrze rtęciowym, w układzie niskociśnieniowym, w ten

sposób, by wyeliminować efekt brzegowy. Otrzymuje się gęstość objętościową.

- Oznaczenia porozymetrii rtęciowej – wykonuje się pełną analizę porozymetryczną w zakresie ciśnień 0,5÷60 000 psi. Obliczenia wykonywane są automatycznie dla modelu cylindrów kapilarnych. Otrzymuje się krzywą kumulacyjną rozkładu średnic porów, wartość powierzchni właściwej oraz wartość porowatości odpowiadającej objętości rtęci, która wmgrowała do przestrzeni porowej. Można wyliczyć wymiar fraktalny dla systemu kanałów łączących poszczególne komory porowe (model sieciowy przestrzeni porowej) [9, 10].
- Oznaczenia rozkładu średnic porów z badań adsorpcyjnych w aparacie TriStar II – umożliwia on w zoptymalizowanych warunkach pomiarowych wyznaczenie krzywej kumulacyjnej objętości porów w funkcji ich średnicy (BHJ – adsorpcja lub desorpcja) oraz pomiar

powierzchni właściwej (BET model) w zakresie od 100 nm do 1 nm [1], a także dopasowanie do cylindrycznego lub sferycznego modelu przestrzeni porowej [6, 7].

Ten zestaw analiz pozwolił na dokonanie obliczeń wszystkich podstawowych parametrów charakteryzujących

skałę zbiornikową (niekonwencjonalną) – obliczono: porowatość całkowitą, otwartą, gęstość materiałową i objętościową oraz rozkład średnic porów w całym interesującym zakresie, tzn. aż do rozmiarów porów porównywalnych z wielkością cząsteczki metanu.

### Kompleks pomiarowy

Mając pomierzone takie wielkości jak: gęstość, masa próbki oraz krzywe rozkładu objętości porów w funkcji ich średnicy, można wyliczyć odpowiednie porowatości dwiema metodami:

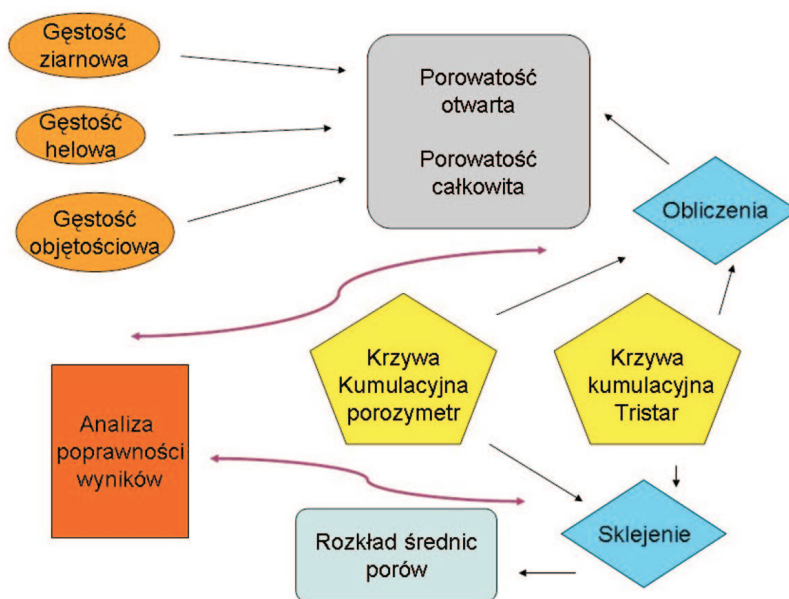
- z gęstości i masy próbki,
- z krzywych kumulacyjnych i odpowiadających im gęstości – osie *Y* krzywych kumulacyjnych rozkładu średnic porów dla obu metod wycechowane są bowiem w  $\text{cm}^3/\text{g}$  skały.

Mając dwa zestawy wyników otrzymane różnymi metodami, możemy sprawdzić rzetelność otrzymanych danych, ich zgodność lub też przeanalizować przyczyny otrzymania różnych wyników – czy jest to efekt specyficznego wykształcenia parametrów przestrzeni porowej, czy np. efekt brzegowy, tj. efekt związany z niedokładnym oblanem przez rtęć granuli skały. Te puste objętości zostają ujęte w rachunkach i wykresach jako porowatość. Wielkość tego efektu musi zostać oszacowana, a wyliczona porowatość musi zostać skompensowana tak, by odpowiadała realnym wartościom. Wykonywanie badań tej samej wielkości fizycznej przy zastosowaniu różnych metod jest najpewniejszą metodą oszacowania wielkości efektu brzegowego.

Mając dane dwie krzywe kumulacyjne rozkładu średnic porów (wyznaczone dla różnych przedziałów średnic) można:

- sprawdzić zgodność wyników otrzymanych różnymi metodami,
- skleić i wykreślić krzywą dla całego zakresu średnic porów.

Na rysunku 1 zamieszczono blokowy diagram kompleksu analitycznego oraz zaznaczono możliwości weryfikacji otrzymanych wyników.

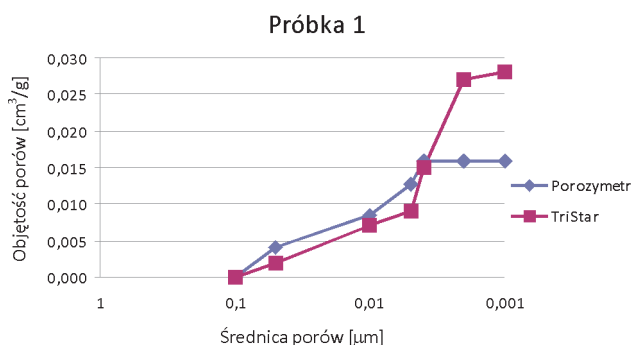


Rys. 1. Diagram zestawu analiz i obliczeń dla parametrów przestrzeni porowej

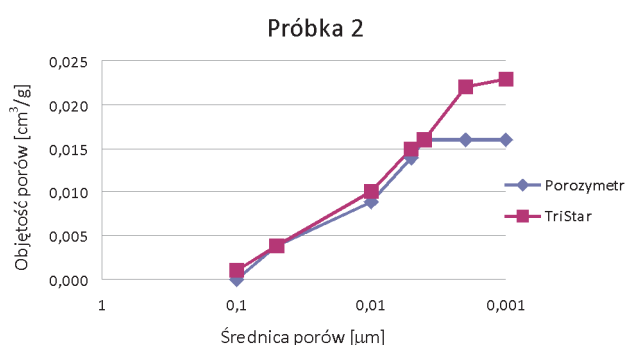
### Analiza możliwości sklejenia krzywych kumulacyjnych

Krzywe kumulacyjne rozkładu średnic porów wykreślane przy pomocy porozymetru oraz aparatu TriStar II mają wspólny zakres średnic [8, 9], a po przeliczeniu średnic wzorem Washbourne’a posiadają również wspólny zakres ciśnień kapilarnych, dla których oznaczane są obie krzywe. Jeśli zatem wycehujemy wykresy obu krzywych kumulacyjnych w tych samych jednostkach (średnicę porów w  $\mu\text{m}$  dla osi *X* i w  $\text{cm}^3$  rtęci, która weszła do przestrzeni porowej na gram, ewentualnie  $\text{cm}^3$  próbki skały dla osi *Y*), można

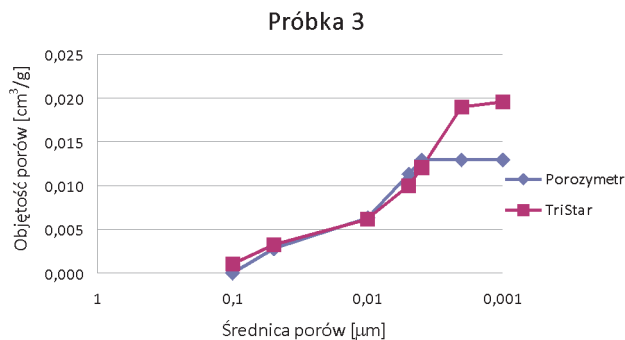
wykonać porównanie przebiegu obu krzywych. Otrzymane wyniki zamieszczono na rysunkach 2, 3, 4. Wykreślono przebiegi krzywych od wspólnego punktu odpowiadającego największym średnicom ( $0,1 \mu\text{m}$ ), dla którego przyjęto punkt zerowy na wykresie. Z analizy wykresów widać dobrą zgodność przebiegu obu krzywych, a widoczne różnice mieszczą się w granicach błędu statystycznego (obliczenia wykonywane modelem cylindrycznym przestrzeni porowej). Jeśli dla całego wspólnego zakresu ciśnień kapilarnych lub



Rys. 2. Analiza zgodności przebiegu krzywych dla próbki nr 1 (największe różnice w całej kolekcji próbek)



Rys. 3. Porównanie zgodności przebiegu krzywych kumulacyjnych dla próbki nr 2



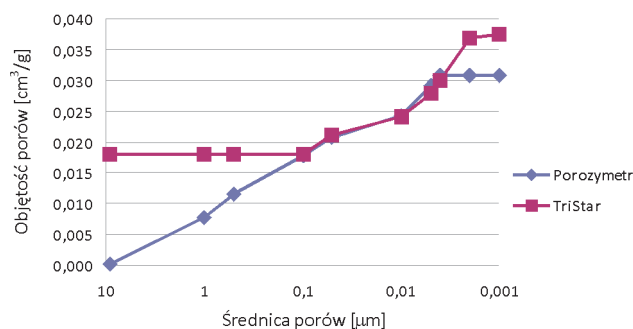
Rys. 4. Porównanie zgodności przebiegu krzywych kumulacyjnych dla próbki nr 3

średnic porów przebiegi obu krzywych są takie same, można je skleić, tzn. przeprowadzić jedną krzywą odpowiadającą całemu zakresowi wielkości zmiennej niezależnej. Spra-

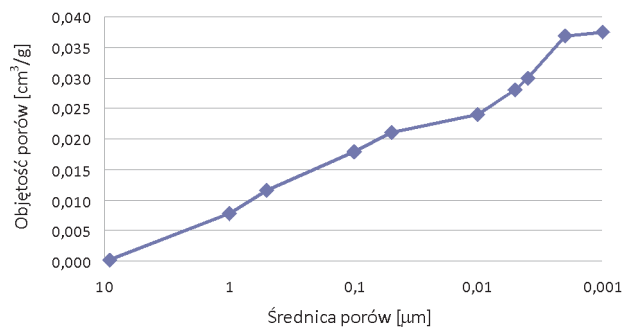
wą zasadniczą jest tu matematyka i zgodność przyjętych jednostek dla całego zakresu badawczego. Równocześnie zgodność przebiegu krzywych kumulacyjnych rozkładu średnic porów dla obu metod potwierdza ich rzetelność. Zestawione wykresy pokazują również dużą rolę, jaką w skałach łupkowych odgrywają nanopory (różnica dla ostatnich punktów krzywej z aparatu TriStar).

Jeśli zgodność przebiegu obu krzywych została już potwierdzona, można pokusić się o wykreślenie przebiegu krzywej rozkładu średnic porów dla całego analizowanego zakresu.

Pełne krzywe zaprezentowano na rysunku 5, przy czym punkt zerowy ma tu znaczenie fizyczne. Jest to punkt zerowy objętości porów w rzeczywistej próbce. Po sklejeniu krzywa kumulacyjna rozkładu średnic porów w całym zakresie pomiarowym wygląda jak na rysunku 6.



Rys. 5. Pełne przebiegi obu krzywych kumulacyjnych dla próbki nr 2



Rys. 6. Krzywa kumulacyjna rozkładu średnic porów dla całego ich analizowanego zakresu

### Co z tego wynika

1. Zgodność doświadczalna krzywych rozkładu średnic porów dla porozymetrii rtęciowej oraz analizy absorpcyjnej potwierdza rzetelność pomiaru i pozwala oszacować objętość wszystkich otwartych porów, pod warunkiem kompensacji efektu brzegowego.
2. Pełny zakres oznaczeń przedstawiony powyżej umożli-

liwia pomiar wszystkich potrzebnych wielkości, jak również porównanie otrzymanych wielkości otrzymanych różnymi metodami. Wyliczenie porowatości otwartej różnymi metodami daje unikalną możliwość oszacowania efektu brzegowego i po przyjęciu odpowiednich poprawek pozwala w pełni scharakteryzować

przeźren porow (podajac porowatosc calkowita, otwarta oraz rozklad srednic porow w calym interesujacym nas interwale).

- Przebadanie pelnego zakresu wielkosci porow w przestrzeni porowej umozliwia poprawne oznaczenie wiel-

### Pomiary porowatosci i obliczenie efektu brzegowego

Jako pomiary bezwzgleadne ustawiono te zapewniajace najwyzsza powtarzalnosc i rzetelnosc [3]:

- Gestosc materialowa 1 – wykonuje sie na sproszkowanej probce metoda piknometrii helowej. Aparat powtarza pomiar, trzykrotnie mierzac objetosc probki. Drugim parametrem wejsciowym jest masa probki mierzona z dokladnoscia do czwartego miejsca po przecinku. W rezultacie odchylenie standardowe nie przekracza  $0,002 \text{ g/cm}^3$ . Pomiar jest dokladny i powtarzalny. Przy pomocy tej wartosci oblicza sie porowatosc calkowita. W rezultacie odchylenie standardowe nie przekracza  $0,002 \text{ g/cm}^3$ . Pomiar jest dokladny i powtarzalny. Przy pomocy tej wartosci oblicza sie porowatosc calkowita.
- Gestosc materialowa 2 – dla probki zgranulowanej wykonywana jest metoda piknometrii helowej. Hel nie penetruje w tym przypadku porow zamknietych. Parametr sluzi do wyliczenia porowatosci otwartej.
- Gestosc objetosciowa – wyliczana jest z piknometrii rtęciowej. Pomiar wykonywany jest na probce nierozdrobnionej. W komorze pomiarowej obniza sie cisnienie i zalewa rtęcia pod cisnieniem atmosferycznym. To redukuje potencjalny efekt brzegowy, polegajacy na niedokladnym oblaniu probki rtęcia. Pomiar wykonywany jest w niskociśnieniowym układzie porozymetru rtęciowego, w związku z czym istnieje mozliwosc kontroli w badanej probce porow o srednicach wiekszych od  $10 \mu\text{m}$ .

Te trzy analizy pozwalaja na wyliczenie porowatosci calkowitej oraz porowatosci calkowitej otwartej.

$$V(p_c) = M/(GM1 - GO)$$

$$V(p_o) = M/(GM2 - GO)$$

$$Por(c) = V(p_c)/V \cdot 100\%$$

$$Por(o) = V(p_o)/V \cdot 100\%$$

gdzie:

$M$  – masa probki,  $GM1$  – gestosc materialowa 1,  $GM2$  – gestosc materialowa 2,  $GO$  – gestosc objetosciowa,  $V$  – objetosc zewnetrzna probki =  $M/GO$ ,  $V(p_c)$  – calkowita objetosc porow,  $V(p_o)$  – objetosc porow otwartych,  $Por(c)$  – porowatosc calkowita,  $Por(o)$  – porowatosc otwarta.

Ekstrakcja sproszkowanej probki umozliwia usuniecie z niej calkej rozproszonej substancji organicznej (RSO).

kosci powierzchni wlasciwej oraz ilosci nanoporow, a co za tym idzie – oszacowanie mozliwych wielkosci przeplywu gazu przez skale lupkowa (przeplyw dyfuzyjny czy oszacowanie desorpcji w nanoporach badanej probki) [4].

Ponowny pomiar gestosci materialowej oraz pomiar ta sama metoda gestosci materialowej RSO pozwala oszacowac jej zawartosc w badanej skale:

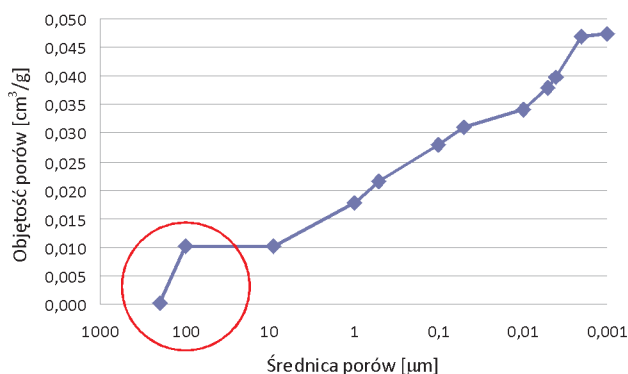
$$V = V_s + V_{RSO} = M1/Gs + V_{RSO}$$

$$V_{RSO} = V - M1/Gs$$

gdzie:

$Gs$  – gestosc materialowa RSO wyliczona metoda piknometrii helowej.

Analizy parametrów przestrzeni porowej umozliwiają zliczenie porowatosci otwartej z krzywych kumulacyjnych wykreślonych dla calego zakresu pomiarowego. Daje to unikalna mozliwosc porownania wynikow otrzymanych roznymi metodami oraz interpretacje potencjalnych roznic w otrzymanych wynikach. Chodzi tu glownie o wartosc tzw. efektu brzegowego, dajacego pewien wklad do porowatosci. Jego zrodlem jest niedokladne oblanie probki przez rtęć dla niskich cisnien. Efekt ten zdecydowanie sie powieksza, gdy do pomiarow stosuje sie probke granulowana. W pracy [2] omowiono przyczyny i koniecznosc badania przestrzeni porowej skal lupkowych na probkach granulowanych. Tak przygotowany pomiar zapewnia rzetelnosc (wyliczona roznica dla ziaren sferycznych lub kubicznych o wielkosci  $0,5 \text{ mm}$  daje roznice powierzchni wlasciwej w porownaniu do probki niegranulowanej na poziomie  $0,6 \div 1,5$  promila) i powtarzalnosc analizy,



Rys. 7. Przebieg krzywej kumulacyjnej bez poprawki na efekt brzegowy

niestety jednak dramatycznie zwiększa wielkość efektu brzegowego, który może sięgać wartości przekraczających kilkanaście procent porowatości.

Typowy przebieg otrzymanej doświadczalnie krzywej przedstawiono na rysunku 7.

Czerwoną elipsą zaznaczono obszar wykresu, na którym może manifestować się efekt brzegowy. Z prawdopodobieństwem bliskim jedności można stwierdzić, że objętość zbudowana z obiektów większych od 100  $\mu\text{m}$  to skutek

efektu brzegowego – rtęć nie zapełniła przestrzeni pomiędzy granulami. Analiza objętości porów i porównanie otrzymanego wyniku z wartością obliczaną na podstawie badań gęstości pozwala również określić, czy nie ma znaczącego efektu brzegowego dla porów od 10  $\mu\text{m}$  do 1  $\mu\text{m}$ . Porównując różnicę między wynikami porowatości uzyskanymi z badań gęstości metodami porometrii helowej i rtęciowej oraz porowatością zliczoną z krzywych kumulacyjnych, otrzymujemy wielkość efektu brzegowego.

## Wnioski

1. Zastosowany aparat umożliwia analizę parametrów przestrzeni porowej w zakresie nanoporów przy zastosowaniu cylindrycznego lub sferycznego modelu przestrzeni porowej.
2. Równoczesna analiza próbki skalnej przy wykorzystaniu porozymetrii rtęciowej oraz nowego aparatu umożliwia analizę całego zakresu porów występujących w skałach (od mikro- do nanoporów). Pomie-

rzona objętość przestrzeni porowej jest porowatością otwartą.

3. Dodatkowy pomiar umożliwił wyliczenie szeregu wielkości przy zastosowaniu wyników badań różnych analiz, a co za tym idzie:
  - weryfikację rzetelności analiz,
  - korelację otrzymanych wyników i oszacowanie wielkości efektów brzegowych.

## Literatura

- [1] Balbuena P. B., Gubbins K. E.: *Classification of Adsorption Behavior: Simple Fluids in Pores of Slit-shaped Geometry*. Elsevier Science Publishers, B.V., Amsterdam „Fluid Phase Equilibria” 1992, vol. 76, s. 21–35.
- [2] Darlak B., Kowalska-Włodarczyk M., Such P.: *Methodological aspects of porosity and pore space measurements in shale rocks*. „Nafta-Gaz” 2011, s. 326–331.
- [3] Donaldson E. C., Tiab D.: *Petrophysics*. Houston, Texas, Gulf Publishing Comp., 1996.
- [4] Javadpour F., Fisher D., Unsworth M.: *Nanoscale Gas Flow in Shale Gas Sediments*. JCPT 2007, vol. 46, no. 10.
- [5] Loucks R. G., Reed R. M., Ruppel S. C., Hammes U.: *Spectrum of Pore Types in Siliceous Mudstones in Shale-Gas Systems*. AAPG Hedberg Conference, 5–10 December 2010, Austin, Texas.
- [6] Olivier J. P., Conklin W. B.: *Determination of Pore Size Distribution from Density Functional Theoretic Models of Adsorption and Condensation within Porous Solids*. Proceedings of International Symposium on the Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysts on Solids, Kazimierz Dolny, Poland, July 1992.
- [7] Olivier J. P.: *Modeling Physical Adsorption on Porous and Nonporous solids Using Density Functional Theory*. „Journal of Porous Materials” 1995, vol. 3, s. 9–17.
- [8] Such P., Leśniak G., Budak P.: *Kompleksowa metodyka badania właściwości petrofizycznych skał*. Prace INiG 2007, nr 142, s. 69.
- [9] Such P.: *Badanie przestrzeni porowej skał zbiornikowych*. Prace IGNiG 2002, nr 113, s. 78.
- [10] Such P.: *Petrofizyczne aspekty badania złóż typu shale gas*. Materiały konferencyjne Geopetrol, wrzesień 2010, s. 133–136.



Mgr inż. Małgorzata KOWALSKA-WŁODARCZYK – absolwentka Wydziału Energochemiczne Przetwórstwo Węgla i Fizykochemii Sorbentów AGH w Krakowie. Od roku 1980 jest pracownikiem INiG w Krakowie, w Zakładzie Geologii i Geochemii, Laboratorium Petrofizyki, na stanowisku: starszy specjalista badawczo-techniczny. Zajmuje się wykorzystaniem sieci neuronowych w zagadnieniach geologicznych.



Mgr Barbara DARLAK – absolwentka Wydziału Chemii na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie. Od 1979 roku jest pracownikiem Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie, w Zakładzie Geologii i Geochemii, Laboratorium Petrofizyki, na stanowisku: starszy specjalista badawczo-techniczny. Zajmuje się wykorzystaniem sieci neuronowych w zagadnieniach geologicznych i logiką rozmytą.



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