

Nowe podejście analityczne łączenia technik porozymetrii rtęciowej i adsorpcji gazowej na przykładzie łupków warstw inoceramowych jednostki dukielskiej

A new analytical approach combining mercury intrusion and gas adsorption techniques – example of Inoceramian shales from the Dukla Unit

Lidia Dudek

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Celem pracy było scharakteryzowanie przestrzeni porowej łupków warstw inoceramowych jednostki dukielskiej. Próbki zostały pobrane osobiście przez autorkę publikacji z sześciu odsłoneń w następujących miejscowościach: Daliowa, Lipowiec, Wola Wyżna, Dołżyca, Roztoki Górne, Zubeńsko. Struktura porowa próbek łupków warstw inoceramowych była mierzona metodą porozymetrii rtęciowej (ang. *mercury injection capillary pressure*, MICP) w temperaturze otoczenia oraz metodą adsorpcji argonu w temperaturze wrzenia ciekłego azotu ($-195,8^{\circ}\text{C}$). Metoda porozymetrii rtęciowej (MICP) oraz metoda analizy izoterm adsorpcji gazowego argonu zostały zastosowane do uzyskania wartości parametrów przestrzeni porowej, w tym rozkładu wielkości porów. Teorii Barretta, Joynera i Halendy (BJH) skojarzonej z teorią Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) użyto do określenia rozkładu rozmiarów mikro- i mezoporów oraz powierzchni właściwej (ang. *specific surface area*, SSA). Na podstawie badań adsorpcyjnych obliczono powierzchnię właściwą SSA, całkowitą ilość zaadsorbowanego gazu oraz udział mikro-, mezo- i makroporów. Ze względu na różnice w wynikach dla skał z tego samego odsłonecia, wykonano dodatkowe badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Analiza struktury materiałów krystalicznych pozwoliła zauważyć, że w przypadku łupków warstw inoceramowych, zawierających powyżej 14% objętościowych kwarcu, możliwość interpretacji przestrzeni porowej za pomocą analiz MICP staje się trudniejsza i najprawdopodobniej obarczona jest artefaktem. Zauważono, że całkowita objętość przestrzeni porowej zmniejsza się z procentowym zwiększaniem zawartości kwarcu. Prawdopodobnie mamy do czynienia z sytuacją, w której rtęć penetruje przestrzeń porową o znacznie mniejszych średnicach, niż wynikałoby to z zastosowanych ciśnień. Również zawartość kalcytu koreluje w serii próbek z parametrem objętości przestrzeni porowych. Im większa jest ta zawartość, tym mniejsze wartości objętości przestrzeni porowych. Oznacza to, że międzyziarnowa przestrzeń porowa, prawdopodobnie na skutek zjawiska cementacji kalcytem, będzie obniżana dla badanej serii łupków warstw inoceramowych z dużą zawartością kalcytu. Łączenie informacji uzyskanych technikami: MICP, adsorpcji argonu, XRD – dostarcza uzupełniających się wskazówek o strukturze porowej badanych próbek łupków warstw inoceramowych pobranych z powierzchni.

Słowa kluczowe: łupki warstw inoceramowych, adsorpcja, porozymetria rtęciowa, powierzchnia właściwa, objętość porowa.

ABSTRACT: The aim of this paper is to characterize the pore space of inoceramian shales from the Dukla Unit. Samples were collected from outcrops in the following locations: Daliowa, Lipowiec, Wola Wyżna, Dołżyca, Roztoki Górne, and Zubeńsko. The pore structure of the inoceramian shale samples heated to 105°C was measured using mercury porosimetry (Mercury Injection Capillary Pressure, MICP) at ambient temperature and argon adsorption at the boiling point of liquid nitrogen (-195.8°C). Mercury injection capillary pressure (MICP) and argon gas adsorption were used to obtain porosity and pore size distribution parameters. The Barrett, Joyner and Hallenda (BJH) theory, associated with the Brunauer, Emmett and Teller (BET) method, was used to determine the distribution of micro- and mesopore sizes and the specific surface area (SSA). Based on adsorption tests, the specific surface area (SSA), the total amount of adsorbed gas and the proportion of micro-, meso- and macropores were calculated. Due to differences in the results for rocks from the same outcrop, additional X-ray diffraction (XRD) tests were performed. Analysis of the structure of crystalline materials showed that, in the case of inoceramian shales with a quartz content above 14%, the interpretability of MICP pore space decreases with increasing quartz content, due to mercury penetrating spaces between quartz crystals during casting and filling significantly smaller pore diameters than would be expected from the pressures applied. The calcite content also has a decisive influence on the pore space values for decreasing diameters. Calcite, with its quartz cementing properties, means that an increase in its presence has a negative effect on the pore space for decreasing pore diameters. This indicates that quartz cemented with calcite will have a significantly lower pore volume as the pore diameters decrease, which in turn translates into a significantly lower amount of small-diameter pore space in inoceramian shales.

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

Artykuł nadesłano do Redakcji: 17.09.2025 r. Zatwierdzono do druku: 09.12.2025 r.

shales with a high calcite content. Combining information from MICP, argon adsorption and XRD techniques provides complementary insights into the pore structure of each porous medium, in this case surface-collected inoceramian shale samples.

Key words: inoceramian shales, adsorption, mercury injection capillary pressure (MICP), specific surface area (SSA), pore volume.

Wstęp

W niniejszym artykule przedstawiono obliczenia całkowitej połączonej objętości porowej dla wybranych próbek łupków kredy dolnej jednostki dukielskiej z zastosowaniem metod: porozymetrii rtęciowej (ang. *mercury injection capillary pressure*, MICP) i adsorpcji argonu. Zaletą badań adsorpcyjnych wykonanych przy użyciu argonu jest brak interakcji z grupami funkcyjnymi znajdującymi się na powierzchni adsorbentu, które mogą doprowadzić do zwiększonej adsorpcji. Argon wypełnia pory o średnicach 0,5–1 nm przy większych wartościach p/p_0 w porównaniu z azotem, podlega również szybszej dyfuzji, w wyniku czego czasy potrzebne do uzyskania równowagi są krótsze. W konsekwencji przy użyciu argonu możliwe jest badanie mikroporów aż do średnicy wynoszącej 0,5 nm (Leśniak i in., 2017). Porowatość i rozkład wielkości porów (ang. *pore size distribution*) są jednymi z ważniejszych parametrów przestrzeni porowej i są skorelowane z większością charakterystyk petrofizycznych, np.: z charakterystykami sprężystymi, parametrami mechanicznymi, które mają podstawowe znaczenie dla zjawisk transportu płynów. Do analizy porów w makroporowych skałach zbiornikowych złóż konwencjonalnych stosowana jest głównie porozymetria rtęciowa. Ograniczenie sprzętowe w przypadku techniki MICP w zakresie ciśnień do 60 000 psi nie pozwala mierzyć porów mniejszych niż 3,6 nm (Kuila i Prasad, 2011), lecz nawet nieco powyżej tej wartości uzyskiwane wyniki mogą być obciążone artefaktami wynikającymi z deformacji przestrzeni porowej pod wpływem wysokich ciśnień roboczych rtęci. Określenie porowatości łupków jest trudne, ponieważ żadna z technik porozymetrycznych nie pozwala w sposób zadowalający zmierzyć szerokiego zakresu objętości porów i rozkładu wielkości porów. Zamiast tego należy zastosować kombinację różnych technik porozymetrycznych w sposób synoptyczny (Mastalerz i in., 2013). Dolna granica wykrywalności metodą MICP wynosząca około 3,6 nm sprawia, że technika ta nie nadaje się do wykrywania porów mniejszych niż 2 nm (tj. mikroporów), chociaż obecność małych mikroporów została udokumentowana w łupkach za pomocą alternatywnych technik, takich jak adsorpcja gazu (Kuila i Prasad, 2011; Chalmers i in., 2012; Mastalerz i in., 2013). W badaniach, ze względu na niedoszacowanie całkowitej połączonej objętości porowej uzyskiwanej za pomocą porozymetrii rtęciowej, zastosowano pomiar adsorpcji argonu jako metodę uzupełniającą. Jeśli chodzi o technikę MICP, należy mieć na uwadze to, że zatłaczanie rtęci do próbki przy bardzo wysokich ciśnieniach powoduje

również ujawnienie się cech związanych ze ściśliwością struktury skały, może jednocześnie powodować pęknięcia i otwieranie zamkniętych porów, co przekłada się w pewnym stopniu na dane gromadzone przy tak wysokich ciśnieniach. Stąd można wesprzeć się techniką pomiarów adsorpcyjnych dla najmniejszych porów – pełen zakres metody obejmuje wartości od 0,3 nm do 200 nm. Połączenie zatłaczania rtęci i adsorpcji argonu daje informacje o niemal całej strukturze porowej. Zatłaczanie rtęci do struktury porowej jest regulowane przez przewężenia porów, tzw. gardziele, podczas gdy zjawisko adsorpcji jest kontrolowane bardziej przez mechanizmy związane z powierzchnią porów (powierzchnią właściwą). Dla każdej struktury porowej w zakresie wybranych średnic porowych objętościowa ilość cieczy niezwilżanej wypełniającej te pory jest identyczna bez względu na użyty rodzaj cieczy (rtęć, azot, ciekły metan, ciekły argon itp.), a zaistniałe różnice pomiarowe są doskonałym źródłem informacji o właściwościach fizycznych tej struktury porowej. Łączenie informacji z tych dwóch technik dostarcza uzupełniających się wskazówek o strukturze porowej każdego medium porowego, w tym przypadku próbek łupków warstw inoceramowych pobranych z odsłoneń powierzchniowych.

Techniki badawcze i próbki

Próbki skalne

Badania metodami MICP i adsorpcji argonu przeprowadzono na łupkach warstw inoceramowych pobranych z odsłoneń powierzchniowych w miejscowościach: Daliowa, Lipowiec, Wola Wyżna, Dołżyca, Roztoki Górne, Zubeńsko z jednostki dukielskiej (rysunek 1). Skały suszono przez dobę w temperaturze 105°C, podzielono na dwie części, z których jedna została poddana badaniom porozymetrycznym i gęstościowym, a druga – adsorpcji argonu, po wcześniejszym skruszeniu w moździerzu i przesianiu przez sito 0,5–1 mm.

Adsorpcja gazu podkrytycznego

Izotermę podkrytycznej adsorpcji argonu (SGA) otrzymano za pomocą aparatu Tristar II 3020 firmy Micromeritics. Metoda SGA obejmuje zakres wielkości porów od 1,7 nm do około 200 nm. Pomiar przeprowadzono po dodatkowym etapie ogrzewania próbek do 105°C za pomocą aparatu Smart Prep (przystawka w ramach Tristar 3020), który pracuje w zaprogramowanym cyklu 15 godzin, z początkowym wzrostem 10°C/min i azotem jako gazem suszącym. Po wyschnięciu

próbki zważono i umieszczono wewnątrz urządzenia pomiarowego, próbkę przepłukano helem i wytworzono próżnię. Przeprowadzono pełne cykle adsorpcji i desorpcji w całym zakresie ciśnień cząstkowych ze średnią liczbą 52 punktów pomiarowych. Powierzchnię właściwą (SSA) określono przy użyciu zmodyfikowanej procedury analizy BET zaproponowanej przez Brunauera i in. (1938) oraz Rouquerola i in. (1998). Objętość mikroporów oszacowano za pomocą techniki *t*-plot i równania grubości Harkinsa–Jury (Harkins i Jura, 1943), które opisują statyczną grubość wielowarstwy adsorbentu na powierzchni porów. Rozkład wielkości porów (ang. *pore size distribution*, PSD) był obliczony metodą Barretta–Joynera–Halendy (BJH), przez odwrócenie gałęzi adsorpcji izoterm (desorpcja) i przy założeniu cylindrycznych niełączących się porów (Barrett i in., 1951). Grubości statystyczne z teorii Harkinsa–Jury zastosowano do wielowarstwowej zaadsorbowanej objętości w inwersji BJH. Najczęściej do badań adsorpcyjnych standardowo używa się azotu, natomiast dla potrzeb niniejszej pracy wykonano adsorpcję argonu. Ogólnie można stwierdzić, że argon jest lepszym molekularnym próbnikiem niż azot, gdyż nie powoduje on wzrostu specyficznych interakcji z grupami funkcyjnymi na powierzchni, w tym w szczególności powierzchni materii organicznej, które mogą doprowadzić do zwiększonej adsorpcji oraz interakcji spowodowanych poprzez

4-biegunowy moment charakterystyczny dla nienasyconych cząstek molekularnych azotu (Leśniak i in., 2017; Dudek, 2020).

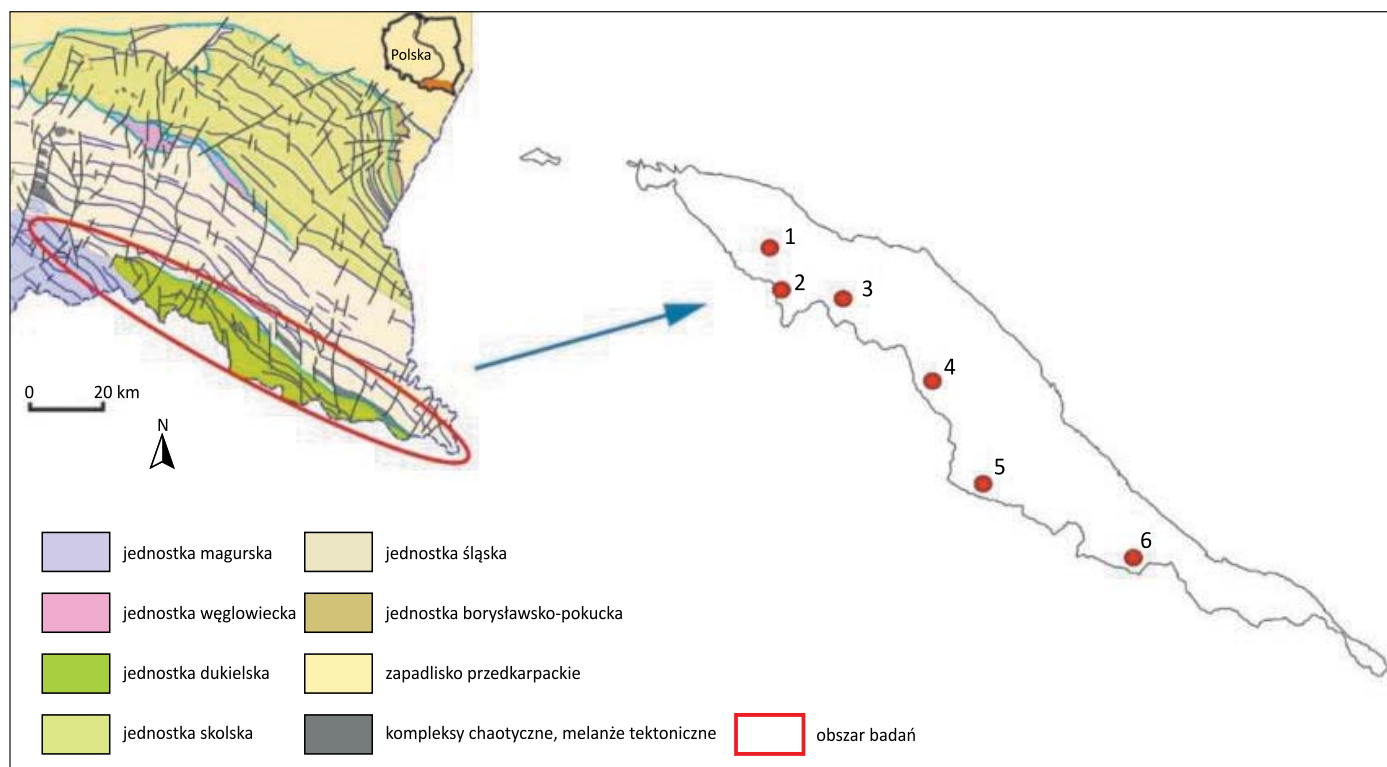
Porozymetria rtęciowa (MICP)

Do scharakteryzowania systemów porów i właściwości kapilarnych próbek powierzchniowych z opisanych wcześniej miejsc jednostki dukielskiej została wykorzystana między innymi metoda porozymetrii rtęciowej (MICP).

Pomiary MICP przeprowadzono przy użyciu porozymetru rtęciowego AutoPore IV serii 9500 firmy Micromeritics z krokami ciśnienia od 0 do 60 000 psi, odpowiadającymi zakresowi średnic gardzieli porów od około 300 μm do 0,004 μm (4 nm). Badania wykonano przy założeniu ciśnienia ewakuacji do wartości 50 $\mu\text{m Hg}$ przez 5 minut i czasu równowagi 10 s. Przyjęto, że kąt kontaktu rtęci z próbką wynosi 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 materiałów.

Pomiar gęstości

Pomiary wykonano za pomocą piknometru helowego (AccuPyc). Urządzenie wykorzystuje zdolność helu jako gazu



Rysunek 1. Obszar badań i lokalizacja odsłoneń na tle wschodniej części polskiego fragmentu Karpat zewnętrznych (Jankowski, 2008; Jankowski, Probulski, 2011, zmieniony). Odsłoneńca: 1. Daliowa, 2. Lipowiec, 3. Wola Wyżna, 4. Dołżyca, 5. Zubeńsko, 6. Rostoki Górne

Figure 1. Investigated area within the eastern part of the Polish Outer Carpathians (Jankowski, 2008, Jankowski, Probulski, 2011 edited) Outcrops: 1. Daliowa, 2. Lipowiec, 3. Wola Wyżna, 4. Dołżyca, 5. Zubeńsko, 6. Rostoki Górne

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

Próbki	Gęstość materiałowa		Gęstość objętościowa, <i>c</i> [g/cm ³]	Porowatość		Procentowy udział porów z krzywej kumulacyjnej [μm]				Rozkład średnic porów zakresami [μm], udziały [%]				
	<i>p</i> [g/cm ³]	<i>f</i> [g/cm ³]		całkowita	otwarta	>1	>0,1	>0,03	>0,01	>0,003	(<10;1>)	(1;0,1>)	(0,1;0,01>)	(0,01;0,003)
	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]	[%]										
DALIOWA														
1	2,72	2,71	2,47	9,14	8,73	40,20	67,20	75,40	98,90	100,00	40,2	27,0	31,7	1,1
2	2,70	2,69	2,46	8,58	8,41	36,90	74,00	85,00	91,80	100,00	36,9	37,1	17,8	8,2
3	2,70	2,69	2,60	3,56	3,41	43,70	73,80	85,00	95,40	100,00	43,7	30,1	21,6	4,6
LIPOWIEC														
4	2,69	2,62	2,15	20,06	17,94	41,00	66,90	82,00	90,20	100,00	41,0	25,9	23,3	9,8
5	2,77	2,76	2,17	21,73	21,29	40,20	80,10	92,10	99,00	100,00	40,2	39,9	18,9	1,0
WOLA WYŻNA														
6	2,68	2,67	2,18	18,66	18,64	37,00	62,20	76,80	93,70	100,00	37,0	25,2	31,5	6,3
7	2,70	2,69	2,41	10,83	10,68	53,30	77,30	89,10	99,20	100,00	53,3	24,0	21,9	0,8
8	2,74	2,72	2,30	16,08	15,50	28,10	49,20	72,70	92,90	100,00	28,1	21,2	43,7	7,1
9	2,70	2,70	2,34	13,32	13,33	14,20	30,60	40,40	76,00	100,00	14,2	16,4	45,4	24,0
DOLŻYCA														
10	2,74	2,73	2,08	24,11	24,04	20,20	54,90	73,20	75,40	100,00	20,2	34,7	20,5	24,6
11	2,67	2,66	2,38	10,93	10,61	50,00	82,50	92,60	98,10	100,00	50,0	32,5	15,6	1,9
12	2,77	2,76	2,22	19,88	19,73	19,40	42,60	80,30	98,10	100,00	19,4	23,2	55,5	1,9
ROZTOKI GÓRNE														
13	2,76	2,75	2,43	11,69	11,47	16,10	32,50	42,60	92,30	100,00	16,1	16,4	59,8	7,7
14	2,76	2,76	2,30	16,66	16,61	23,20	43,70	61,50	97,50	100,00	23,2	20,5	53,8	2,5
15	2,78	2,70	2,45	12,00	9,34	22,40	52,20	66,10	92,10	100,00	22,4	29,8	39,9	7,9
ZUBEŃSKO														
16	2,65	2,64	2,13	19,86	19,57	23,70	45,70	69,40	91,80	100,00	23,7	22,0	46,1	8,2
17	2,67	2,66	2,15	19,23	18,95	17,00	38,00	63,00	91,00	100,00	17,0	21,0	53,0	9,0

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

Tabela 2. Zestawienie wyników badań adsorpcji (Ar)

Table 2. Summary of adsorption tests results (Ar)

Nazwa próbki	Mikropory [%]*	Mezopory [%]*	Makropory [%]*	BET powierzchnia właściwa SSA [m ² /g]	Całkowita objętość porowa [cm ³ /g]
DALIOWA					
1	4,6	79,1	16,3	23,99	0,022108
2	5,8	75,1	19,1	18,82	0,022832
3	7,3	74,8	17,9	19,24	0,022325
LIPOWIEC					
4	2,7	79,5	17,8	16,22	0,024190
5	3,4	75,5	21,1	8,99	0,014184
WOLA WYŻNA					
6	5,4	77,1	17,5	19,72	0,025449
7	5,3	74,5	20,3	17,92	0,023335
8	3,2	84,9	11,9	34,22	0,031958
9	3,5	83,5	13,0	33,02	0,032511
DOŁŻYCA					
10	3,5	75,9	20,7	11,18	0,016450
11	4,1	78,3	17,7	11,19	0,015894
12	2,0	80,9	17,1	16,87	0,026380
ROZTOKI GÓRNE					
13	3,2	82,7	14,1	23,39	0,030096
14	2,6	82,6	14,8	17,79	0,025325
15	5,3	76,6	18,1	21,35	0,027649
ZUBEŃSKO					
16	2,1	88,4	9,6	29,41	0,043278
17	2,0	84,5	13,5	30,15	0,046420

* Klasyfikacja IUPAC

obojętnego do penetrowania porów poniżej 2 nm (Sing i in., 1985), co pozwala na uzyskanie dokładnej wartości gęstości szkieletowej. Pomiar polega na umieszczeniu wcześniej zważonej próbki w kalibrowanej komorze, do której wstrzykiwany jest hel o określonej objętości. Z równania gazowego oblicza się objętość szkieletu badanej próbki, a następnie, po uwzględnieniu masy próbki, wyznaczana jest jej gęstość szkieletowa. Te same próbki poddaje się pomiarom MICP w niskich ciśnieniach (oblewanie próbki) w celu uzyskania gęstości pozornej (objętościowej).

Analiza otrzymanych wyników pomiarowych

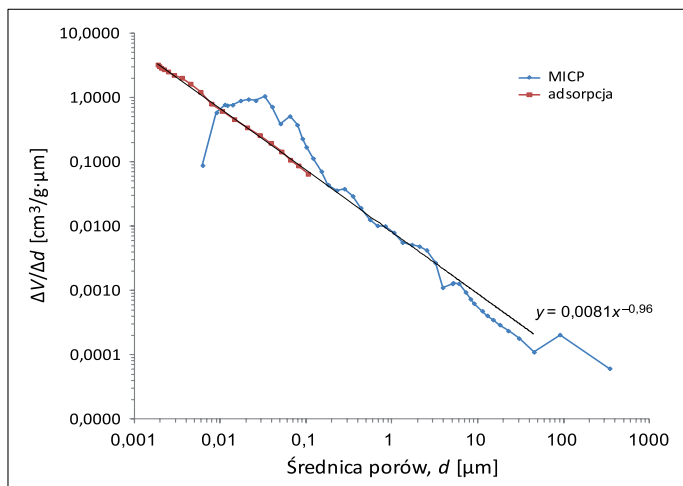
Analiza objętości porowej z porozymetrii ręciovowej i adsorpcji argonu dla łupków warstw inoceramowych

Analiza wyników interpretacji łupków warstw inoceramowych okazała się zadaniem dość skomplikowanym, które spowodowało, że konieczne było wykonanie dodatkowych analiz składów mineralnych próbek. Rysunki 2 i 3 przedstawiają ekstremalne przypadki połączonych wykresów MICP oraz

adsorpcji argonu dla tych łupków. Konieczne było zrozumienie, dlaczego próbki łupków warstw inoceramowych pobrane z tego samego odsłonięcia w miejscowości Dołżyca tak bardzo się od siebie różniły. Analiza przestrzeni porowej dla próbki łupku warstw inoceramowych z rysunku 2 jest stosunkowo łatwa do przeprowadzenia, ale analiza przestrzeni porowej MICP dla rysunku 3 wyraźnie wskazuje, że już podczas procesu oblewania próbki łupku, przy minimalnych ciśnieniach ręciovowej, następuje jej rozrywanie, co uniemożliwia prawidłową ocenę jego przestrzeni porowej.

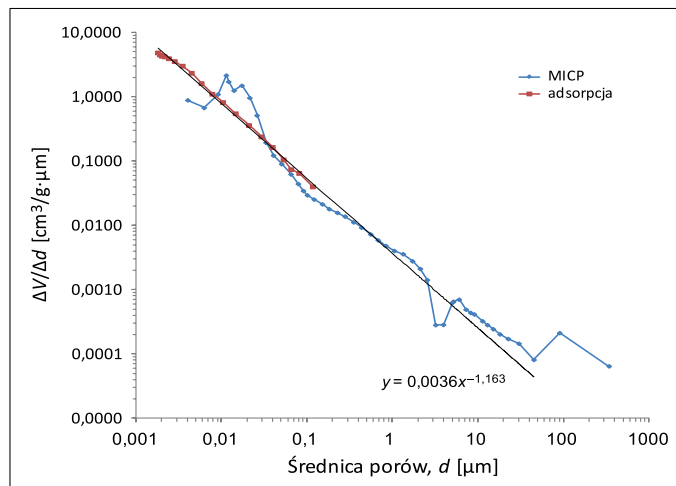
Do dwóch próbek łupków warstw inoceramowych z Dołżycy – nr 11 i 12 – o anomalnych wartościach dodano do analizy wyniki z innych odsłonięć o pośrednich wartościach ilorazu dV/dD dla 45 μm . W ten sposób analiza objęła wszystkie próbki łupków warstw inoceramowych z różnych odsłonięć, dla których wykonano pomiary porównawcze MICP oraz adsorpcji argonu. Rysunki 4 i 5 przedstawiają dodatkowe dwie próbki wybrane z odsłonięć Lipowiec i Rostoki Górne celem wykonania analizy.

Na wszystkich wybranych próbkach iloraz wartości dV/dD zmierzonych metodą MICP dla średnicy porów 45 μm do



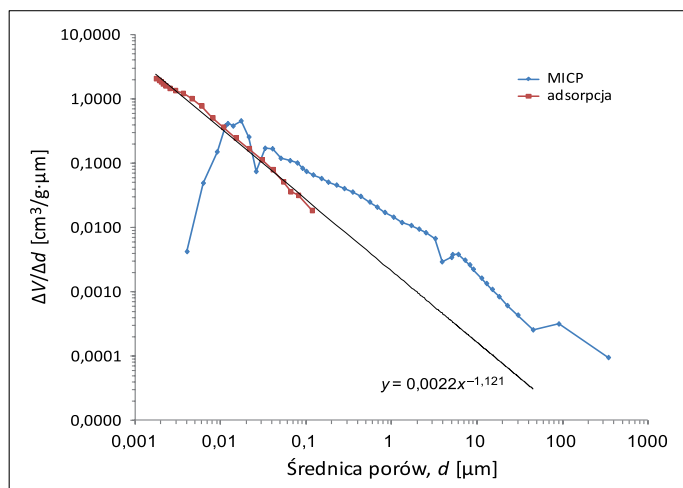
Rysunek 2. Analiza próbki 12 łupku warstw inoceramowych – Dołżyca

Figure 2. Analysis of sample 12 of inoceramus shale – Dołżyca



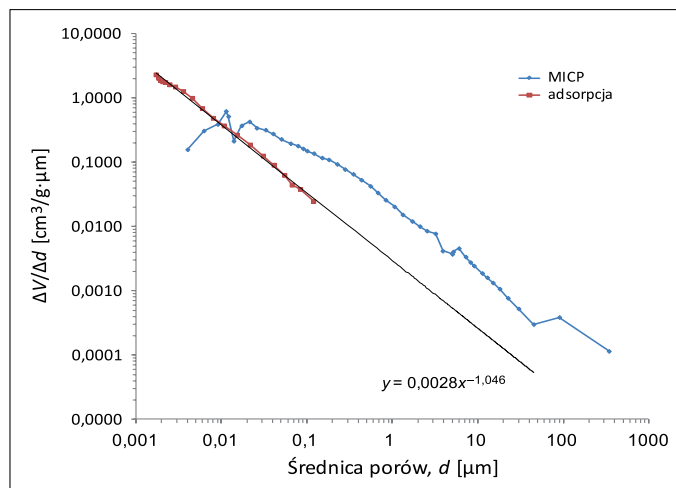
Rysunek 4. Analiza próbki 13 łupku warstw inoceramowych – Roztoki Górne

Figure 4. Analysis of sample 13 of inoceramus shale – Roztoki Górne



Rysunek 3. Analiza próbki 11 łupku warstw inoceramowych – Dołżyca

Figure 3. Analysis of sample 11 of inoceramus shale – Dołżyca



Rysunek 5. Analiza próbki 5 łupku warstw inoceramowych – Lipowiec

Figure 5. Analysis of sample 5 of inoceramus shale – Lipowiec

Tabela 3. Analiza składu mineralnego dla wybranych próbek łupków warstw inoceramowych

Table 3. Analysis of mineral composition for selected samples of inoceramus shales

Numer próbki	Q	Pl	S-Sk	C	D	An	P	Gt	Az	Ap	m	I	I/S	Ch	Kl	Σil
	[%]															
5	36,6	15,8	–	22,9	–	–	–	6,2	–	–	6,7	7,5	2,3	2,0	–	18,5
11	38,7	12,8	7,5	5,7	0,7	–	1,5	–	0,5	–	11,8	10,1	2,2	3,9	4,6	32,6
12	9,1	3,1	1,4	51,8	–	–	–	1,4	–	1,8	14,2	8,9	2,5	4,2	1,6	31,4
13	19,6	4,9	1,9	–	1,7	2,4	2,1	–	–	–	32,3	13,1	11,1	9,4	1,5	67,4

Objaśnienia: Q – kwarc, 33-1161; Pl – plagioklasy, S-Sk – skałek potasowy; C – kalcyt, 5-586; D – dolomit, 36-426; An – ankeryt, 33-282; P – piryt, 6-710; Gt – goethyt, 29-713; Az – anataz, 21-1272; Ap – apatyt fluorowy, 15-876; m – miki, I – illit; I/S – minerał mieszanopakietowy illit/smektyt; Ch – chloryt; Kl – kaolinit, 29-1488; Σil – suma minerałów ilastych; – nie występuje

wartości linii trendu adsorpcji argonu dla tej samej średnicy porowej waha się w granicach od 0,53 dla próbki 12 (Dołżyca) do 8,55 dla próbki 11 z tego samego odsłonięcia (Dołżyca). Analizę składu mineralnego dla wybranych czterech próbek

przedstawiono w tabeli 3, a w tabeli 4 – wpływ tego składu mineralnego, ze szczególnym uwzględnieniem procentowych wartości kwarcu oraz kalcytu na wartości otrzymanych parametrów pomiarowych. Udział materii organicznej (wyznaczony

Tabela 4. Analiza zawartości kwarcu i kalcytu dla wybranych próbek łupków warstw inoceramowych**Table 4.** Analysis of quartz and calcite content for selected samples of inoceramus shales

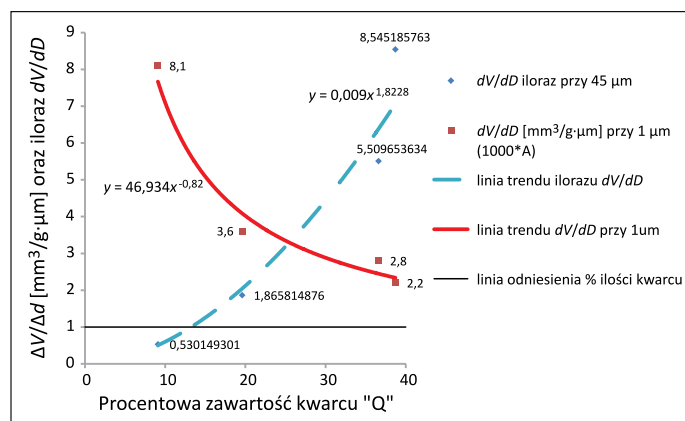
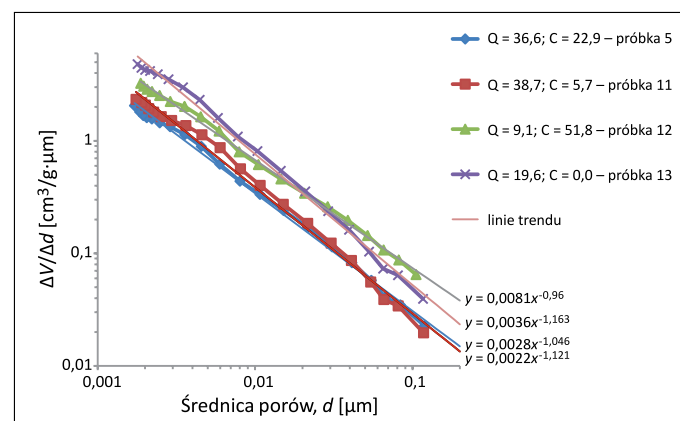
Numer próbki	Zawartość kwarcu, Q	Zawartość kalcytu, C	dV/dD iloraz	dV/dD [$\text{mm}^3/\text{g} \cdot \mu\text{m}$]	Wykładnik potęgi w funkcji $y = Ax^n$	dV/dD [$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \mu\text{m}$]	dV/dD [$\text{mm}^3/\text{g} \cdot \mu\text{m}$]	dV/dD [$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \mu\text{m}$]
	[%]	[%]	dla 45 μm	dla 1 μm ($1000 \times A$)		dla 119 nm	dla 45 μm	dla 66 nm
5	36,6	22,9	5,51	2,8	-1,046	0,023	0,286	0,041
11	38,7	5,7	8,55	2,2	-1,121	0,020	0,262	0,039
12	9,1	51,8	0,53	8,1	-0,960	0,056	0,111	0,107
13	19,6	0,0	1,87	3,6	-1,163	0,039	0,080	0,073

na podstawie parametru TOC) mieści się w zakresie od 0,3% do 5,6%, przy czym w przypadku 3/4 próbek nie przekracza 2%. Przebadane skały cechują się w większości przypadków niskim potencjałem generacyjnym i nie są dobrymi skałami macierzystymi (Ziemianin i Spunda, 2023). Wpływ mineralogii na strukturę porów wszystkich analizowanych próbek w sposób bardziej szczegółowy zostanie omówiony w następnych artykułach.

Rysunek 6 przedstawia analizę danych dla 4 próbek przedstawionych na rysunkach 2–5 w odniesieniu do procentowej zawartości kwarcu w tych próbkach. Zależność ilorazów dV/dD dla MICP od procentowej zawartości kwarcu jest funkcją potęgową o równaniu $y = 0,009x^{1,8228}$. Odchylenia w tym ilorazie wartości są z pewnością związane z dodatkową przestrzenią porową, wynikającą z prawie dwukrotnie większej zawartości minerałów ilastych (32,6% dla próbki z ilorazem 8,55) w próbce 11 (38,7% Q) w stosunku do drugiej próbki 5, o nieznacznie mniejszej zawartości kwarcu (36,6% Q), lecz znacząco mniejszej zawartości minerałów ilastych (18,5% dla próbki z ilorazem 5,51). Jednakże powyższa hipoteza wymagałaby dalszej analizy opartej na większej ilości danych składu mineralnego przebadanych łupków warstw inoceramowych. Z analizy ilorazów wynika również, że przy procentowej

zawartości kwarcu w łupkach powyżej 14% następuje znaczne utrudnienie w analizie przestrzeni porowej MICP, a powyżej 30% jest ona już prawie niemożliwa przy użyciu tej metody ze względu na penetrację rżnię przestrzeni porowych kwarcu o znacznie mniejszych średnicach porowych, niż wynikałoby to z zastosowanych ciśnień.

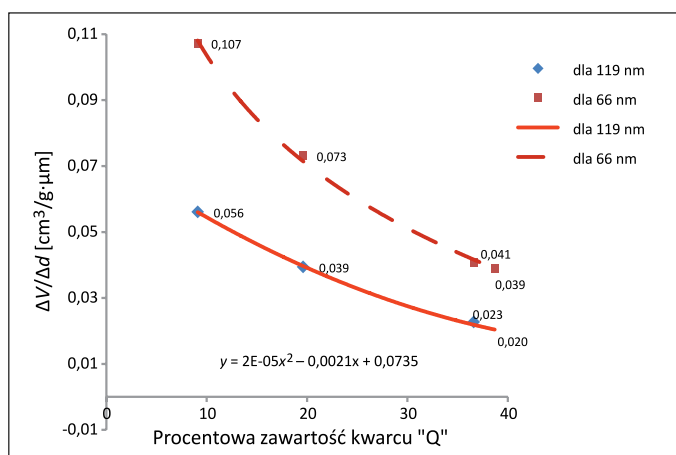
Na rysunku 6 przedstawiono również zależność stałej A z funkcji $y = Ax^n$ dla linii trendów adsorpcji argonu (czerwona linia ciągła) względem procentowej zawartości kwarcu. W przypadku funkcji potęgowych wartość A reprezentuje wartość y dla $x = 1$, co w tym przypadku oznacza wartość dV/dD dla średnicy 1 μm (dane A z rysunków 2–5). Dla jasności wykresu dane te pomnożono przez 1000, co oznacza zmianę ich jednostki z $\text{cm}^3/\text{g} \cdot \mu\text{m}$ na $\text{mm}^3/\text{g} \cdot \mu\text{m}$. Otrzymana funkcja zależności o równaniu $y = 46,934x^{-0,82}$ wskazuje, że teoretyczna ilość porów wynikająca z przedłużenia linii trendów adsorpcji argonu (metoda niedestrukcyjna) o średnicy 1 μm byłaby znacznie większa dla niskiej procentowo zawartości kwarcu niż dla wyższych wartości kwarcu. W celu łatwiejszego zrozumienia na rysunku 7 przedstawiono zbiorcze zestawienie wartości dV/dD adsorpcji argonu dla tych wybranych czterech próbek. Na rysunku 7 widać, jak współczynnik A równania potęgowego linii trendu decyduje o wartościach dV/dD dla średnicy 1 μm

**Rysunek 6.** Analiza ilorazów dV/dD dla 45 μm oraz wartości linii trendów dla 1 μm **Figure 6.** Analysis of dV/dD ratios for 45 μm and trend line values for 1 μm **Rysunek 7.** Zestawienie wartości dV/dD adsorpcji argonu dla 4 próbek**Figure 7.** Summary of argon adsorption dV/dD values for 4 samples

przedstawionych na rysunku 6. Dodatkowo dla uwidocznienia, że ta sama zależność występuje dla początkowych wartości dV/dD z danych pomiarowych adsorpcji argonu, a nie tylko ich linii trendów i że jest to równanie drugiego stopnia o funkcji $y = 2E - 0,5x^2 - 0,0021x + 0,0735$, przedstawiono te dane w postaci wykresu na rysunku 8.

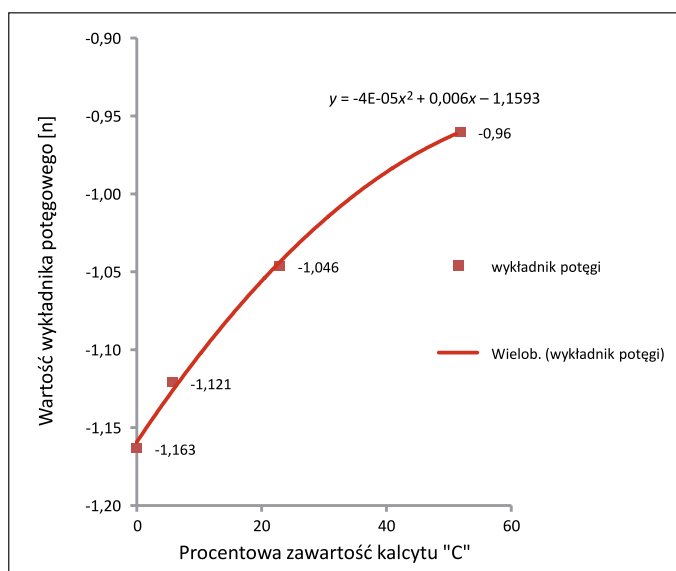
Na rysunku 7 widać, że początkowa wartość $dV/dD = 0,065$ dla próbki 12 występuje przy średnicy porowej 105 nm, a nie tak jak w pozostałych przypadkach przy 119 nm. Konieczna więc była transpozycja tej wartości tak, aby uzyskać wartość dV/dD dla 119 nm. Po wykonaniu obliczeń otrzymano wartość 0,056 i takiej to wartości użyto w tabeli 4 do sporządzenia wykresu na rysunku 8. Z analizy danych na rysunku 8 widać wyraźnie, że im mniejsza jest zawartość kwarcu, tym większe są początkowe wartości powierzchni porowych dV/dD . Rysunek 8 przedstawia również dane dla wartości 66 nm (trzeci punkt pomiarowy), jednakże przyrost tych wartości zależy od tangensa kąta nachylenia wykresów adsorpcji argonu, czyli wykładnika n w funkcji potęgowej $y = Ax^n$. Tak więc punkty próbki 13 oznaczone na tym wykresie jako 0,039 oraz 0,073 przy średnicach mniejszych niż 24 nm będą powyżej punktów z próbki 12, oznaczonych na tym wykresie jako 0,056 oraz 0,107. Podobna sytuacja wystąpi pomiędzy pozostałymi dwiema próbkami, tj. 11 i 5, lecz nastąpi ona wcześniej, już przy średnicach poniżej 50 nm.

Udowodniono więc analitycznie, że początkowe wartości objętości porowych przy adsorpcji argonu są odwrotnie proporcjonalne do procentowej wartości kwarcu – czyli im większa zawartość kwarcu, tym mniejsza początkowa objętość porowa dla małych średnic i zależność tę można zapisać w postaci równania drugiego stopnia o funkcji $y = 2E - 0,5x^2 - 0,0021x + 0,0735$. Konieczna jednak była dalsza analiza celem identyfikacji, jaki czynnik składu mineralnego ma wpływ na tempo wzrostu powierzchni porowej łupków warstw inoceramowych. W trakcie analizy okazało się, że decydujący wpływ na tempo wzrostu powierzchni porowej (współczynnik n w funkcji $y = Ax^n$) ma zawartość kalcytu, której to wartość jest przedstawiona w tabelach 3 i 4. Można z tych wartości wywnioskować, że scementowany kalcytem kwarc będzie miał znacznie mniejszą objętość porową, ze zmniejszaniem się średnic porowych, co z kolei przekłada się na znacznie mniejszą ilość przestrzeni porowej małych średnic dla łupków warstw inoceramowych z dużą zawartością kalcytu. W przypadku zerowej ilości kalcytu w wybranej próbce kąt pochylenia linii trendu dV/dD krzywej adsorpcji w stosunku do osi poziomej będzie największy (współczynnik wykładniczy $n = -1,163$), a w przypadku dużej ilości kalcytu, równej 51,8%, kąt ten będzie najmniejszy (współczynnik wykładniczy $n = -0,96$). Analiza czterech wybranych przypadkowo próbek wykazała, że kąt nachylenia izotermy adsorpcji, a tym samym przyrostu



Rysunek 8. Porównanie początkowych wartości dV/dD adsorpcji argonu dla 4 próbek

Figure 8. Comparison of initial argon adsorption dV/dD values for 4 samples



Rysunek 9. Analiza wykładników potęgowych linii trendu adsorpcji argonu dla 4 próbek

Figure 9. Analysis of exponents of argon adsorption trend lines for 4 samples

ich objętości porowej ze zmniejszaniem się średnicy, jest zdecydowanie zależny od zawartości kalcytu cementującego kwarc, według funkcji: $y = -4E - 0,5x^2 + 0,006x - 1,1593$ (rysunek 9).

Dyskusja i podsumowanie

Próbki łupków inoceramowych zostały scharakteryzowane poprzez połączenie technik porozymetrii rtęciowej MICP i adsorpcji argonu, co daje skuteczne podejście do określenia struktury porowej. Uzyskano parametry takie jak: porowatość całkowita, procentowe udziały porów z krzywej kumulacyjnej,

PSD, powierzchnia właściwa, analiza składu mineralnego i TOC (w odniesieniu do literatury dotyczącej tych skał). Przestrzeń porowa łupków inoceramowych okazała się dość złożona, gdyż próbki z tego samego odsłonięcia zdecydowanie się różniły, gdy próbowano połączyć pochodną objętości porowej dV/dD z porozymetrią rtęciową i adsorpcji argonu. Niemniej jednak obie techniki są jak najbardziej odpowiednie i uzupełniające się w charakteryzowaniu tego typu materiałów. Wyniki potwierdzają, że metoda zatłaczania rtęci może być stosowana do badania makro- i mezoporowatości, natomiast druga technika jest odpowiednia do mezo- i mikroporowatości. Klasyfikacja ta odpowiada zaleceniom IUPAC (Sing i in., 1985). Objętość małych porów, szczególnie tych znajdujących się w granicach wykrywalności metodą MICP, najlepiej jest analizować za pomocą adsorpcji gazowej, w której nie są one poddawane wysokim ciśnieniom jak w technice MICP, powodującej deformację przestrzeni porowej pod wpływem wysokich ciśnień roboczych rtęci. Przeanalizowane próbki łupków wykazują głównie obecność mezo- i mikroporów. Większość badanych próbek posiada niewielkie sumaryczne wartości mikroporów, wynoszące około 7%. Niski udział mikroporów może mieć również związek z relatywnie niewielkim udziałem fragmentów materii organicznej znajdujących się na granicy fazy niedojrzałej i początku okna ropnego (R_o około 0,6%, TOC < 2%).

Podsumowanie

1. W przypadku łupków warstw inoceramowych o zawartości kwarcu powyżej 14% możliwość interpretacji przestrzeni porowej MICP z krzywej kumulacyjnej zmniejsza się z procentowym zwiększaniem zawartości kwarcu ze względu na rtęć penetrującą kryształki kwarcu już w trakcie oblewania i wypełniania znacznie mniejszych średnic porowych, niż wynikałoby to z zastosowanych ciśnień.
2. Metoda adsorpcji argonu jest skuteczną metodą wyznaczania objętości porowej łupków warstw inoceramowych. Początkowa wartość pochodnej objętości porowej dV/dD dla początkowej średnicy pomiarowej 0,119 μm jest funkcją zależną od procentowej zawartości kwarcu według równania $y = 2E - 0,5x^2 - 0,0021x + 0,0735$. Im większa jest zawartość kwarcu, tym mniejsze są początkowe objętości przestrzeni porowych.
3. Zawartość kalcytu ma decydujący wpływ na objętości przestrzeni porowych dla zmniejszających się średnic. Kalcyt ze swoimi właściwościami cementowania kwarcu powoduje, że zwiększenie jego obecności negatywnie wpływa na przestrzeń porową dla zmniejszających się średnic porowych. Mała zawartość TOC, nieprzekraczająca 2%,

i R_o około 0,6% potwierdzają niewielki udział mikroporów w badanym materiale.

4. Przedstawienie pochodnych dV/dD porozymetrii rtęciowej oraz adsorpcji na jednym wykresie w dwóch skalach logarytmicznych daje znacznie więcej informacji odnośnie do przestrzeni porowych i ich dominujących średnic niż przedstawienie dwóch wykresów oddzielnie.
5. Łączenie niskociśnieniowych przebiegów krzywych porozymetrii rtęciowej i adsorpcji Ar poprzez linię 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.
6. Z badań porozymetrycznych wynika, że najwięcej małych porów (około 24,6%) posiada próbka 10, a najmniej (0,8%) próbka 7. Najwięcej porów (53,3%) z zakresu średnic <10, 1> zawiera próbka 7, a najmniej porów z tego zakresu (14,2%) – próbka 9. Najwyższą porowatością otwartą (24,04%) charakteryzuje się próbka 10, ma więc najlepsze warunki transportu mediów złożowych. Najlepsze warunki filtracyjne transportu cechują próbkę 3, której porowatość otwarta wynosi 3,41%.

Podziękowanie

Autorka dziękuje dr. Konradowi Ziemianninowi za udostępnienie mapki z lokalizacją miejsc poboru próbek do badań.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Charakterystyka przestrzeni porowej warstw inoceramowych jednostki dukielskiej*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0067/SG/2021, nr archiwalny: SG-4101-0055/2021.

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. *Journal of the American Chemical Society*, 73: 373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1938. Gas In Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2): 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- Chalmers G.R., Bustin R.M., Power I.M., 2012. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus and Doig units. *AAPG Bulletin*, 96(6): 1099–1119. DOI: 10.1306/10171111052.
- Dudek L., 2020. Nowa metoda interpretacji przestrzeni porowej na podstawie łączenia badań porozymetrii rtęciowej i adsorpcji azotu na przykładzie wybranych łupków menilitowych. *Nafta-Gaz*, 76(5): 291–298. DOI: 10.18668/NG.2020.05.02.
- Harkins W.D., Jura G., 1943. An adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Area Occupied by Nitrogen Molecules on the Surfaces of Solids. *Journal of Chemical Physics*, 11: 431–432. DOI: 10.1063/1.1723871.

- Jankowski L. (red.), 2008. Kompleksy chaotyczne Karpat polskich. Konferencja „Przewodnik sesji terenowej”, Kraków–Polańczyk. *Materiały konferencyjne*, 26–88.
- 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.
- Kuila U., Prasad M., 2011. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA*. DOI: 10.2118/146869-MS.
- 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: 81–86. DOI: 10.18668/PN2017.214.
- Mastalerz M., Drobnik A., Schimmelmann A., Chen Y., 2013. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a maturation gradient: Insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion. *AAPG Bulletin*, 97(10): 1621–1643. DOI: 10.1306/04011312194.
- Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K., 1998. Absorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 1st Edition. Elsevier. ISBN: 0080526012.
- 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(4): 603–619.
- Ziemianin K., Spunda K., 2023. Charakterystyka rozproszonej materii organicznej warstw inoceramowych jednostki dukielskiej. *Nafta-Gaz*, 79(3): 147–156. DOI: 10.18668/NG.2023.03.01.



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

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU ZRÓWNOWAŻONYCH TECHNOLOGII CHEMICZNYCH

- Opracowywanie, doskonalanie i wdrażanie innowacyjnych technologii:
 - wytwarzania benzyn silnikowych, paliw lotniczych, olejów napędowych i opałowych, biopaliw klasycznych i zaawansowanych, paliw syntetycznych, paliw stałych (odpadowych, RDF, biomasowych itp.) i gazowych oraz komponentów paliw;
 - otrzymywania wodoru z surowców kopalnych, odnawialnych i odpadowych;
 - wytwarzania materiałów (katalizatory, sorbenty, modyfikatory) dedykowanych dla zrównoważonych procesów i technologii;
 - zagospodarowania produktów ubocznych/pozostałościowych powstających w procesach wytwarzania paliw ciekłych, stałych i gazowych.
- Obszar naszego działania obejmuje również:
 - ocenę technologii pod kątem spełnienia kryteriów zrównoważonego rozwoju w oparciu o analizę cyklu życia produktów (LCA);
 - opracowywanie wodorowych procesów katalizacyjnych, ocenę testową i procesową katalizatorów stosowanych w procesach hydrokonwersji;
 - nadzór technologiczny nad opracowanymi i/lub wdrożonymi technologiami;
 - badania skażenia mikrobiologicznego paliw w systemie produkcji oraz dystrybucji paliw i biopaliw ciekłych.



Kierownik: dr hab. Grażyna Żak, prof. INiG – PIB Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
 Telefon: 12 617 75 90 Faks: 12 617 75 22 E-mail: grazyna.zak@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
 – Państwowy Instytut Badawczy