

Różnorodność mineralogiczna osadów powstających w instalacjach eksploatacyjnych węglowodorów

Mineralogical diversity of sediments formed in hydrocarbon exploitation installations

Sylwia Kowalska

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W procesie wydobywania węglowodorów w różnych częściach instalacji, którą przepływają media złożowe, mogą się tworzyć różnego rodzaju osady. Na ich powstawanie ma wpływ kilka niezależnych czynników: skład mineralny ośrodka skalnego, z którego przyplwają węglowodory, skład płuczek wiertniczych wykorzystywanych podczas wiercenia otworów, skład środków chemicznych stosowanych podczas zabiegów intensyfikacji wydobywania i czyszczenia instalacji, jak również zjawisko korozji. Różnorodność składników mineralnych i chemicznych przepływających przez instalację wydobywczą sprawia, że analiza ich składu mineralnego wymaga zastosowania całego zestawu metod. Osady stanowią mieszaninę faz mineralnych pochodzących ze złoża oraz wytrącających się z roztworu pod wpływem zmieniających się warunków fizykochemicznych. W celu poprawnej identyfikacji składników osadu i ilościowej analizy składu mineralnego próbek niezbędne jest połączenie co najmniej trzech metod badawczych: dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), fluorescencji rentgenowskiej (XRF) oraz obserwacji w mikroskopie skaningowym z analizą składu chemicznego w mikroobszarze SEM-EDS. Mineralami najczęściej występującymi w osadach są węglany (kalcyt, dolomit, syderyt), siarczki (piryt, pirotyn, makinawit, greigit), siarczany (anhydryt, baryt, gips), tlenki i wodorotlenki żelaza (magnetyt, getyt, lepidokrokit), chlorki (halit, sylwin, chlorki żelaza), krzemiany i glinokrzemiany (kwarc, skalenie, miki, minerały ilaste). Niekiedy jednak obserwuje się również minerały niewystępujące standardowo w skałach osadowych w Polsce, takie jak octan wapnia i żelaza czy wodorowęglany potasu i sodu. Artykuł ma na celu prezentację ogromnej zmienności składu mineralnego powyższych osadów. Wieloetapowość zabiegów prowadzonych w otworach wydobywczych i instalacjach eksploatacyjnych powoduje, że określenie, z jakimi fazami mamy do czynienia, jakie były przyczyny powstania osadów i na tej podstawie podjęcie decyzji, w jaki sposób można wznowić przepływ w instalacji w sytuacjach kryzysowych, stanowi prawdziwe wyzwanie.

Słowa kluczowe: osady, instalacje eksploatacyjne węglowodorów, SEM-EDS, XRD, pXRF.

ABSTRACT: During hydrocarbon exploitation, various types of sediments can form in different parts of the installation through which the reservoir media flow. The formation of sediments is influenced by several independent factors: the mineral composition of the rock medium from which hydrocarbons flow; the composition of drilling muds used during well drilling; the composition of chemicals used during procedures for intensifying hydrocarbon extraction or cleaning installations; and the phenomenon of corrosion of installation elements. The variety of mineral and chemical components flowing through the hydrocarbon exploitation installation requires a comprehensive set of methods to analyze their mineral composition. The sediments are a mixture of mineral phases derived from the deposit and precipitated from solution under changing physicochemical conditions. In order to correctly identify the components of the precipitate and quantitatively analyze the mineral composition of samples, it is necessary to apply at least three test methods simultaneously: X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and scanning microscope observation with chemical composition analysis in the SEM-EDS microregion. The most common minerals found in sediments are carbonates (calcite, dolomite, siderite), sulfides (pyrite, pyrrhotite, mackinawite, greigite), sulfates (anhydrite, barite, gypsum), iron oxides and hydroxides (magnetite, goethite, lepidocrocite), chlorides (halite, sylvite, iron chlorides), silicates and aluminosilicates (quartz, feldspars, micas, clay minerals). However, minerals not typically found in sedimentary rocks in Poland, such as calcium and iron acetates or potassium and sodium bicarbonates, are also occasionally encountered. The aim of the article is to present the enormous variability of the mineral composition of these sediments. The multi-stage nature of the operations carried out in production wells and operational installations makes it challenging to determine which phases are present, what the causes of sludge formation were, and, on this basis, decide how to resume flow in the installation in crisis situations.

Key words: sediments, hydrocarbon exploitation installations, SEM-EDS, XRD, pXRF.

Autor do korespondencji: S. Kowalska, e-mail: sylwia.kowalska@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 22.10.2025 r. Zatwierdzono do druku: 09.12.2025 r.

Wstęp

W różnych częściach instalacji eksploatacyjnych węglowodorów powstają różnorodne osady mineralne, powodując zakłócenia ich pracy. Osady te powstają w wyniku samej eksploatacji, jak również na skutek różnych zabiegów prowadzonych na instalacjach przy zastosowaniu różnych środków chemicznych (często preparatów o nieznanym składzie chemicznym, objętym tajemnicą handlową), a ich nagromadzenie utrudnia lub wręcz uniemożliwia proces wydobywania. Problem ten często wymaga dodatkowo szybkiej reakcji i wyselekcjonowania metody usunięcia osadów. W celu opracowania ukierunkowanej procedury i doboru odpowiednich środków chemicznych mogących rozpuścić osady niezbędna jest szczegółowa wiedza na temat ich składu mineralnego.

Duża trudność w analizie składu mineralnego tego typu osadów wynika przede wszystkim z faktu, że mamy tu do czynienia z mieszaniną składników naturalnych (pochodzących ze złoża) oraz powstałych w wyniku reakcji zachodzących pomiędzy różnymi związkami chemicznymi dostarczonymi z zewnątrz w procesach wiercenia, eksploatacji oraz intensyfikacji wydobywania. Bardzo często nie jest możliwe ustalenie składu chemicznego zastosowanych specyfików ze względu na ochronę patentową wykorzystanych preparatów.

Określenie składu mineralnego osadów powstających w różnych częściach instalacji eksploatacyjnych węglowodorów wymaga więc połączenia kilku metod badawczych: analizy składu mineralnego metodą rentgenowską (XRD), analizy składu chemicznego metodą XRF oraz wykonania obserwacji w mikroskopie skaningowym (SEM) z mikrosondą EDS, co umożliwi identyfikację składu mineralnego poszczególnych ziaren osadu. Dopiero wspólna interpretacja wyników uzyskanych tymi metodami pozwala rozszyfrować skład mineralny tego typu osadów.

Należy podkreślić, że w przypadku niektórych próbek o bardzo skomplikowanym składzie lub zawierających substancje amorficzne niezbędne jest wykonanie dodatkowych badań specjalistycznych, np. analizy w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR), szczegółowej analizy składu chemicznego na urządzeniu stacjonarnym XRF lub innymi metodami analitycznymi umożliwiającymi badanie składników niemierzalnych metodą XRF (np. bor, niewielkie ilości chloru czy siarki). W niektórych przypadkach badania musi poprzedzić oczyszczenie próbek z węglowodorów.

Poniżej zaprezentowano zróżnicowanie składu mineralnego osadów, które były analizowane na przestrzeni ostatnich kilku lat w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego (INiG – PIB) na zlecenie PGNiG SA (obecnie Orlen SA). Badania te były prowadzone we współpracy ze specjalistami ds. wydobywania,

Mariuszem Janowskim i Januszem Kośmidrem, z Oddziału Geologii i Eksploatacji PGNiG SA w Zielonej Górze.

Zastosowane metody pomiarowe

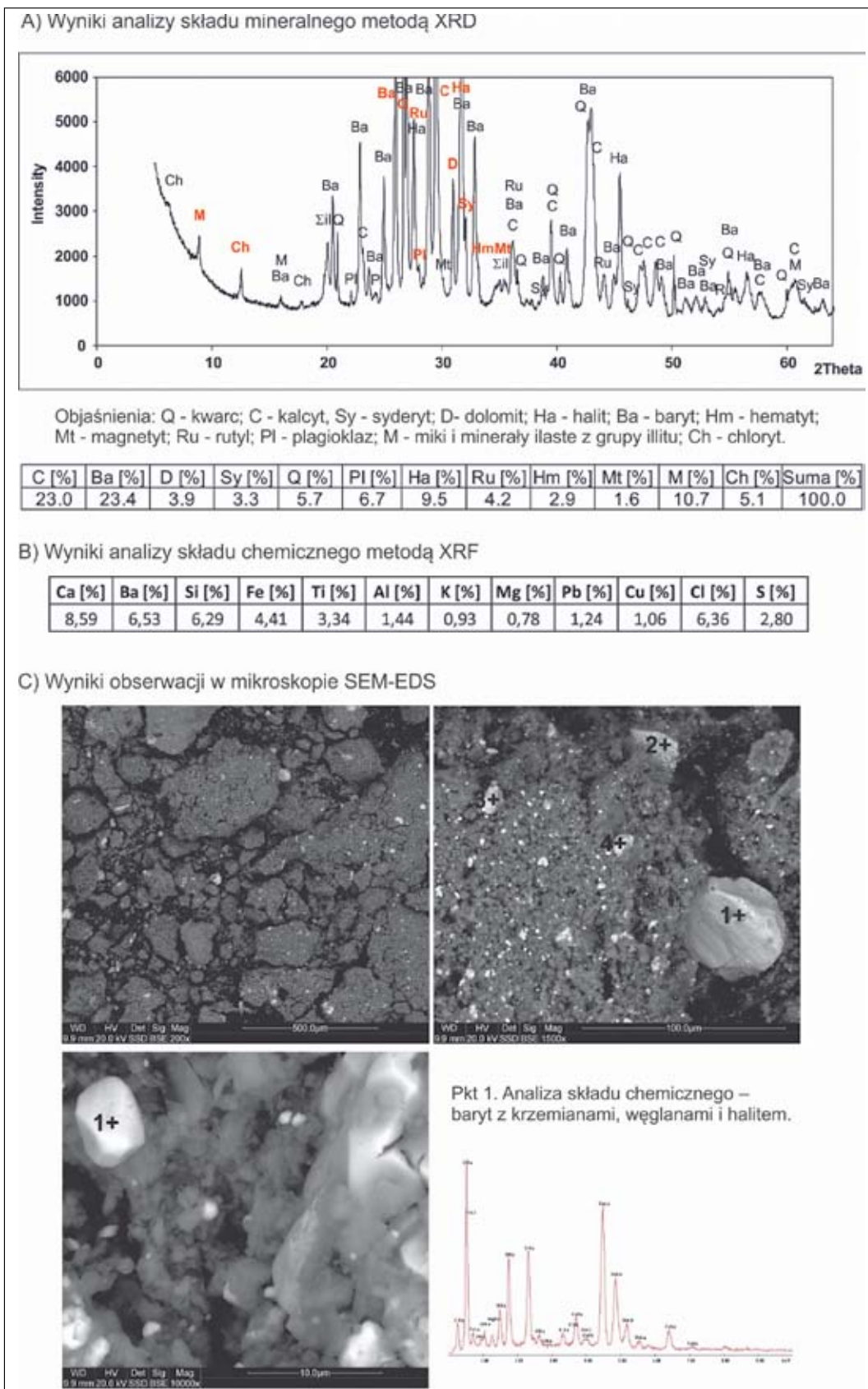
Przyjęta w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB podstawowa procedura analityczna obejmuje równoczesne wykonanie zestawu trzech badań (rysunek 1):

- 1) analizy składu mineralnego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) (rysunek 1A);
- 2) analizy składu chemicznego metodą fluorescencji rentgenowskiej przy zastosowaniu przenośnego spektrometru pXRF (rysunek 1B);
- 3) obserwacji w mikroskopie skaningowym (SEM) z mikrosondą EDS (rysunek 1C).

W pierwszej kolejności po zmieleniu badanego materiału wykonywany jest pomiar składu chemicznego, przed przygotowaniem preparatów do pomiarów XRD. Podstawowy skład chemiczny próbek osadów analizowany jest za pomocą spektrometru pXRF S1 TITAN firmy Bruker (Bruker, 2012; Skupio, 2014). Spektrometr ten pozwala analizować zawartości pierwiastków z zakresu od Mg do U. Uzyskane informacje o składzie chemicznym próbek mogą być od razu wykorzystane przy wstępnej interpretacji wyników analizy składu mineralnego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).

Ilościowy skład mineralny wyliczany jest metodą Rietvelda przy użyciu programu komputerowego SIROQUANT, o udokumentowanej przydatności do analizy składu skał zawierających również minerały ilaste. Metoda Rietvelda (Rietveld, 1969; Kowalska, 2013, 2014) wykorzystywana jest w coraz większej liczbie programów stosowanych do analizy składu mineralnego przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. Daje ona możliwość komputerowego modelowania struktury krystalograficznej konkretnych minerałów występujących w badanym materiale, a następnie używania ich jako wzorców przy analizie składu ilościowego.

Obecnie w INiG – PIB pomiary ilościowe wykonywane są na aparacie Empyrean Series 3 firmy Malvern Panalytical wyposażonym w nowoczesny licznik paskowy 1DER. Standardowo stosuje się napięcie wzbudzenia 40 kV, natężenie prądu anodowego 40 mA, krok pomiarowy 0,02°2θ oraz zakres pomiarowy od 5 do 65°2θ. Długość pomiaru dobierana jest tak, by uzyskać dobrej jakości dyfraktogramy bez względu na współczynnik absorpcji próbek, co ma duże znaczenie w przypadku próbek bogatych w żelazo. Pomiary przeprowadza się na preparatach dezorientowanych ładowanych z boku, co zapewnia uzyskanie rzeczywistych proporcji składników mineralnych występujących w próbkach (dodatkowo unika się błędów związanych z orientacją kryształów o pokroju blaszkowym; Środoń i in., 2001).



Rysunek 1. Przykładowy zestaw danych w analizie składu mineralnego osadów z instalacji eksploatacyjnych: A) wyniki analizy składu mineralnego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD); B) wyniki analizy składu chemicznego metodą fluorescencji rentgenowskiej przy zastosowaniu przenośnego spektrometru pXRF; C) wyniki obserwacji w mikroskopie skaningowym (SEM) z mikrosondą EDS

Figure 1. Example of a data set for analyzing the mineral composition of sediments from operational installations: A) results of mineral composition analysis using X-ray diffraction (XRD); B) results of chemical composition analysis using X-ray fluorescence with a portable pXRF spectrometer; C) results of observations in a scanning microscope (SEM) with an EDS microprobe

Po wstępnej identyfikacji składników osadu podejmowana jest decyzja, czy konieczne jest wykonanie obserwacji w mikroskopie skaningowym w celu weryfikacji składu mineralnego. W przypadku gdy skład mineralny próbek jest prosty i nie budzi wątpliwości, dalsze badania nie są wykonywane. Najczęściej jednak przeprowadzenie pełnej analizy składu mineralnego osadu wymaga bezpośredniego potwierdzenia obecności poszczególnych faz – szczególnie w mieszaninach o dużej liczbie składników, rzadziej występujących i obecnych w mniejszej ilości.

Mikroskop wykorzystywany do weryfikacji składu osadów powinien mieć możliwość wykonywania pomiarów bez napyłania węglem. Napyłanie węglem, często stosowane w mikroskopii skaningowej, nie pozwala na identyfikację obecności w próbkach substancji organicznej, węglanów oraz innych związków zawierających ten pierwiastek w swoim składzie. Mikroskop powinien też być wyposażony w mikrosondę, aby umożliwić punktową identyfikację poszczególnych ziaren. W przypadku osadów, dla których wyniki są prezentowane w tym artykule, obserwacje wykonano w Laboratorium Elektronowej Mikroskopii Skaningowej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH za pomocą mikroskopu FEI Quanta 200 FEG, we współpracy z Panem Adamem Gawłem.

Wyniki

Na powstawanie osadów w instalacjach wydobywczych wpływ ma kilka niezależnych czynników: skład mineralny ośrodka skalnego, z którego przyplływają węglowodory, skład płuczek wiertniczych wykorzystywanych podczas wiercenia otworów, skład środków chemicznych stosowanych podczas zabiegów intensyfikacji wydobywania czy czyszczenia instalacji, jak również zjawisko korozji elementów instalacji. Większość osadów stanowi mieszaninę minerałów pochodzących ze złoże – kwarcu, skaleni i mik oraz pochodzących z korozji rur – różnorodnych związków żelaza – siarczków lub tlenków. W wielu próbkach występuje baryt i chlorki pochodzące z płuczki używanej w trakcie wiercenia otworów. Oprócz tego w osadach spotykane są różnej genezy węglany – kalcyt, dolomit lub syderyt oraz siarka rodzima, a niekiedy również bardziej nietypowe składniki. Poniżej opisano najczęściej spotykane przypadki oraz kilka przykładów osadów o bardziej nietypowym składzie.

Ze względu na przeglądowy charakter artykułu, a także na ograniczenia objętości publikacji wyniki analizy składu mineralnego zostały przedstawione tylko w formie zdjęć mikroskopowych. Każda analiza była wykonana na podstawie całego zestawu pomiarów: XRD – XRF – SEM-EDS. Zastosowane powiększenia i skala zostały podane u dołu każdego zdjęcia.

Osady gruboziarniste zawierające składniki pochodzące ze złoże i płuczki

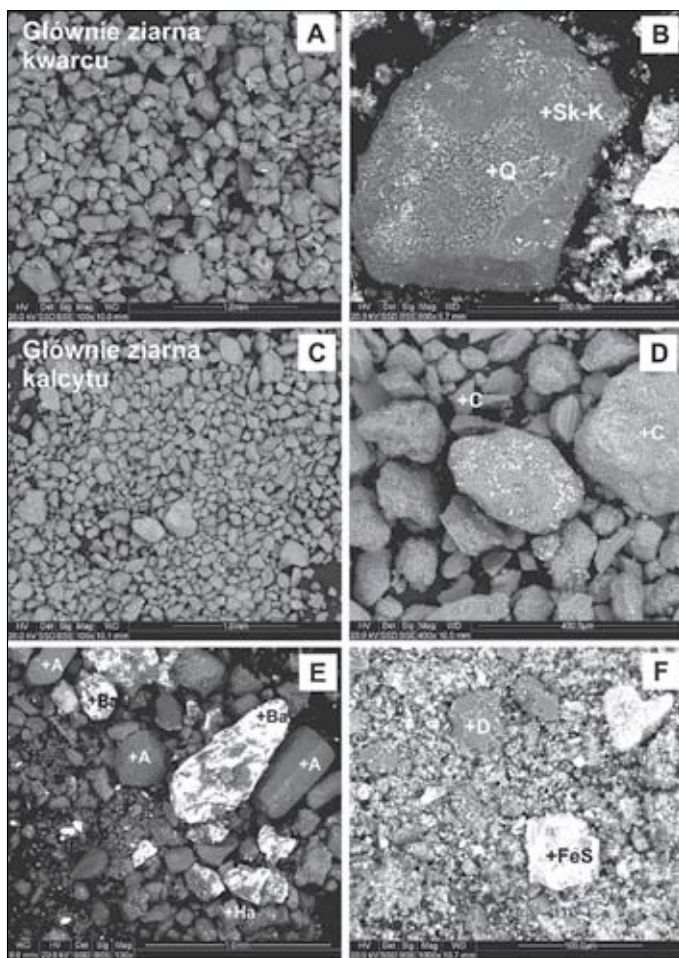
Składniki osadów, których ziarna pochodzą bezpośrednio ze skał zbiornikowych, najczęściej mają stosunkowo duże rozmiary, dochodzące niekiedy do 0,5 mm średnicy (rysunki 2A i 2B). Do tej grupy należą głównie ziarna kwarcu, skaleni, mik, węglanów i anhydrytu, które stanowią produkt dezintegracji przewiercanych skał. Ziarna te mogą tworzyć agregaty prawie monomineralne, tak jak w przypadku osadu prezentowanego na rysunku 2A, albo stanowią najgrubszą frakcję w osadach o składzie mieszanym zawierającym zarówno ziarna detrytyczne, jak i składniki krystalizujące z roztworów (rysunek 2B).

Drugą grupę składników gruboziarnistych stanowią minerały wykorzystywane jako dodatki do płuczek wiertniczych: węglany, np. kalcyt (rysunki 2C i 2D), baryt i anhydryt (rysunek 2E), dolomit (rysunek 2F). Dodatki takie modyfikują właściwości płuczek. Blokatory dodawane są do płuczki wiertniczej w celu zapobiegania jej ucieczkom, zwłaszcza w warstwach porowatych lub sypkich. Ich głównym zadaniem jest ograniczenie migracji płynu wiertniczego do skał, co zapewnia stabilność otworu i zmniejsza zużycie płuczki. Z tego względu używa się materiałów mineralnych zmielonych do określonej granulacji. W opisanym powyżej zastosowaniu często wykorzystywane są węglany, stąd później ich obecność w osadach (rysunek 2C). Innego rodzaju dodatkami do płuczek są środki obciążające, zmieniające ich ciężar właściwy. W tym zastosowaniu wykorzystywane są minerały o dużej gęstości właściwej, takie jak baryt (rysunek 2E), hematyt i magnetyt. Do nietypowych dodatków należy np. wermikulit, stosowany jako materiał uszczelniający.

Składniki gruboziarniste pochodzące ze złoże lub płuczki występują niekiedy w postaci monomineralnych koncentratów, tak jak w przypadku osadów przedstawionych na rysunkach 2A i 2C, ale również występują w składzie osadów mieszanym zawierających także fazy mineralne wykrystalizowane z roztworu – zdjęcie na rysunku 2F. W osadzie tym zauważyć można duże kryształy dolomitu, ale również występują w nim duże fragmenty pokruszonych naskorupień masywnych siarczków żelaza. Tu należy wspomnieć, że niekiedy frakcja gruboziarnista osadu zawiera także duże fragmenty pokryw mineralnych tworzących się na ścianach różnych elementów instalacji, a następnie ulegających zniszczeniu i rozdrobnieniu. Fragmenty takie przemieszczają się wraz z mediami złożowymi lub cieczami zabiegowymi, osadzając się na filtrach.

Osady zawierające składniki krystalizujące z roztworów i produkty korozji

Kolejną grupą osadów są fazy krystalizujące z roztworów towarzyszących węglowodom: solanek naturalnie występujących w złoże oraz cieczy zabiegowych stosowanych później



Rysunek 2. Osady zawierające głównie składniki gruboziarniste pochodzące ze skał zbiornikowych lub płuczki:

A) osad złożony głównie z ziaren kwarcu; B) ziarno skalenia; C i D) osady złożone głównie z ziaren kalcytu; E) osad złożony z ziaren barytu i anhydrytu; F) osad zawierający ziarna dolomitu i fragmenty naskorupień masywnych siarczków żelaza.

Objaśnienia: Q – kwarc; Sk-K – skałen potasowy; A – anhydryt; Ba – baryt; C – kalcyt; D – dolomit; FeS – siarczki żelaza; Ha – halit; + – miejsce wykonania analizy składu chemicznego

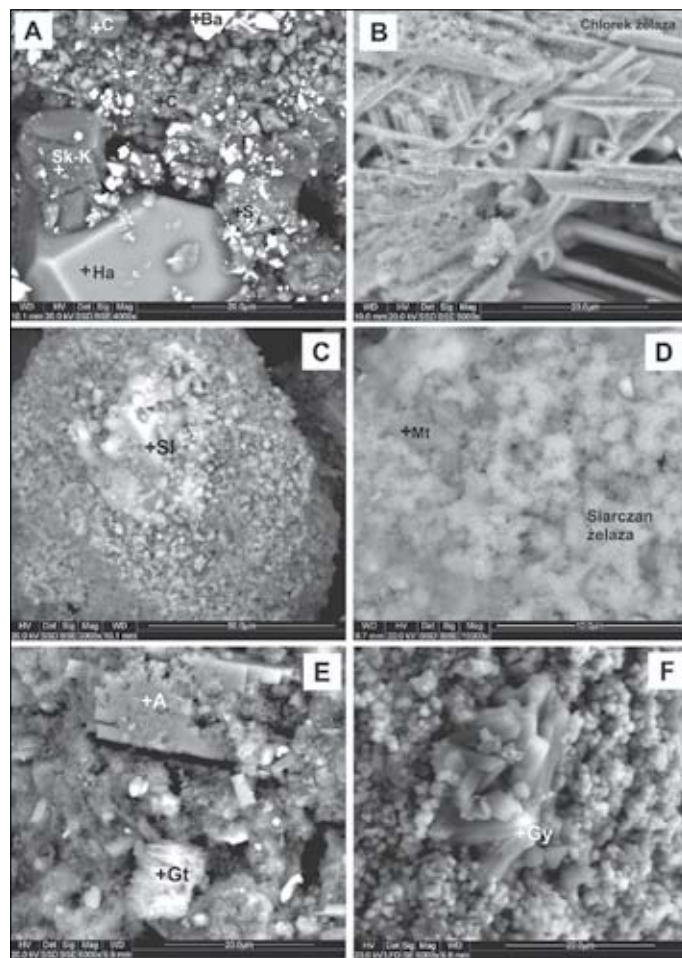
Figure 2. Sediments composed mainly of coarse-grained components derived from reservoir rocks or drilling mud:

A) sediment composed mainly of quartz grains; B) feldspar grains; C and D) sediments composed mainly of calcite grains; E) sediment composed of barite and anhydrite grains; F) sediment containing dolomite grains and fragments of massive iron sulfide crusts.

Explanations: Q – quartz; K-Sk – potassium feldspar; A – anhydrite; Ba – barite; C – calcite; D – dolomite; FeS – iron sulfides; Ha – halite; + – location of chemical composition analysis

w różnych procesach, w tym czyszczenia instalacji czy intensyfikacji wydobywania. Cechą charakterystyczną osadów tego typu są z reguły mniejsze rozmiary kryształów oraz w większości idiomorficzne kształty. Na rysunkach 3, 4, 5 i 6 zaprezentowano przykłady minerałów powstających w instalacjach eksploatacyjnych w wyniku krystalizacji z roztworu.

Przykłady różnych rodzajów chlorków i siarczanów zebrano na rysunku 3. Chlorki reprezentowane są przede wszystkim



Rysunek 3. Osady zawierające składniki krystalizujące z roztworów w obrębie instalacji wydobywczej – chlorki i siarczany:

A) halit; B) chlorek żelaza; C) sylwin; D) siarczan żelaza i magnetyt; E) anhydryt i getyt; F) gips.

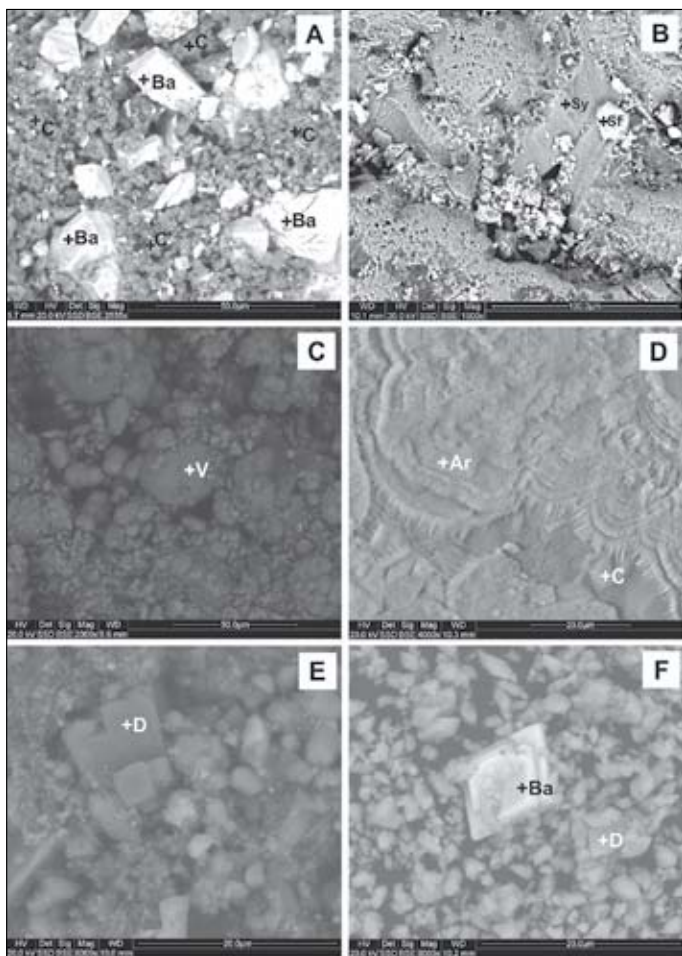
Objaśnienia: Ha – halit; Sl – sylwin; A – anhydryt; Gy – gips; Ba – baryt; C – kalcyt; Gt – getyt; Mt – magnetyt; Sk-K – skałen potasowy; + – miejsce wykonania analizy składu chemicznego

Figure 3. Sediments containing components that crystallize from solutions inside the hydrocarbon extraction installation – chlorides and sulfates:

A) halite; B) iron chloride; C) sylvite; D) iron sulfate and magnetite; E) anhydrite and goethite; F) gypsum.

Explanations: Ha – halite; Sl – sylvite; A – anhydrite; Gy – gypsum; Ba – barite; C – calcite; Gt – goethite; Mt – magnetite; Sk-K – potassium feldspar; + – location of chemical composition analysis

przez halit (rysunek 3A) i sylwin (rysunek 3C). Obecność żelaza w roztworze może prowadzić również do krystalizacji chlorków żelaza (rysunek 3B). W warunkach utleniających, kiedy w roztworze pojawiają się jony siarczanowe, dochodzi do krystalizacji różnego rodzaju siarczanów. Siarczany żelaza najczęściej tworzą bardzo drobnoziarniste agregaty, w których wielkość pojedynczych kryształitów nie przekracza 1–2 μm (rysunek 3D). Jony siarczanowe stanowią również produkty



Rysunek 4. Osady zawierające składniki krystalizujące z roztworów w obrębie instalacji wydobywczej – węglany:

A) drobnokrystaliczny kalcyt z barytem pochodzącym z płuczki; B) syderyt ze sfalerytem; C) wateryt; D) aragonit z kalcytem; E) idiomorficzne kryształy dolomitu; F) dolomit z barytem, być może wykrystalizowanym z roztworu.

Objaśnienia: C – kalcyt; D – dolomit; Sy – syderyt; V – wateryt; Ar – aragonit; Ba – baryt; Sf – sfaleryt; + – miejsce wykonania analizy składu chemicznego

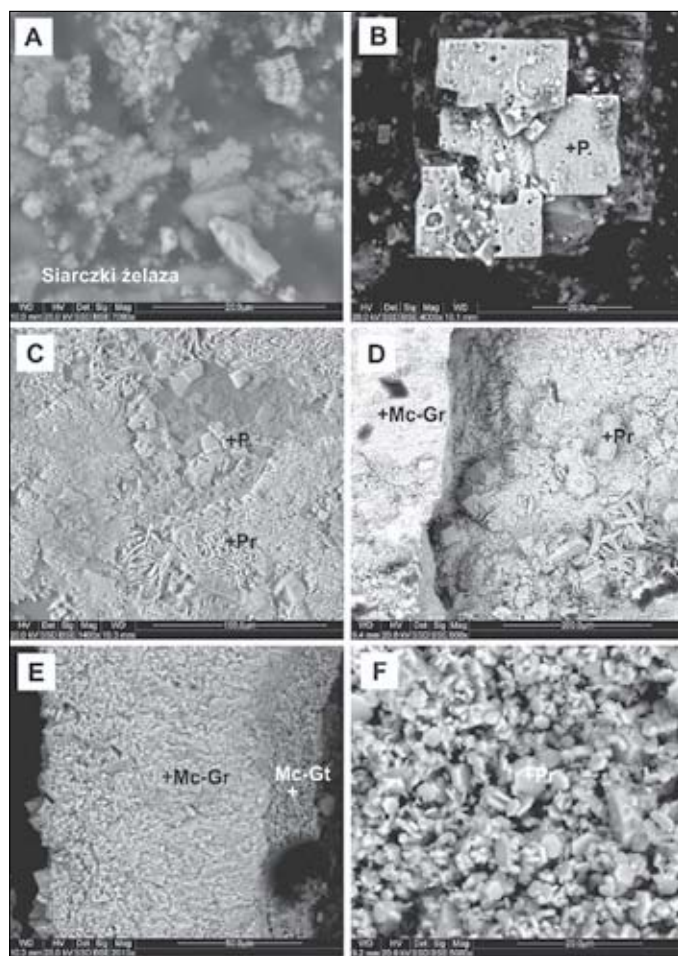
Figure 4. Sediments containing components that crystallize from solutions inside the hydrocarbon extraction installation – carbonates:

A) fine-grained calcite with barite originating from the mud; B) siderite with sphalerite; C) vaterite; D) aragonite with calcite; E) idiomorphic dolomite crystals; F) dolomite with barite, perhaps crystallized from solution.

Explanations: C – calcite; D – dolomite; Sy – siderite; V – vaterite; Ar – aragonite; Ba – barite; Sf – sphalerite; + – location of chemical composition analysis

wietrzenia (utleniania) osadów siarczkowych. Innymi siarczanami precypitującymi w osadach są anhydryt (rysunek 3E) i gips (rysunek 3F).

Różnego typu węglany spotykane w osadach zaprezentowano na rysunku 4. Węglany mogą występować w formie drobnokrystalicznej, np. kalcyt (rysunek 4A), dolomit (rysunek 4F), jak również tworząc większe kryształy i naskorupienia, np. syderyt (rysunek 4B), dolomit (rysunek 4E). W osadach spotyka się



Rysunek 5. Osady zawierające składniki krystalizujące z roztworów w obrębie instalacji wydobywczej – siarczki żelaza:

A) siarczki żelaza o różnej morfologii; B) piryt; C) piryt i pirotyt; D) pirotyt z makinawitem i greigitem; E) naskorupienie złożone z dwóch warstw – makinawitowo-greigitowej i makinawitowo-getytowej; F) pirotyt.

Objaśnienia: P – piryt; Mc – makinawit; Gr – greigit; Pr – pirotyt; Gt – getyt; + – miejsce wykonania analizy składu chemicznego

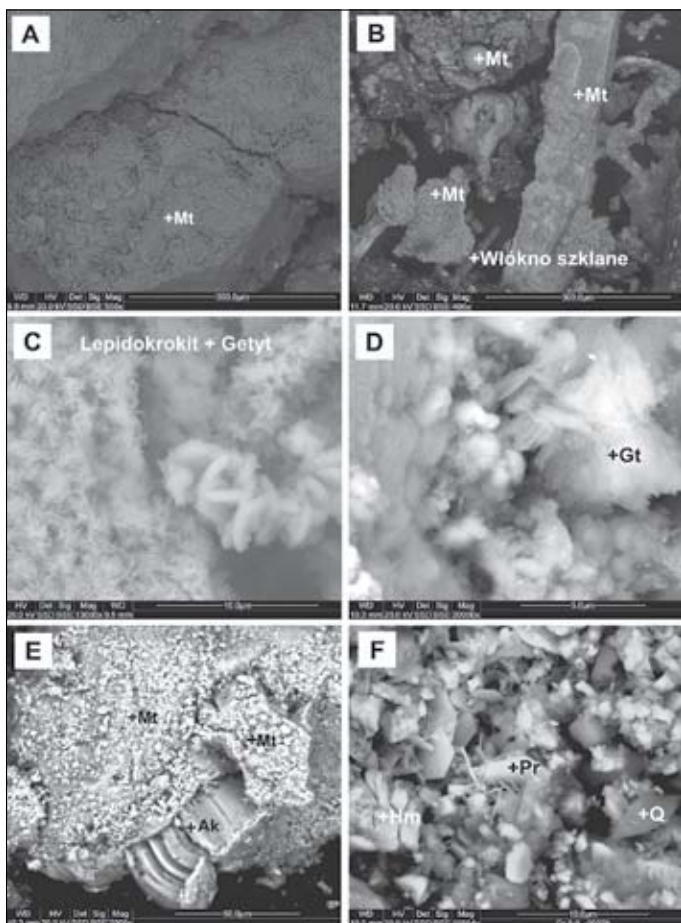
Figure 5. Sediments containing components that crystallize from solutions inside the hydrocarbon extraction installation – iron sulfides:

A) iron sulfides of various morphologies; B) pyrite; C) pyrite and pyrrhotite; D) pyrrhotite with mackinawite and greigite; E) crust composed of two layers – mackinawite-greigite and mackinawite-goethite; F) pyrrhotite.

Explanations: P – pyrite; Mc – mackinawite; Gr – greigite; Pr – pyrrhotite; Gt – goethite; + – location of chemical composition analysis

niekiedy również fazy krystalizujące w niskich temperaturach. Groniaste skupienia waterytu przedstawiono na rysunku 4C, a na rysunku 4D widoczne są szczotki aragonitowe. Wateryt i aragonit są niskotemperaturowymi, metastabilnymi odmianami polimorficznymi węglanu wapnia, które rekrystalizują z czasem w kalcyt.

Równie pospolitymi składnikami osadów jak węglany są różnorodne siarczki żelaza (rysunek 5). Ich obecność związana



Rysunek 6. Osady zawierające składniki krystalizujące z roztworów w obrębie instalacji wydobywczej – tlenki i wodorotlenki żelaza:
 A) magnetyt; B) magnetyt o różnej morfologii z fragmentem włókna szklanego; C) lepidokrokit i getyt; D) getyt;
 E) magnetyt z akaganeitem, F) osad mieszany z ziarnami pirotynu, kwarcu i hematytu.

Objaśnienia: Mt – magnetyt; Gt – getyt; Lp – lepidokrokit; Ak – akaganeit; Hm – hematyt; Pr – pirotyn; Q – kwarc; + – miejsce wykonania analizy składu chemicznego

Figure 6. Sediments containing components that crystallize from solutions inside the hydrocarbon extraction installation – iron oxides and hydroxides.

A) magnetite, B) magnetite of various morphology with a fragment of glass fiber, C) lepidocrocite and goethite, D) goethite, E) magnetite with akaganeite, F) mixed sediment with grains of pyrrhotite, quartz, and hematite.

Explanations: Mt – magnetite; Gt – goethite; Lp – lepidocrocite; Ak – akaganeite; Hm – hematite; Pr – pyrrhotite; Q – quartz; + – location of chemical composition analysis

jest najczęściej z interakcją siarkowodoru, towarzyszącego węglowodorom, z żelazem pochodzącym z rozpuszczania tlenków żelaza obecnych w skałach oraz z korozją rur stalowych wykorzystywanych w instalacji. Drobnokrystaliczne skupienia siarczków krystalizujących w obrębie stałych bituminów przedstawiono na rysunku 5A. Siarczki mogą też tworzyć masywne naskorupienia, jakie zaprezentowano na zdjęciach C i D na rysunku 5. Najczęściej występujące rodzaje siarczków

żelaza to pirotyt (rysunki 5B i 5C) i pirotytyn (rysunki 5C, 5D, 5F), które mogą tworzyć różnego typu kryształy idiomorficzne. W niższych temperaturach krystalizuje makinawit (rysunek 5E). Fakt, że towarzyszą mu greigit i getyt, świadczy o zmianie warunków z redukcyjnych na utleniające. Makinawit może również rekrystalizować w pirotyt.

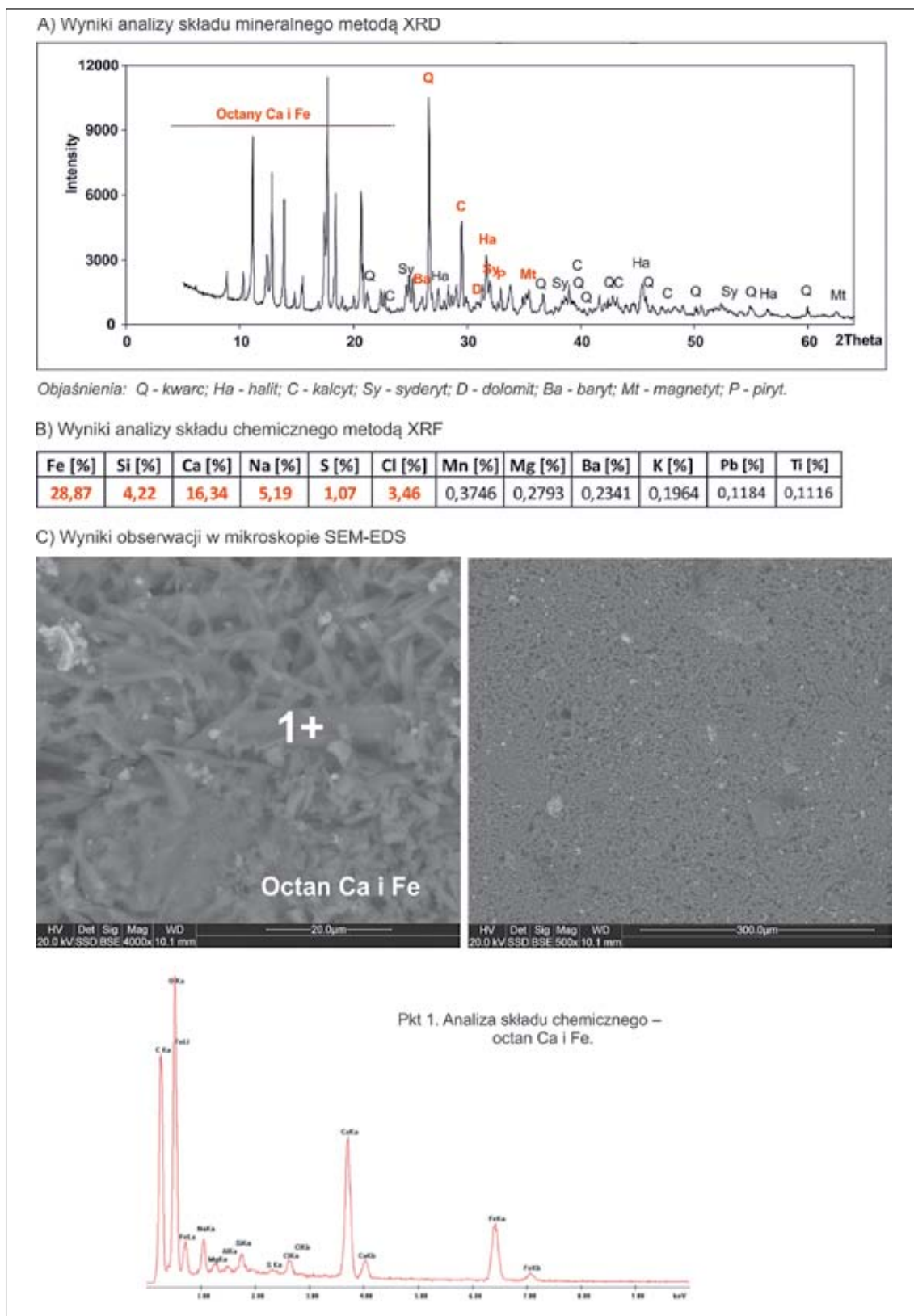
W następstwie procesu hydrolizy siarczków żelaza powstają tlenki i wodorotlenki żelaza (rysunek 6). Bardziej masywne skupienia tworzy magnetyt (rysunki 6A i 6B). Delikatniejsze struktury są charakterystyczne dla wodorotlenków – getytu i lepidokrokitu (rysunki 6C i 6D). Na rysunku 6E magnetytowi towarzyszy akaganeit, wodorotlenek żelaza zawierający chlor, który powstaje w wyniku wietrzenia siarczku żelaza (pirotynu). Ze względu na często bardzo wielofazową genezę osadów ich składniki mogą być zapisem zmieniających się warunków chemicznych. Na rysunku 6F zaprezentowano osad z mieszanym składem – zawiera zarówno pirotytyn, jak i hematyt, a dodatkowo składniki detrytyczne – kwarc.

Przykłady osadów o bardzo wyjątkowym składzie mineralnym

Ze względu na ciągły rozwój zabiegów prowadzonych w instalacjach wydobywczych od czasu do czasu spotykamy się z osadami o wyjątkowym składzie mineralnym. Na rysunkach 7 i 8 zaprezentowano dwa przykłady takich osadów. Rysunek 7 przedstawia wyniki analizy uzyskane dla octanu wapnia i żelaza – na zdjęciach widać igielkowe i tabliczkowe kryształy. Rysunek 8 ilustruje wyniki badań otrzymane dla osadu złożonego z wodorowęglanów potasu i sodu. Analiza składu tego typu osadów jest bardzo trudna, a podstawowym problemem jest często ograniczona znajomość składów stosowanych cieczy zabiegowych i preparatów komercyjnych chronionych patentami i tajemnicą firmową.

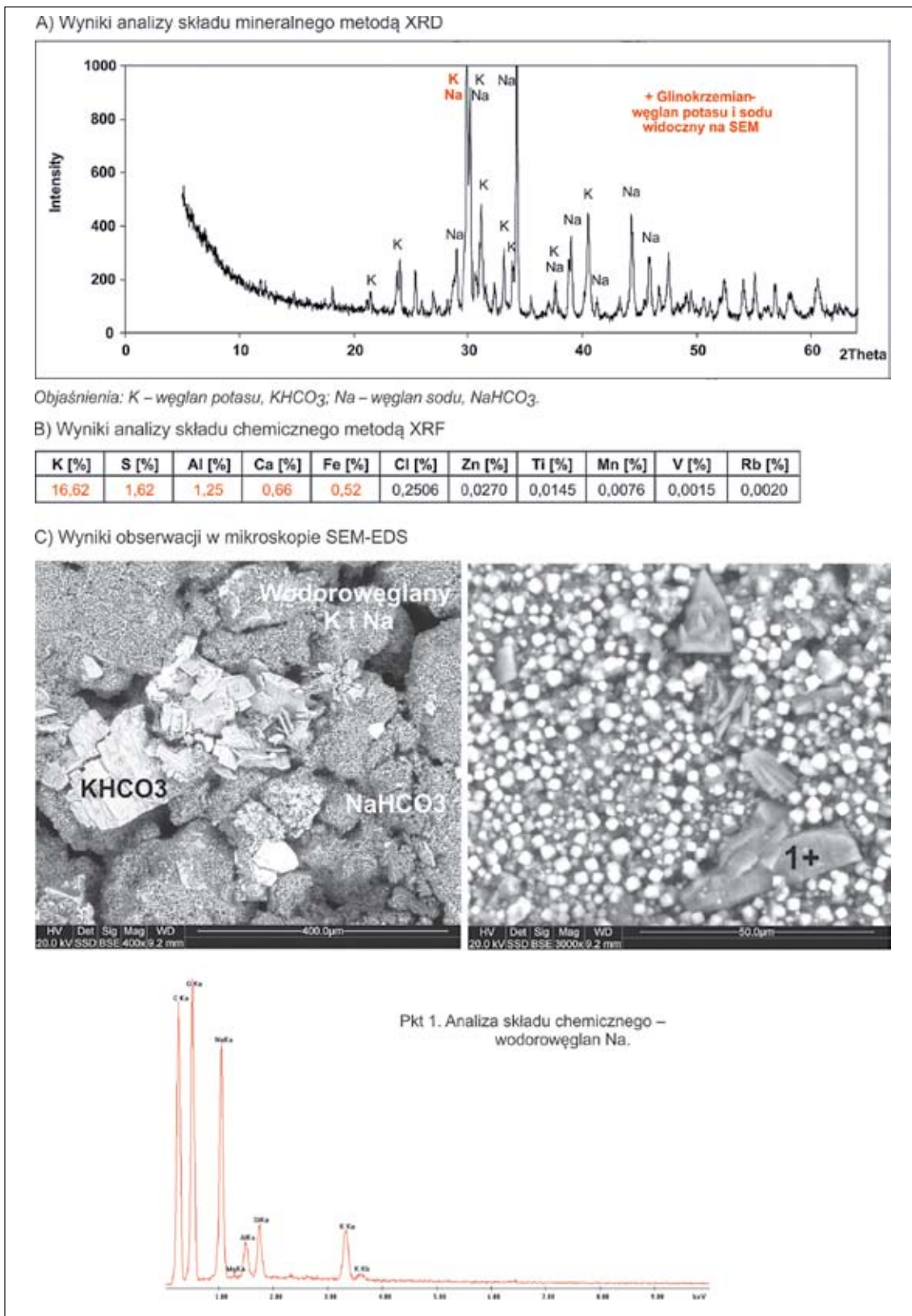
Podsumowanie

Zaprezentowana różnorodność składu mineralnego osadów uzmysławia, jak skomplikowana jest interpretacja wyników badań w niektórych przypadkach. Niejednokrotnie ze względu na mnogość czynników powodujących powstawanie osadów i wieloetapowość zabiegów prowadzonych w otworach wydobywczych i instalacjach eksploatacyjnych trudno w prosty sposób określić, z jakimi fazami mamy do czynienia, jakie były przyczyny powstania osadów oraz w jaki sposób można przywrócić do początkowych wartości lub wręcz wznowić przepływ w instalacji. Prawidłowa identyfikacja składników osadów jest niezbędna, aby nie tylko opracować procedury ich usuwania, ale również zapobiegać ich powstawaniu w przyszłości. Różnorodność składników mineralnych i chemicznych



Rysunek 7. Rzadsze rodzaje osadów – octan wapnia i żelaza: A) wyniki analizy składu mineralnego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD); B) wyniki analizy składu chemicznego metodą fluorescencji rentgenowskiej przy zastosowaniu przenośnego spektrometru pXRF; C) wyniki obserwacji w mikroskopie skaningowym (SEM) z mikrosondą EDS. Objasnienia: Q – kwarc; Ha – halit; C – kalcyt; Sy – syderyt; D – dolomit; Ba – baryt; Mt – magnetyt; P – piryt; + – miejsce wykonania analizy składu chemicznego

Figure 7. Less common types of deposits – calcium and iron acetate: A) results of mineral composition analysis using X-ray diffraction (XRD); B) results of chemical composition analysis using X-ray fluorescence with a portable pXRF spectrometer; C) results of observations in a scanning microscope (SEM) with an EDS microprobe. Explanations: Q – quartz; Ha – halite; C – calcite; Sy – siderite; D – dolomite; Ba – barite; Mt – magnetite; P – pyrite; + – location of chemical composition analysis



Rysunek 8. Rzadsze rodzaje osadów – wodorowęglany potasu i sodu: A) wyniki analizy składu mineralnego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD); B) wyniki analizy składu chemicznego metodą fluorescencji rentgenowskiej przy zastosowaniu przenośnego spektrometru pXRF; C) wyniki obserwacji w mikroskopie skaningowym (SEM) z mikrosondą EDS. Objaśnienia: K – wodorowęglan potasu, KHCO_3 ; Na – wodorowęglan sodu, NaHCO_3 ; + – miejsce wykonania analizy składu chemicznego

Figure 8. Less common types of deposits – potassium and sodium bicarbonates: A) results of mineral composition analysis using X-ray diffraction (XRD); B) results of chemical composition analysis using X-ray fluorescence with a portable pXRF spectrometer; C) results of observations in a scanning microscope (SEM) with an EDS microprobe. Explanations: K – potassium bicarbonate, KHCO_3 ; Na – sodium bicarbonate, NaHCO_3 ; + – location of chemical composition analysis

przepływających przez instalację wydobywczą sprawia, że w większości przypadków rzetelna analiza składu mineralnego osadów wymaga zastosowania całego wyżej wspomnianego zestawu metod i dopiero wtedy znacząco zwiększa się prawdopodobieństwo osiągnięcia sukcesu w sytuacjach kryzysowych.

Literatura

- Bruker 2012. S1 Titan for mining application. *User Manual*.
- Kowalska S., 2013. Określanie ilościowego składu mineralnego skał zawierających minerały ilaste metodą Rietvelda. *Nafta-Gaz*, 69(12): 894–902.
- Kowalska S., 2014. Wyznaczanie zawartości substancji amorficznej w skałach metodą Rietvelda (XRD). *Nafta-Gaz*, 70(10): 700–706.
- Rietveld H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2: 65–71. DOI: 10.1107/S0021889869006558.

- Skupio R., 2014. Wykorzystanie przenośnego spektrometru XRF do pomiarów składu chemicznego skał. *Nafta-Gaz*, 70(11): 771–777.
- Środoń J., Drits V.A., McCarty D.K., Hsieh J.C.C., Eberl D.D., 2001. Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, 49(6): 514–528.



Dr Sylwia KOWALSKA
 Adiunkt w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: sylwia.kowalska@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU METROLOGII PRZEPŁYWÓW

- prace badawcze dla przedsiębiorstw gazowniczych z zakresu dokładności i bezpieczeństwa pomiaru objętości gazu (badania jakości gazomierzy, szacowanie nierozliczonych ilości gazu, analizy systemów rozliczeniowych, analizy stacji gazowych, szacowanie niepewności pomiaru, w tym na potrzeby emisji CO₂);
- badania w ramach akredytacji PCA nr AB 041 (w tym na potrzeby oceny zgodności z dyrektywą MID (Moduł B) nr 2014/32/UE – Jednostka Notyfikowana nr 1450):
 - » gazomierzy rotorowych, zgodnie z PN-EN 12480,
 - » gazomierzy turbinowych, zgodnie z PN-EN 12261,
 - » gazomierzy miechowych, zgodnie z PN-EN 1359 (w tym badania odporności gazomierzy miechowych na działanie magnesów neodymowych),
 - » gazomierzy miechowych, turbinowych, rotorowych, ultradźwiękowych oraz termicznych masowych zgodnie z OIML R137-1&2:2012,
 - » przeliczników objętości, przetworników ciśnienia i temperatury oraz czujników platynowych termometrów rezystancyjnych, zgodnie z PN-EN 12405-1;
- badanie odporności gazomierzy na zanieczyszczenia pyłowe i glikol (PN-EN 16314);
- wzorcowanie w ramach akredytacji AP 152, gazomierzy, ciśnieniomierzy, termometrów, przetworników pomiarowych ciśnienia i temperatury, mierników i kalibratorów wielkości elektrycznych (I, U, R);
- badanie rejestratorów objętości i gazomierzy na zgodność protokołu komunikacyjnego ze standardem Smart-Gas;
- ekspertyzy metrologiczne gazomierzy oraz ekspertyzy pod kątem nielegalnego poboru gazu;
- działalność szkoleniowa dotycząca m.in. nielegalnego poboru gazu – metod wykrywania oraz przeciwdziałania w obszarze pomiarów u indywidualnych odbiorców.



Kierownik: mgr inż. Paweł Kułaga Adres: ul. Bagrowa 1, 30-733 Kraków
 Telefon: 12 617 74 26 Faks: 12 653 16 65 E-mail: pawel.kulaga@inig.pl

 INSTYTUT NAFTY I GAZU
 – Państwowy Instytut Badawczy