

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. Próbkę 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 izotermy 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 odsłoneń, 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 obciążona 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 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.

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.

Nafta-Gaz 2025, nr 12, s. 849–857, DOI: 10.18668/NG.2025.12.02

Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (XRF) do pomiaru pierwiastków w próbkach geologicznych – wstępna walidacja metodyki badań

X-ray fluorescence spectrometry for elemental measurement in geological samples – preliminary validation of the research methodology

Ewa Krzeszowska

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej (XRF) stanowi powszechnie wykorzystywaną technikę analityczną umożliwiającą zarówno jakościowe, jak i ilościowe oznaczanie składu pierwiastkowego różnych materiałów. Dzięki nieniszczącemu charakterowi analizy, wysokiej precyzji wyników oraz krótkim czasom oznaczeń technika ta znajduje coraz szersze zastosowanie w naukach o Ziemi, stając się jedną z podstawowych metod analizy chemicznej próbek geologicznych. Artykuł prezentuje wstępne wyniki walidacji metodyki analizy próbek geologicznych z wykorzystaniem spektrometrii (XRF), ze szczególnym uwzględnieniem wpływu preparatyki próbek na jakość uzyskiwanych wyników. Przygotowanie próbek do analizy XRF odgrywa kluczową rolę w zapewnieniu powtarzalności i odtwarzalności analizy składu chemicznego próbek geologicznych. Badania przeprowadzono na próbkach skał reprezentujących różne typy litologiczne, a tym samym zróżnicowany skład chemiczny. Dla każdej próbki przygotowano pastylki prasowane przy użyciu dwóch wariantów ustawień prasy (10 ton/10 s oraz 20 ton/10 s). Otrzymane wyniki charakteryzowały się wysoką powtarzalnością (precyzją) pomiarów (współczynnik zmienności CV < 3%). Stwierdzono, że w przypadku analizowanych próbek wykonanie pastylek prasowanych przy ustawieniu prasy 10 ton/10 s pozwala na uzyskanie preparatów o jakości wystarczającej do celów analitycznych. Porównanie wyników oznaczeń składu chemicznego badanych próbek geologicznych otrzymanych metodą XRF z danymi referencyjnymi (uzyskanymi metodą spektrometrii mas ze sprzężoną indukcyjnie plazmą, ICP-MS) wykazało bardzo wysoką zgodność. Zarówno dla pierwiastków głównych, jak i większości pierwiastków śladowych otrzymano współczynniki korelacji liniowej na poziomie $R \geq 0,99$, a wartości procentowego odzysku mieściły się najczęściej w przedziale 80–120%, co uznaje się za akceptowalne w badaniach geochemicznych.

Słowa kluczowe: spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii EDXRF, ICP-MS, geochemia, pierwiastki główne i śladowe.

ABSTRACT: X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy is a widely used analytical technique that enables both qualitative and quantitative determination of the elemental composition of various materials. Due to its non-destructive nature, high analytical precision, and short analysis times, this method is increasingly applied in Earth sciences, becoming one of the fundamental tools for chemical analysis of geological samples. The article presents preliminary results of validation of the method for the analysis of geological samples using XRF spectrometry, with particular emphasis on the impact of sample preparation on the quality of the obtained results. Sample preparation plays a crucial role in ensuring the repeatability and reproducibility of chemical composition analyses of geological materials. The study was conducted on rock samples representing different lithological types and, therefore, varying chemical compositions. Pressed pellets were prepared for each sample using two pressing conditions (10 tons/10 s and 20 tons/10 s). The obtained results showed high measurement repeatability (precision), with coefficient of variation (CV) below 3%. It was found that, for the analyzed samples, pellets pressed under 10 tons for 10 seconds were of sufficient quality for analytical purposes. A comparison between the chemical composition data obtained via XRF and reference values determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) revealed a very high level of agreement. For both major and most

trace elements, linear correlation coefficients were $R \geq 0.99$, and percent recovery values generally ranged between 80% and 120%, which is considered acceptable in geochemical research.

Key words: energy dispersive X-ray fluorescence EDXRF, ICP-MS, geochemistry, major and trace elements.

Literatura

- Anyszkiewicz J., 2024. Preparatyka próbek proszkowych. *Materiały z Seminarium „Spektrometria rentgenowska w teorii i praktyce”*, Łask, 21–22.10.2024.
- Anzelmo J., Seyfarth A., Arias L., 2000. Approaching a universal sample preparation method for XRF analysis of powder materials. *Advances in X-ray Analysis: Proceedings of the Denver X-ray Conference*, 44: 368–373.
- Bieleń W., Janiga M., 2016. Oznaczanie jakościowe i ilościowe (GC-FID) wybranych składników ropy naftowej. *Nafta-Gaz*, 72(12): 1028–1034. DOI: 10.18668/NG.2016.12.03.
- Croffie M.E.T., Williams P.N., Fenton O., Fenelon A., Metzger K., Daly K., 2020. Optimising Sample Preparation and Calibrations in EDXRF for Quantitative Soil Analysis. *Agronomy*, 10(9): 1309. DOI: 10.3390/agronomy10091309.
- Frahm E., Doonan R.C.P., 2013. The technological versus methodological revolution of portable XRF in archaeology. *Journal of Archaeological Science*, 40(2): 1425–1434. DOI: 10.1016/j.jas.2012.10.013.
- Guagliardi I., Ricca N., Cicchella D., 2025. Comparative Evaluation of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis Techniques for Screening Potentially Toxic Elements in Soil. *Toxics*, 13: 314. DOI: 10.3390/toxics13040314.
- Guimarães D., Praamsma M.L., Parsons P.J., 2016. Evaluation of a new optic-enabled portable X-ray fluorescence spectrometry instrument for measuring toxic metals/metalloids in consumer goods and cultural products. *Spectrochim. Acta B*, 122: 192–202. DOI: 10.1016/j.sab.2016.03.010.
- Kania M., Janiga M., 2011. Elementy walidacji metody analitycznej oznaczania w mieszaninie gazowej związków węglowodorowych oraz N_2 , O_2 , CO i CO_2 za pomocą dwukanałowego, zaworowego chromatografu gazowego Agilent 7890A. *Nafta-Gaz*, 67(11): 812–824.
- Kowalska S., Kubik B., Skupio R., Wolański K., 2020. Downhole Lithological Profile Reconstruction Based on Chemical Composition of Core Samples and Drill Cuttings Measured with Portable X-ray Fluorescence Spectrometer. *Minerals*, 10(12): 1101. DOI: 10.3390/min10121101.
- Kuć P., Lenik P., Bazarnik J., 2018. Zastosowanie przenośnego spektrometru XRF do określenia zawartości wybranych metali w glebach na przykładzie rejonu Góry Strużnej (Krajno k. Kielc, Góry Świętokrzyskie). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 472: 285–302. DOI: 10.5604/01.3001.0012.7121.
- Li Q., Zhang X.H., He S.P., Shang H.H., Yang T.B., Huang X.H., Chen S.Y., 2024. A new approach for sample preparation to determine the multi-element composition of cobalt-rich crust samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Chemical Papers*, 78(7): 4249–4260. DOI: 10.1007/s11696-024-03384-8.
- Li S., Shen J., Bishop T.F.A., Viscarra Rossel R.A., 2022. Assessment of the Effect of Soil Sample Preparation, Water Content and Excitation Time on Proximal X-ray Fluorescence Sensing. *Sensors*, 22(12): 4572. DOI: 10.1007/s11696-024-03384-8.
- Li W., Niu N., Guo N., Zhou H., Bu J., Ding A., 2021. Comparative study on the determination of heavy metals in soil by XRF and ICP-MS. *Journal of Physics: Conference Series* 2009. DOI: 10.1088/1742-6596/2009/1/012075.
- McComb J., Rogers C., Han F.X., Tchounwou P.B., 2014. Rapid screening of heavy metals and trace elements in environmental samples using portable X-ray fluorescence spectrometer, a comparative study. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225: 2169. DOI: 10.1007/s11270-014-2169-5.
- Newton A., Rule A.M., Serdar B., Koehler K., 2023. Laboratory comparison of field portable X-ray fluorescence spectrometer (FP-XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for determination of airborne metals in stainless steel welding fume. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 20(11): 536–544. DOI: 10.1080/15459624.2023.2244022.
- Pańczyk M., Bazarnik J., Giro L., 2015. Możliwości identyfikacji pierwiastków ziem rzadkich za pomocą podręcznego spektrometru XRF w rdzeniach wiertniczych z syenitowego masywu Ełku (otwór Ełk IG 3, NE Polska). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 465: 123–130.
- Rowe H., Hughes N., Robinson K., 2012. The Quantification and Application of Handheld Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) in Mudrock Chemostratigraphy and Geochemistry. *Chemical Geology*, 324–325: 122–131. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.12.023.
- Sarala P., 2016. Comparison of different portable XRF methods for determining till geochemistry. *Geochem. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 16(3–4): 181–192. DOI: 10.1144/geochem2012-162.
- Skupio R., 2014. Wykorzystanie przenośnego spektrometru XRF do pomiarów składu chemicznego skał. *Nafta-Gaz*, 70(11): 771–777.
- Skupio R., 2021. Określanie składu chemicznego i mineralnego skał z wykorzystaniem przenośnego spektrometru XRF pracującego w atmosferze helu. *Nafta-Gaz*, 77(4): 227–234. DOI: 10.18668/NG.2021.04.02.
- Skupio R., Zagórska U., Kowalska S., 2020. Kalibracja wyników analiz chemicznych piaskowców czerwonego spągowca wykonanych przenośnym spektrometrem XRF. *Nafta-Gaz*, 76(1): 12–17. DOI: 10.18668/NG.2020.01.02.
- Specac Ltd., 2020. High throughput, high accuracy pellet prep for XRF. Technical Note TN23 01 APEX Pellet Preparation 1.
- Stankiewicz G., Kubiczek M., 2013. Badania przydatności bezwzorcowej analizy metodą XRF do określania składu chemicznego materiałów metalurgicznych. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 65(1): 16–21.
- Wieczorek A., 2012. Ocena możliwości wykorzystania techniki spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali do badania zawartości szkodliwych i kancerogennych metali ciężkich w produktach naftowych. *Nafta-Gaz*, 68(10): 699–707.
- Zhou S., Wang J., Wang W., Liao S., 2023. Evaluation of Portable X-ray Fluorescence Analysis and Its Applicability as a Tool in Geochemical Exploration. *Minerals*, 13(2): 166. DOI: 10.3390/min13020166.

Mineralogical diversity of sediments formed in hydrocarbon exploitation installations

Sylwia Kowalska

Instytut 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 przepływają 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, pirotyt, mackinawit, greigit), siarczany (anhydryt, baryt, gips), tlenki i wodorotlenki żelaza (magnetyt, goetyt, 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, sylvinite, 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.

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.

Nafta-Gaz 2025, nr 12, s. 868–875, DOI: 10.18668/NG.2025.12.04

Analiza minerałów ciężkich w służbie interpretacji geologicznych – procedura wydzielania i zastosowanie praktyczne

Heavy mineral analysis for geological interpretation – separation procedure and practical applications

Urszula Zagórska, Anna Przelaskowska

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Minerale ciężkie charakteryzują się dużą odpornością na procesy transportu i wietrzenia, mogą więc stanowić źródło wielu cennych informacji na temat formacji skalnych. Analiza minerałów ciężkich znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach kluczowych dla rozpoznania basenów sedymentacyjnych i prospekcji węglowodorów, takich jak np.: identyfikacja obszarów źródłowych, rekonstrukcja i charakterystyka środowisk sedymentacyjnych, badania osadów czwartorzędowych i chemostratygrafia. Kluczowe dla uzyskania wiarygodnych wyników analiz jest właściwe opróbowanie i preparatyka próbek. Badania minerałów ciężkich mogą być wykonywane na wybranym mineralu, na przykład w datowaniu U-Pb, lub na całej frakcji ciężkiej, m.in. do celów analizy chemostratygraficznej. Dlatego też pierwszym, bardzo istotnym krokiem przed rozpoczęciem wydzielania minerałów ciężkich jest dobór właściwego zakresu uziarnienia próbki, tak aby odpowiadał celowi analizy. Separacja minerałów ciężkich jest skomplikowanym, wieloetapowym procesem. W artykule zamieszczono szczegółowy opis metodyki wdrożonej w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego (INiG – PIB). Celem pracy było również przedstawienie badań stanowiących przykład wykorzystania minerałów ciężkich w analizie proveniencji i chemostratygrafii przeprowadzonych w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB oraz przegląd wybranych zastosowań opisanych w literaturze. Zestawienie analizy całej frakcji minerałów ciężkich ze składem mineralnym i szczegółowym składem pierwiastkowym umożliwiło wydzielenie stref chemostratygraficznych w piaskowcach czerwonego spągowca. Z kolei badania wykonane na wybranym mineralu – datowania U-Pb ziaren cyrkonu z utworów karbońskich w rejonie Wielkopolski w powiązaniu z danymi geochemicznymi, mineralogicznymi i biostratygraficznymi – pozwoliły na identyfikację zmian obszarów źródłowych związanych z wynoszeniem orogenu waryscyjskiego.

Słowa kluczowe: minerale ciężkie, separacja gęstościowa, chemostratygrafia, analiza proveniencji.

ABSTRACT: Heavy minerals are highly resistant to transport and weathering processes and can therefore be a source of valuable information about rock formations. Heavy mineral analysis is used in many areas essential for the characterization of sedimentary basins and hydrocarbon prospecting, such as identification of source areas, reconstruction and characterisation of sedimentary environments, Quaternary sediment studies and chemostratigraphy. Proper sampling and sample preparation are crucial for obtaining reliable analytical results. Heavy mineral studies can be performed on a selected mineral, for example in U-Pb dating, or on the entire heavy mineral fraction, for example for chemostratigraphic analysis. This is why the first, very important step before starting the separation of heavy minerals is the selection of an appropriate grain size range of the sample so that it corresponds to the purpose of the analysis. The separation of heavy minerals is a complex, multi-stage process. A detailed description of the methodology implemented at the Department of Well Logging, Oil and Gas Institute – National Research Institute, is presented in the article. The aim of this study was also to present the application of heavy minerals in chemostratigraphy analysis and provenance studies conducted at the Department of Well Logging, along with a review of selected applications described in the literature. A comparative analysis of the complete heavy mineral fraction, mineralogical composition, and detailed elemental profiles enabled the identification of chemostratigraphic zones within the Rotliegend sandstones. In turn, studies carried out on a single mineral – U-Pb dating of zircon grains from Carboniferous formations in the Wielkopolska region, in conjunction with geochemical, mineralogical, and biostratigraphic data – allowed for the identification of changes in source areas associated with the uplift of the Variscan orogen.

Key words: heavy minerals, density separation, chemostratigraphy, provenance analysis.

Literatura

- Allen P.A., Mange-Rajetzky M.A., 1992. Sedimentary evolution of the Devonian-Carboniferous Clair Field, offshore northwestern UK: Impact of changing provenance. *Marine and Petroleum Geology*, 9(1): 29–52. DOI: 10.1016/0264-8172(92)90003-W.
- Ando S., 2020. Gravimetric Separation of Heavy Minerals in Sediments and Rocks. *Minerals*, 10(3): 273. DOI: 10.3390/min10030273.
- Artini E., 1891. Intorno alla composizione mineralogica delle sabbie del Ticino. *Giornale di Mineralogia Cristallografia e Petrologia Pavia*, 2: 177–195.
- Barczuk A., Wachecka-Kotkowska L., 2015. Analiza minerałów ciężkich jako metoda określania źródła osadów wodnolodowcowych w obszarze między Piotrkowem Trybunalskim, Radomskiem a Przedborzem. *Acta Geographica Lodziensia*, 103: 9–24.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I., 2002a. Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: Trace-element compositions and their relationship to host rock type. *Journal of Geochemical Exploration*, 76(1): 45–69. DOI: 10.1016/S0375-6742(02)00204-2.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I., 2002b. Igneous zircon: Trace element composition as an indicator of source rock type. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143(5): 602–622. DOI: 10.1007/s00410-002-0364-7.
- Chmielowska D., Salata D., 2020. Heavy minerals as indicators of the source and stratigraphic position of the loess-like deposits in the Orava Basin (Polish Western Carpathians). *Minerals*, 10(5): 445. DOI: 10.3390/min10050445.
- Craigie N.W., 2018. Principles of Elemental Chemostratigraphy – a Practical User Guide. *Advances in Oil and Gas Exploration & Production*, Springer Verlag. DOI: 10.1007/978-3-319-71216-1.
- De Filippi F., 1839. Sulla costituzione geologica della pianura e delle colline della Lombardia. *Annali Universali di Statistica Economia Pubblica, Storia, Viaggi e Commercio*, 59: 225–248.
- Derkachev A.N., Nikolaeva N.A., 2013. Possibilities and restrictions of heavy-mineral analysis for the reconstruction of sedimentary environments and source areas. *Geologos*, 19(1–2): 147–158. DOI: 10.2478/logos-2013-0009.
- El-Gezeery T., Scheibe C., 2010. Chemostratigraphic differentiation between fluvial and shore-face sands as a real-time geosteering tool in the Albian Upper Burgan Formation, Minagish Field, West Kuwait. *AAPG GEO Middle East Conference & Exhibition, Manama, Bahrain*. DOI: 10.3997/2214-4609-pdb.248.280.
- Garzanti E., Ando S., 2019. Heavy Minerals for Junior Woodchucks. *Minerals*, 9(3): 148. DOI: 10.3390/min9030148.
- Heavy liquid. <<https://www.heavy-liquid.com/en/>> (dostęp: 4.11.2025).
- Jagodźński R., Sternal B., Szczuciński W., Chague-Goff C., Sugawara D., 2011. Heavy minerals in the 2011 Tohoku-oki tsunami deposits – insights into sediment sources and hydrodynamic. *Sedimentary Geology*, 282: 57–64. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2012.07.015.
- Jonk S.U., 2016. Zastosowanie analizy minerałów ciężkich w geologii naftowej. *Materiały Konferencyjne Geopetrol 2016, Zakopane*.
- Kiersnowski H., Buniak A., 2016. Sand sheets interaction with aeolian dune, alluvial and marginal playa beds in Late Permian Upper Rotliegend setting (western part of the Poznań basin, Poland). *Geological Quarterly*, 60(4): 771–800. DOI: 10.7306/gq.1336.
- Mange M.A., Morton A.C., 2007. Geochemistry of Heavy Minerals. [W:] Mange M.A., Wright D.T. (red.). Heavy minerals in use. *Developments in Sedimentology*, 58. DOI: 10.1016/S0070-4571(07)58013-1.
- Marcinkowski B., Mycielska-Dowgiałło E., 2013. Heavy-mineral analysis in Polish investigations of Quaternary deposits: a review. *Geologos*, 19: 5–23. DOI: 10.2478/logos-2013-0002.

- Mehra O.P., Jackson M.L., 1958. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7(1): 317–327. DOI: 10.1346/ccmn.1958.0070122.
- Mitchell W.A., 1975. Heavy minerals. [W:] Giesekeing J.E. (red.). Soil components. Volume 2: Inorganic components. *Springer-Verlag*, New York: 449–480. DOI: 10.1007/978-3-642-65917-1_13.
- Morton A., Milne A., 2012. Heavy mineral stratigraphic analysis on the Clair Field, UK West of Shetlands – A unique real-time solution for redbed correlation while drilling. *Petroleum Geoscience*, 18: 115–127. DOI: 10.1144/1354-079311-026.
- Morton A.C., Hallsworth C.R., Kunka J., Laws E., Payne S., Walder D., 2010. Heavy mineral stratigraphy of the Clair Group (Devonian) in the Clair Field, west of Shetland, UK. [W:] Ratcliffe K.T., Zaitlin B.A. (red.). Application of Modern Stratigraphic Techniques: Theory and Case Histories. *SEPM Special Publication, Broken Arrow, OK, USA*, 94: 183–199.
- Morton A.C., Herries R., Fanning C.M., 2007. Correlation of Triassic sandstones in the Strathmore Field, west of Shetland, using heavy mineral provenance signatures. [W:] Mange M., Wright D.T. (red.). Heavy Minerals in Use, Developments in Sedimentology. *Elsevier, Amsterdam, The Netherlands*, 58: 1037–1072.
- Morton A.C., Spicer P.J., Ewen D.F., 2003. Geosteering of high-angle wells using heavy mineral analysis: The Clair Field, West of Shetland. [W:] Carr T.R., Mason E.P., Feazel C.T. (red.). Horizontal Wells: Focus on the Reservoir; American Association of Petroleum Geologists. *Methods in Exploration, Tulsa, OK, USA*, 14: 249–260.
- Morton A.C., Yaxley G., 2007. Detrital apatite geochemistry and its application in provenance studies. [W:] Arribas J., Critelli S., Johnsson M.J. (red.). Sediment provenance and petrogenesis: perspectives from petrography and geochemistry. *Geological Society of America, Special Paper*, 420: 319–344.
- Pearson M., Burton A., Farrant A.R., Watts M.J., 2017. Heavy mineral analysis by ICP-AES a tool to aid sediment provenancing. *Journal of Geochemical Exploration*, 184: 17–18. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.10.007.
- Raciniowski R., 2000. Niektóre problemy interpretacji wyników analiz minerałów ciężkich w badaniach osadów czwartorzędowych. *Przegląd Geologiczny*, 48(4): 354–359.
- Recycling of sodium polytungstate. <<https://www.sometu.de/>> (dostęp: 4.11.2025).
- Scott A.A., Smyth H.R., Morton A.C., Richardson N., 2014. Sediment provenance studies in hydrocarbon exploration and production. *Geological Society London, Special Publication*, 386(1). DOI: 10.1144/SP386.21.
- Weissbrod T., Nachmias J., 1986. Stratigraphic significance of heavy minerals in the Late Precambrian-Mesozoic clastic sequence (“Nubian Sandstone”) in the Near East. *Sedimentary Geology*, 47(3–4): 263–291. DOI: 10.1016/0037-0738(86)90086-2.
- Zagórska U., Kowalska S., Sláma J., Dziubińska B., Wolański K., 2020. Detrital zircon provenance of Carboniferous sandstones of the Variscan Externides (SW Poland) – record of the eastern Variscides exhumation. *International Journal of Earth Sciences*, 109(1): 2169–2187. DOI: 10.1007/s00531-020-01894-w.
- Zagórska U., Przelaskowska A., Kubik B., 2023. Analiza paleośrodowiska utworów czerwonego spągowca na podstawie badań składu chemicznego i mineralnego skał. *Dokumentacja Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego*; nr zlecenia: 0021/SW/2023, nr archiwalny: DK-4100-0004/2023.

Nafta-Gaz 2025, nr 12, s. 876–886, DOI: 10.18668/NG.2025.12.05

Identyfikacja i selekcja mikroorganizmów zdolnych do wytwarzania biowodoru w celu potencjalnego wykorzystania w złożach karpackich

Identification and selection of microorganisms capable of generating biohydrogen for potential use in Carpathian deposits

Piotr Kapusta, Joanna Brzeszcz, Anna Turkiewicz, Marek Janiga

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W niniejszej pracy zbadano, czy w wodach złożowych oraz w miejscach samoistnych wycieków ropy naftowej obecne są bakterie zdolne do wytwarzania biowodoru na skutek procesów fermentacji substancji organicznych. Zagadnienie to ma ścisły związek z przyjętą przez UE strategią Europejskiego Zielonego Ładu, zakładającą redukcję emisji o 55% do 2030 roku. Elementami tej strategii są technologie wytwarzania biowodoru (zwanego białym bądź złotym wodorem). W strategię tę wpisuje się również synteza biometanu (biogennego metanu) z CO₂ i H₂. Analizie poddano próbki wód złożowych oraz próbki gleby pochodzące z miejsc naturalnych wycieków ropy naftowej. Szczegółową analizę wykonano za pomocą sekwencjonowania metataksonomicznego, natomiast w analizach dotyczących liczebności mikroorganizmów posłużono się metodami klasycznymi z użyciem podłoży mikrobiologicznych, a obecność metanogennych archeonów potwierdzono metodą FISH (ang. *fluorescence in situ hybridization* – fluorescencyjna hybrydyzacja *in situ*). Obecność bakterii generujących biowodór wykazano we wszystkich analizowanych próbkach, jednak tylko w jednym przypadku udało się wygenerować biowodór w stężeniu niemal 4%, natomiast w drugim tylko jego ślady. Uzyskano natomiast metan w trzech przypadkach w ilościach dużych (>60% w otrzymanym biogazie), zaś w jednym w ilości dostatecznej. W pozostałych przypadkach otrzymano najwyżej śladowe ilości metanu, co było najprawdopodobniej wynikiem aktywności bakterii homoacetogennych i powstawania biogennego octanu (proces acetogenezy zużywa powstający biowodór, hamując tym samym także metanogenezę). O ile uzyskanie biowodoru z wykorzystaniem bakterii wyizolowanych ze środowiska naturalnego jest procesem trudnym, o tyle uzyskanie biogennego metanu jest możliwe i docelowo wydaje się, że taki proces można spróbować przeprowadzić w warunkach przemysłowych na jednym ze szczytów karpackich złóż ropy naftowej i gazu ziemnego.

Słowa kluczowe: mikroorganizmy, biowodór, biometan, metanogeneza, wody złożowe.

ABSTRACT: This paper examines the presence of bacteria capable of producing biohydrogen through the fermentation of organic substances in formation water and at sites of spontaneous oil seeps. This issue is closely related to the EU's European Green Deal strategy, which aims to reduce emissions by 55% until 2030. Technologies for producing biohydrogen, also referred to as white or gold hydrogen, are part of this strategy. The synthesis of biomethane (biogenic methane) from CO₂ and H₂ is also included within this framework. Samples of reservoir waters and soil from six natural oil seep sites were analyzed. Detailed analyses were performed using metataxonomic sequencing, while qualitative analyses of microorganism abundance were carried out using conventional methods with microbiological media. The presence of methanogenic Archaea was confirmed using FISH (fluorescence *in situ* hybridization). The presence of biohydrogen-generating bacteria was demonstrated in all analyzed samples; however, only one sample yielded biohydrogen at a concentration of nearly 4%, while the others yielded only trace amounts of this product. Methane was generated in three cases in large quantities (>60% of the resulting biogas) and in one case in sufficient quantities. In the remaining cases, only trace amounts of methane were produced, most likely due to the activity of homoacetogenic bacteria and the formation of biogenic acetate (acetogenesis consumes the resulting biohydrogen, thus inhibiting methanogenesis). While obtaining biohydrogen with bacteria isolated from the natural environment is difficult, the production of biogenic methane is possible. Ultimately, it appears that such a process can be attempted under industrial conditions in one of the depleted crude oil and natural gas fields.

Key words: microorganisms, biohydrogen, biomethane, methanogenesis, reservoir waters.

Literatura

- Alibrahim H.A., Khalafalla S.S., Ahmed U., Park S., Lee C.-J., Zahida U., 2021. Conceptual design of syngas production by the integration of gasification and dry-reforming technologies with CO₂ capture and utilization. *Energy Conversion and Management*, 244: 114485. DOI: 10.1016/j.enconman.2021.114485.
- Anderson I., Ulrich L.E., Lupa B., Susanti D., Porat I., Hooper S.D., Lykidis A., Sieprawska-Lupa M., Dharmarajan L., Goltsman E., Lapidus A., Saunders E., Han C., Land M., Lucas S., Mukhopadhyay B., Whitman W.B., Woese C., Bristow J., Kyrpides N., 2009. Genomic characterization of Methanomicrobiales reveals three classes of methanogens. *PLoS ONE*, 4: e5797. DOI: 10.1371/journal.pone.0005797.
- Arcos J.M.M., Santos D.M.F., 2023. The hydrogen color spectrum: Techno-economic analysis of the available technologies for hydrogen production. *Gases*, 3: 25–46. DOI: 10.3390/gases3010002.
- Bettayeb K., 2023. A gigantic hydrogen deposit in northeast France? CNRS News. <<https://news.cnrs.fr/articles/a-gigantic-hydrogen-deposit-in-northeast-france>> (dostęp: 25.06.2025).
- Bistline J., Abhyankar N., Blanford G., Clarke L., Fakhry R., McJeon H., Reilly J., Roney C., Wilson T., Yuan M., Zhao A., 2022. Actions for reducing US emissions at least 50% by 2030. *Science*, 376: 922–924. DOI: 10.1126/science.abn0661.
- Boetius A., Ravensschlag K., Schubert C., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jørgensen B.B., Witte U., Pfannkuche O., 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407: 623–626. DOI: 10.1038/35036572.
- Brzeszcz J., Kapusta P., Steliga T., Turkiewicz A., 2020. Hydrocarbon removal by two differently developed microbial inoculants and comparing their actions with biostimulation treatment. *Molecules*, 25: 661. DOI: 10.3390/molecules25030661.
- Caglayan D.G., Weber N., Heinrichs H.U., Linßen J., Robinius M., Kukla P.A., Stolten D., 2020. Technical potential of salt caverns for hydrogen storage in Europe. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45: 6793–6805. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.161.
- Callahan B.J., McMurdie P.J., Rosen M.J., Han A.W., Johnson A.J.A., Holmes S.P., 2016. DADA2: High-resolution sample inference from Illumina amplicon data. *Nature Methods*, 13, 581–583. DOI: 10.1038/nmeth.3869.
- Demirel B., Scherer P., 2008. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7: 173–190. DOI: 10.1007/s11157-008-9131-1.
- Diao M., Dykstra S., Koeksoy E., Ngugi D.K., Anantharaman K., Loy A., Pester M., 2023. Global diversity and inferred ecophysiology of microorganisms with the potential for dissimilatory sulfate/sulfite reduction. *FEMS Microbiology Reviews*, 47: 1–18. DOI: 10.1093/femsre/fuad058.
- Díaz E., Amils R., Sanz J.L., 2003. Molecular ecology of anaerobic granular sludge grown at different conditions. *Water Science and Technology*, 48: 57–64. DOI: 10.2166/wst.2003.0357.
- Dopffel N., Florkczyk V.B., Mukherjee S., Djurhuus K., 2022. Bio-hydrogen production under pressure by pressure-adapted subsurface microbes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47: 3690–3698. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.030.
- Dopffel N., Jansen S., Gerritse J., 2021. Microbial side effects of underground hydrogen storage – Knowledge gaps, risks and opportunities for successful implementation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 8594–8606. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.058.
- Estaki M., Jiang L., Bokulich N.A., McDonald D., González A., Kosciółek T., Martino C., Zhu Q., Birmingham A., Vázquez-Baeza Y., Dillon M.R., Bolyen E., Caporaso J.G., Knight R., 2020. QIIME 2 enables comprehensive end-to-end analysis of diverse microbiome data and comparative studies with publicly available data. *Current Protocols in Bioinformatics*, 70: e100. DOI: 10.1002/cpbi.100.
- Fuchs B., Pernthaler J., Amann R., 2007. Single cell identification by fluorescence *in situ* hybridization. [W:] Reddy C.A., Beveridge T.J., Breznak J.A., Marzluf G.A., Schmidt T.M., Snyder L.R. (eds.). *Methods for General and Molecular Microbiology*. Third Edition. ASM Press, Washington: 886–896. DOI: 10.1128/9781555817497.ch39.
- Golombek R., Lind A., Ringkjøb H.-K., Seljom P., 2022. The role of transmission and energy storage in European decarbonization towards 2050. *Energy*, 239: 122159. DOI: 10.1016/j.energy.2021.122159.
- Hassan I.A., Ramadan H.S., Saleh M.A., Hissel D., 2021. Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149: 111311. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111311.
- Hitam C.N.C., Jalil A.A., 2023. A review on biohydrogen production through photo-fermentation of lignocellulosic biomass. *Biomass Convers. Biorefin.*, 13: 8465–8483. DOI: 10.1007/s13399-020-01140-y.
- Javed M.A., Zafar A.M., Hassan A.A., Zaidi A.A., Farooq M., El Badawy A., Lundquist T., Mohamed M.M.A., Al-Zuhair S., 2022. The role of oxygen regulation and algal growth parameters in hydrogen production via biophotolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10: 107003. DOI: 10.1016/j.jece.2021.107003.
- Khatiwada D., Vasudevana R.A., Santos B.H., 2022. Decarbonization of natural gas systems in the EU – Costs, barriers, and constraints of hydrogen production with a case study in Portugal. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 168: 112775. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112775.
- Koukouras N., Christopoulou M., Giannakopoulou P.P., Rogkala A., Gianni E., Karkalis C., Pyrgaki K., Krassakis P., Koutsovitis P., Panagiotaras D., Petrounias P., 2022. Current CO₂ capture and storage trends in Europe in a view of social knowledge and acceptance. *A short review. Energies*, 15: 5716. DOI: 10.3390/en15155716.

- Lindfors A., Hagman L., Eklund M., 2022. The Nordic biogas model: Conceptualization, societal effects, and policy recommendations. *City and Environment Interactions*, 15: 100083. DOI: 10.1016/j.cacint.2022.100083.
- Łukajtis R., Hołowacz I., Kucharska K., Glinka M., Rybarczyk P., Przyjazny A., Kamiński M., 2018. Hydrogen production from biomass using dark fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91: 665–694. DOI: 10.1016/j.rser.2018.04.043.
- Małachowska A., Łukasik N., Mioduska J., Gębicki J., 2022. Hydrogen storage in geological formations – The potential of salt caverns. *Energies*, 15: 5038. DOI: 10.3390/en15145038.
- Molíková A., Vítězová M., Vítěz T., Buriánková I., Huber H., Dengler L., Hanišáková N., Onderka V., Urbanová I., 2022. Underground gas storage as a promising natural methane bioreactor and reservoir? *Journal of Energy Storage*, 47: 103631. DOI: 10.1016/j.est.2021.103631.
- Mouli-Castillo J., Heinemann N., Edlmann K., 2021. Mapping geological hydrogen storage capacity and regional heating demands: An applied UK case study. *Applied Energy*, 283: 116348. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.116348.
- Osselin F., Soulaire C., Fauguerolles C., Gaucher E.C., Scaillet B., Pichavant M., 2022. Orange hydrogen is the new green. *Natural Geoscience*, 15: 765–769. DOI: 10.1038/s41561-022-01043-9.
- Pernthaler J., Glöckner F.O., Schönhuber W., Amann R., 2001. Fluorescence in situ hybridization (FISH) with rRNA-targeted oligonucleotide probes. *Methods in Microbiology*, 30: 207–210, IN1–IN7, 211–226. DOI: 10.1016/S0580-9517(01)30046-6.
- Saady N.M.C., 2013. Homoacetogenesis during hydrogen production by mixed cultures dark fermentation: Unresolved challenge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: 13172–13191. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.122.
- Sierra-García I.N., Belgini D.R.B., Torres-Ballesteros A., Paez-Espino D., Capilla R., Santos Neto E.V., Gray N., de Oliveira V.M., 2020. In depth metagenomic analysis in contrasting oil wells reveals syntrophic bacterial and archaeal associations for oil biodegradation in petroleum reservoirs. *Science of the Total Environment*, 715: 136646. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136646.
- Tarkowski R., Uliasz-Misiak B., Tarkowski P., 2021. Storage of hydrogen, natural gas, and carbon dioxide – Geological and legal conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 20010–20022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.131.
- Truche L., Donzé F.-V., Guskolli E., Muceku B., Loisy C., Monnin C., Dutoit H., Cerepi A., 2024. A deep reservoir for hydrogen drives intense degassing in the Bulqizë ophiolite. *Science*, 338: 618–621. DOI: 10.1126/science.adk9099.
- Tyne R.L., Barry P.H., Lawson M., Byrne D.J., Warr O., Xie H., Hillegonds D.J., Formolo M., Summers Z.M., Skinner B., Eiler J.M., Balentine C., 2021. Rapid microbial methanogenesis during CO₂ storage in hydrocarbon reservoirs. *Nature*, 600: 670–674. DOI: 10.1038/s41586-021-04153-3.
- Willems A., Busse J., Goor M., Pot B., Falsen E., Jantzen E., Hoste B., Gillis M., Kersters K., Auling G., De Ley J., 1989. Hydrogenophaga, a new genus of hydrogen-oxidizing bacteria that includes *Hydrogenophaga flava* comb. nov. (formerly *Pseudomonas flava*), *Hydrogenophaga palleronii* (formerly *Pseudomonas palleronii*), *Hydrogenophaga pseudoflava* (formerly *Pseudomonas pseudoflava* and “*Pseudomonas carboxydoflava*”), and *Hydrogenophaga taeniospiralis* (formerly *Pseudomonas taeniospiralis*). *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 39: 319–333. DOI: 10.1099/00207713-39-3-319.
- Zgonnik V., 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews*, 203: 103140. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103140.
- Zhang Z., Zhang C., Yang Y., Zhang Z., Tang Y., Su P., Lin Z., 2022. A review of sulfate-reducing bacteria: Metabolism, influencing factors and application in wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 376: 134109. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134109.

Nafta-Gaz 2025, nr 12, s. 887–892, DOI: 10.18668/NG.2025.12.06

Badanie wpływu wodoru na rury stalowe o minimalnej normatywnej granicy plastyczności 485 MPa

Study of the effect of hydrogen on steel pipes with a minimum yield strength of 485 MPa

Piotr Szewczyk

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Transport wodoru rurociągami stalowymi może prowadzić do niekorzystnego oddziaływania na ich materiał. Zjawisko to ma szczególne znaczenie w przypadku stali o podwyższonej wytrzymałości, na przykład o minimalnej normatywnej granicy plastyczności wynoszącej 485 MPa. Na odporność stali na działanie wodoru wpływ mają takie czynniki jak środowisko pracy, właściwości materiałowe oraz charakterystyka mechaniczna. W obszarze środowiska istotna jest temperatura, w odniesieniu do materiału – poziom wytrzymałości, mikrostruktura i jej jednorodność, a w zakresie właściwości mechanicznych – naprężenia występujące w ściankach rury, wady materiałowe, cykliczne zmiany ciśnienia oraz naprężenia szcztkowe pozostające w materiale po procesach produkcyjnych i obróbkowych. Ze względu na stosunkowo niską temperaturę pracy rurociągów transportujących wodór nie ma konieczności oceny wpływu wodoru na materiał w temperaturach powyżej 150°C, w których czynnik ten może istotnie oddziaływać na odporność stali. Rury stalowe wytwarzane w odmiennych warunkach obróbki różnią się składem chemicznym oraz mikrostrukturą. W przypadku rur przewidzianych do pracy przy wysokich naprężeniach zaleca się stosowanie stali normalizowanej. W obszarze czynników mechanicznych istotne są naprężenia w ściance rury i ich zmienność, defekty materiałowe oraz naprężenia szcztkowe pozostające po procesach produkcyjnych. Gazociągi projektowane są głównie do pracy przy obciążeniach statycznych, gdyż zmiany ciśnienia są niewielkie. Długotrwałe oddziaływanie wodoru może jednak powodować degradację mechaniczną, prowadzącą do inicjacji i propagacji pęknięć oraz obniżenia wytrzymałości stali. W artykule zaprezentowano wyniki badań przeprowadzonych w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie badawczym (INiG – PIB), których celem była ocena wpływu wodoru na rury wykonane ze stali gatunku L485NE. Badania polegały na poddaniu próbki rury działaniu wodoru pod ciśnieniem 6,3 MPa. Następnie przeprowadzono ocenę potencjalnych uszkodzeń ścianki rury z zastosowaniem badań ultradźwiękowych. Na podstawie uzyskanych wyników nie stwierdzono negatywnego oddziaływania wodoru na materiał badanej rury.

Słowa kluczowe: wodór, rurociąg, poddawanie materiału działaniu wodoru.

ABSTRACT: The transport of hydrogen through steel pipelines may adversely affect the pipeline material. This effect is of particular concern for high-strength steels, such as those with a minimum specified yield strength of 485 MPa. The resistance of steel to hydrogen is influenced by factors such as the environment, material properties, and mechanical characteristics. In terms of the environment, temperature is important; in terms of the material, strength, microstructure, and its homogeneity are important; and in terms of mechanical properties, stresses occurring in the pipe walls, material defects, cyclic pressure changes, and residual stresses remaining in the material after production and processing are important. Due to the relatively low operating temperature of hydrogen transport pipelines, it is not necessary to assess the effect of hydrogen on the material at temperatures above 150°C, where this factor can significantly affect the resistance of steel. Steel pipes manufactured under different processing conditions will differ in chemical composition and microstructure. For pipes intended for operation under high stress levels, the use of normalised steel is recommended. In terms of mechanical factors, the stresses in the pipe wall and their variability, material defects, and residual stresses remaining after the manufacturing processes are important. Gas pipelines are mainly designed to operate under static loads, and pressure changes are minor. However, prolonged exposure to hydrogen can cause mechanical degradation, leading to the initiation and propagation of cracks and a reduction in the strength of the steel. This article presents the results of investigations conducted at Oil and Gas Institute – National Research Institute (INiG – PIB) to assess the influence of hydrogen on pipes manufactured from L485NE steel. The tests involved exposing pipe sample to hydrogen at a pressure of 6.3 MPa. Subsequently, the pipe walls were examined for potential damage using ultrasonic testing. Based on the obtained results, no detrimental effect of hydrogen on the pipe material was observed.

Key words: hydrogen, pipeline, exposing material to hydrogen.

Literatura

- Czupski M., 2022. Ocena odporności na pękanie wywołane wodorem (HIC) w świetle badań laboratoryjnych. *Materiały konferencyjne FORGAZ 2022*.
- Czupski M., Kasza P., Masłowski M., Moska R., 2022. Ocena odporności wyrobów stalowych na pękanie wywołane wodorem (HIC). *Wiadomości Naftowe i Gazownicze*, 25(1): 14–17.

Akty prawne i dokumenty normatywne

- ASME B31.12-2019 Hydrogen Piping and Pipelines ASME Code for Pressure Piping, B31.
- ASME PVP 2022 Conference Las Vegas, NV 17-22 July 2022 Fatigue and Fracture of Pipeline Steels in High-Pressure Hydrogen Gas.
- CEN/TR 17797:2022 Gas infrastructure – Consequences of hydrogen in the gas infrastructure and identification of related standardisation need in the scope of CEN/TC 234.
- DVGW G 463:2021-10 High Pressure Gas Steel Pipelines for a Design Pressure of more than 16 bar; Design and Construction.
- DVGW G 464:2023-03 Fracture-Mechanical Assessment Concept for Steel Pipelines with a Design Pressure of more than 16 bar for the Transport of Hydrogen.
- DVGW-Projekt SyWeSt H2 Stichprobenhafte Überprüfung von Stahlwerkstoffen für Gasleitungen und Anlagen zur Bewertung auf Wasserstofftauglichkeit.
- EPRG European Pipeline Research Group e.V. 2023. Hydrogen Pipelines Integrity Management and Repurposing Guideline. White Paper.
- IGC Doc 121/04/E Hydrogen Transportation Pipelines, Globally Harmonised Document, European Industrial Gases Association, 2004 (EIGA).
- NACE TM0284-2016 Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking.
- PN-EN 10229:2001 Ocena odporności wyrobów stalowych na pękanie wywołane wodorem (HIC).
- PN-EN ISO 17640:2019-01 Badania nieniszczące spoin – Badania ultradźwiękowe – Techniki, poziomy badania i ocena.
- PN-EN ISO 3183:2020 Przemysł naftowy i gazowniczy – Rury stalowe do rurociągowych systemów transportowych.

Nafta-Gaz 2025, nr 12, s. 893–898, DOI: 10.18668/NG.2025.12.07

Ocena stopnia nienasylenia produktów ciekłych z pirolizy surowców odpadowych

Assessment of the degree of unsaturation of liquid products from the pyrolysis of waste raw materials

Sylwia Jędrychowska, Aleksander Kopydłowski, Agnieszka Wieczorek

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W ostatnich latach coraz większy udział w rynku zdobywają produkty ciekłe pochodzące z procesu pirolizy. Choć cieszą się one rosnącym zainteresowaniem, to zapewnienie jakości badań wykonywanych znormalizowanymi metodami, takimi jak oznaczenie składu indywidualnego, składu grupowego czy też niektórych parametrów fizykochemicznych, jest utrudnione ze względu na obecne w tych produktach liczne związki tlenowe oraz węglowodory nienasycone. Artykuł skupia się na rozeznaniu możliwości badania tych produktów przy użyciu standardowych oznaczeń stopnia nienasylenia oraz na próbie określenia korelacji otrzymanych wyników badań i możliwości ich wymiennego stosowania. W ramach badań przeprowadzono oznaczenia stopnia nienasylenia i zawartości olefin w produktach pirolizy oraz ich rozdestylowanych frakcji metodami oznaczania liczby bromowej techniką miareczkowania biamperometrycznego według ISO 3839, zawartości olefin metodą opisaną w załączniku A2 do normy ASTM D1159, oznaczania zawartości grup węglowodorów metodą adsorpcyjną ze wskaźnikiem fluorescencyjnym według PN-EN 15553 oraz oznaczania zawartości olefin techniką IR. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że oznaczenie liczby bromowej techniką miareczkowania biamperometrycznego, pozwalające na ocenę stopnia nienasylenia produktów popirolitycznych, jest możliwe do wykonania we wszystkich badanych próbkach. Obecne w badanych próbkach różnorodne związki tlenowe i składniki barwiące, jak również ograniczenia metody dotyczące górnej granicy temperatury wrzenia produktu nie pozwoliły na wskazanie korelacji pomiędzy liczbą bromową a wynikami oznaczenia zawartości olefin metodą FIA. W związku z powyższym

nie można traktować takiego przeliczenia jako uniwersalnego sposobu na oszacowanie zawartości olefin w produkcie. Zaobserwowano korelację między wartością absorpcji pasma charakterystycznego dla olefin oznaczonego techniką IR a oznaczoną liczbą bromową dla próbek ciekłych. Konieczna jest jednak kontynuacja badań dla olejów popirolitycznych wytwarzanych z innych surowców niż tworzywa sztuczne.

Słowa kluczowe: stopień nienasycenia, produkty po pirolizie, olefiny, liczba bromowa, zawartość grup węglowodorów, FIA.

ABSTRACT: In recent years, liquid products derived from pyrolysis have been gaining an increasing market share. Although interest in them is growing, ensuring the quality of tests performed using standardized methods, such as the determination of individual composition, group composition, or selected physicochemical parameters, is difficult due to the numerous oxygenates and unsaturated hydrocarbons present in these products. This article focuses on exploring the possibility of testing these products using standard determination of the degree of unsaturation and on attempting to identify correlations between the obtained test results and the potential for their interchangeable use. The study involved determining the degree of unsaturation and olefin content in pyrolysis products and their distilled fractions using the following methods: determination of the bromine number using the electrometric method according to ISO 3839 and Annex A2 to ASTM D1159 standard; determination of hydrocarbon types using the fluorescent indicator adsorption method according to PN-EN 15553 standard; and determination of the olefin band using the infrared (IR) technique. The study demonstrated that determination of the bromine number using biamperometric titration, which enables assessment of the degree of unsaturation in pyrolysis products, is feasible for all tested samples. The presence of various oxygen-containing compounds and coloring components in the tested samples, as well as method limitations related to the upper boiling point of the product, did not allow for the establishment of a correlation between the bromine number and the olefin content determined using the FIA method. Therefore, this conversion cannot be regarded as a universal method for estimating olefin content in a product. A correlation was observed between the absorbance value of the olefin-specific band determined by IR and the bromine number determined for liquid samples. However, further research is required for pyrolysis oils produced from raw materials other than plastics.

Key words: degree of unsaturation, pyrolysis products, olefins, bromine number, content of hydrocarbon types, FIA.

Literatura

- Beston – Plastic pyrolysis plant. <<https://bestonmachinery.com/pl/plastic-pyrolysis-plant>> (dostęp: 15.11.2024).
- Burnus Z., Markowski J., 2022. Zastosowanie chromatografii gazowej i cieczowej w badaniach produktów ciekłych pirolizy mikrofalowej. *Nafta-Gaz*, 78(1): 64–79. DOI: 10.18668/NG.2022.01.07.
- Murillo R., Aylon E., Navarro M.V., Callen M.S., Aranda A., Mastral A.M., 2006. The application of thermal processes to valorise waste tyre. *Fuel Processing Technology*, 87(2): 143–147. DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.07.005.
- Pajda M., 2020. Badanie procesu pirolizy biomasy stałej do węglowodorów ciekłych. Praca statutowa Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, nr zlec. 0082/TP/2020. *Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.
- Quek A., Balasubramanian R., 2013. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101: 1–16. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.016.
- Van Gemm K.M., 2023. Plastic waste recycling is gaining momentum. *Science*, 381(6658): 607–608. DOI: 10.1126/science.adj2807.
- Wojtasik M., Burnus Z., Markowski J., Żak G., Lubowicz J., 2023. Piroliza metanu – wpływ wybranych parametrów na przebieg procesu. *Nafta-Gaz*, 79(7): 484–489. DOI: 10.18668/NG.2023.07.06.