

Zastosowanie metod termicznych TG/DSC do celów prospekcji naftowej

Application of TG/DSC thermal methods in petroleum prospecting

Małgorzata Labus

Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii

STRESZCZENIE: Metody termiczne pozwalają na badanie przebiegu reakcji chemicznych i przemian fazowych zachodzących w czasie ogrzewania lub chłodzenia substancji. Niektóre z nich pozwalają także wyznaczyć parametry termodynamiczne i kinetyczne reakcji. Celem niniejszego artykułu było przeglądowe zaprezentowanie podstaw metodycznych analizy termogravimetrycznej (TG/DTG) i skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), a także ich możliwości analitycznych. Przytoczone przykłady interpretacji otrzymanych krzywych w odniesieniu do próbek geologicznych, ze szczególnym uwzględnieniem skał łupkowych typu *gas shale* i skał macierzystych dla ropy naftowej, zostały wybrane z kilku publikowanych lub niepublikowanych opracowań. Badaniu poddawano sproszkowane próbki skał lub wypreparowany kerogen. Zaprezentowano przykład interpretacji składu mineralnego skały na podstawie termogramu analizy wykonanej w atmosferze utleniającej. Pokazano także, na przykładzie, porównanie analizy TG/DSC w atmosferze obojętnej z wynikami analizy Rock-Eval. Oprócz wysokiej korelacji otrzymanych wyników wykazano, że metody TG/DTG/DSC umożliwiają uzyskanie dodatkowych informacji w stosunku do podstawowej metody badawczej stosowanej w geologii naftowej, jaką jest Rock-Eval. Pozwalają one mianowicie uściślić stopień dojrzałości kerogenu, stwierdzić ewentualną wieloetapowość jego rozkładu, a ponadto obliczyć ilościowo (na podstawie krzywej TG) wielkość ubytku masy na poszczególnych etapach rozkładu. Przeprowadzenie eksperymentu TG/DSC w atmosferze utleniającej pozwala na określenie wielkości entalpii reakcji rozkładu materii organicznej zawartej w skale. Entalpia ta określona w przebadanych próbkach bardzo dobrze koreluje z parametrem TOC z analizy pirolitycznej Rock-Eval. Ostatni z zaprezentowanych przykładów odnosi się do procedury obliczania parametrów kinetyki rozkładu materii organicznej (energii aktywacji i stałej Arrheniusa), co w odniesieniu do kerogenu jest jednym z podstawowych zadań geochemii organicznej. Na podstawie przeprowadzonych analiz na próbkach oligoceńskich łupków menilitowych stwierdzono, że w tym przypadku metoda nieizotermiczna daje lepsze rezultaty.

Słowa kluczowe: termogravimetria TG/DTG, skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), materia organiczna, *gas shale*, łupki menilitowe.

ABSTRACT: Thermal methods allow to examine the course of chemical reactions and phase changes occurring during heating or cooling of substances. Some of them also allow to determine the thermodynamic and kinetic parameters of the reaction. This article presents the basic methodology of TG and DSC methods, as well as their analytical capabilities. The aim of the article was to review the methodological bases of thermogravimetric analysis (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) as well as their analytical capabilities. Examples of interpretation of curves obtained in relation to geological samples, with particular emphasis on gas shale and source rocks for crude oil, were selected from several published or unpublished studies. Powdered rock samples or separated kerogen were subjected to testing. An example of the interpretation of rock mineral composition based on a thermogram from analysis performed in an oxidizing atmosphere is presented. It also shows, for example, the comparison of TG/DSC (in an inert atmosphere) with Rock-Eval analysis results. In addition to the high correlation of the obtained results, it was shown that the TG/DTG/DSC methods allow to obtain additional information in relation to those from the basic research method used in oil geology, which is Rock-Eval. They allow to specify the degree of kerogen's maturity, to determine the possible multistage character of its degradation, and also to quantify (based on the TG curve) the amount of mass loss at individual stages of the decomposition. Conducting the TG/DSC experiment in an oxidizing atmosphere allows the determination of the enthalpy of the reaction of the combustion of organic matter contained in the rock. This enthalpy determined in the samples tested, correlates very well with the TOC parameter from the Rock-Eval pyrolytic analysis. The last of the presented examples refers to the procedure for calculating the parameters of the kinetics of organic matter pyrolysis (activation energy and Arrhenius constant), which in relation to kerogen is one of the basic tasks of organic geochemistry. Based on the analyzes carried out on samples of oligocene Menilite Shales, it was found that in this case the non-isothermal method gives better results.

Key words: thermogravimetry TG/DTG, differential scanning calorimetry (DSC), organic matter, gas shale, Menilite Shale.

Autor do korespondencji: M. Labus, e-mail: malgorzata.labus@polsl.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji 4.10.2018 r. Zatwierdzono do druku 9.01.2019 r.

Wprowadzenie

Oprócz podstawowych metod geochemicznych stosowanych w prospekcji naftowej, takich jak analiza pirolityczna Rock-Eval, chromatografia gazowa czy spektrometria mas, wykorzystywane są często również inne metody termiczne, do których należy termogravimetria (TG/DTG) i skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC).

W naukach geologicznych metody termiczne są wykorzystywane m.in. do oznaczania w skałach obecności minerałów termoreaktywnych. Metody te pozwalają również na badanie reakcji rozkładu substancji organicznej, znajdując zastosowanie w analizie węgla, łupków palnych i kerogenu skał macierzystych (Warne i Dubrawski, 1989; Ballice et al., 1995; Skala et al., 1997; Kok, 2001; Fan et al., 2015). Przeważnie stosuje się separację kerogenu ze skały, ale podejmowane są również próby analizowania skał z rozproszoną substancją organiczną (Ysupova et al., 1999; Marshall et al., 2002; Labus, 2017; Labus i Matyasik, 2018).

Przedstawione w dalszej części artykułu przykłady zostały wybrane z prowadzonych przez autorkę badań, których kompleksowe wyniki były już publikowane (np. Labus, 2017; Labus i Lempart, 2018; Labus i Matyasik, 2018) lub niepublikowane.

Techniki badawcze i materiały

Do przeprowadzenia eksperymentów opisanych w niniejszej pracy wykorzystano urządzenie STA 449 F3 Jupiter firmy Netzsch, pozwalające na jednoczesny pomiar zmiany masy w próbce (TG) i różnicy energii potrzebnej do uzyskania tej samej temperatury w próbce i naczyniu referencyjnym (DSC). W urządzeniu tym działanie kalorymetru opiera się na zasadzie *heat-flux* (kalorymetr przepływowy). Sygnał powstaje poprzez pomiar różnicy temperatur pomiędzy wzorcem i próbką. Sygnał pierwotny jest otrzymywany w μV . W metodzie DSC różnica temperatur jest konwertowana na różnicę strumieni cieplnych (mW) za pomocą odpowiedniej kalibracji. W technice tej rejestrowane są zachodzące w badanej próbce zmiany energii (ciepła) podczas programowanego ogrzewania lub oziębiania (ang. *scanning*), czy utrzymywania próbki w stałej temperaturze, łącznie z pomiarem temperatury tej próbki i czasu trwania eksperymentu. Zmiany energetyczne zachodzące w próbce odnoszone są do „obojętnego termicznie” materiału referencyjnego, określanego jako układ odniesienia (stąd nazwa metody – kalorymetria różnicowa). Wynik eksperymentu (zmiany energetyczne w funkcji czasu lub temperatury) jest zapisywany graficznie i/lub numerycznie i nazywany zwykle termogramem DSC lub „krzywą DSC”.

W badaniach zastosowano tygłe korundowe (Al_2O_3), w których umieszczano około 20 mg sproszkowanej próbki skały. Parametry pomiaru uzależnione są od celu, w jakim wykonuje się analizę. W przedstawionych poniżej eksperymentach zwykle stosowano dynamiczny przepływ gazu z prędkością 50 ml/min. Wykorzystywanym gazem roboczym było powietrze syntetyczne (atmosfera utleniająca) lub azot (atmosfera obojętna). Zastosowany gaz i pozostałe parametry pomiarów podano dla każdego z przykładów odrębnie. Przed rozpoczęciem każdego cyklu pomiarów w aparacie STA 449 F3 przeprowadzano kalibrację urządzenia, opierając się na odpowiednich zestawach kalibracyjnych (metalach wzorcowych) dla tygli Al_2O_3 .

Próbki skał, których wybrane analizy przedstawiono w niniejszym artykule, reprezentowały skały mułowcowe i łupkowe, zwykle o pewnej zawartości materii organicznej. Znalazły się wśród nich łupki menilitowe, pobrane z karpaccich odsłoneń powierzchniowych, a także paleozoiczne łupki typu *gas shale*, pochodzące z odwiertów zlokalizowanych w obrębie basenu bałtyckiego i lubelskiego. Wykorzystano również kilka próbek mułowców górnego karbonu, pochodzących z odwiertów zlokalizowanych na terenie GZW. W większości przypadków analizowano całe próbki skalne (po sproszkowaniu). W przypadku próbek pochodzących z warstw menilitowych badano również wyseparowany kerogen (próbki oznaczone: 1K–4K w tabeli 1).

Opis metody

Metoda TG/DTG

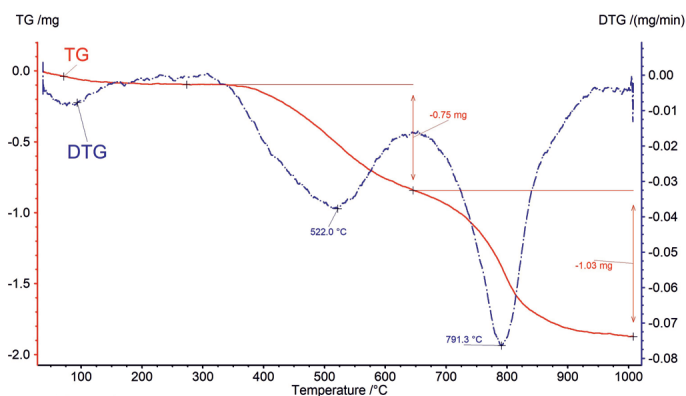
Metody analizy termicznej wykorzystywane są do badania reakcji chemicznych i przemian fazowych zachodzących w czasie ogrzewania lub chłodzenia substancji. Pomiar różnicy mas z krzywej TG daje informacje o zmianach składu próbki, stabilności termicznej substancji i parametrach kinetyki reakcji chemicznych zachodzących w próbce.

Na podstawie krzywej zmian masy (TG) można wygenerować krzywą różniczkową (DTG), która określa szybkość zmian mierzonego parametru, co ułatwia odróżnienie nakładających się na siebie efektów termicznych oraz dokładne ustalenie temperatury początku i końca każdej reakcji, wiążącej się ze zmianą masy (rys. 1).

W prospekcji naftowej wykorzystanie analizy termogravimetrycznej ma istotne znaczenie dla obliczenia udziału materii organicznej w skałach z rozproszoną substancją organiczną. Do skał takich należą skały macierzyste (np. łupki menilitowe) lub łupki typu *gas shale*.

Metoda DSC

Metoda DSC (ang. *differential scanning calorimetry*) umożliwia badanie efektów cieplnych towarzyszących procesom



Rys. 1. Krzywe TG i DTG rozkładu próbki iłowca syluru z basenu bałtyckiego (pomiar w atmosferze utleniającej). Krzywa TG pokazuje ubytek masy [mg]; krzywa DTG (z zaznaczonymi temperaturami pików) ułatwia wyznaczenie początku, końca i maksimum każdej reakcji

Fig. 1. TG and DTG curves of decomposition of Silurian claystone from Baltic Basin (experiment under oxidising atmosphere). TG curve shows mass loss [mg], DTG gives information on the beginning, maximum and the end of the reaction

zachodzącym podczas ogrzewania lub chłodzenia badanej substancji, a także efektów cieplnych zachodzących w określonym czasie w warunkach izotermicznych. Jest to metoda kalorymetryczna, polegająca na bezpośrednim pomiarze ciepła powstającego w wyniku reakcji chemicznych i różnych procesów fizycznych. Dostarcza ona wielu istotnych informacji o termodynamicznym przebiegu danego procesu. Wyznaczenie ciepła przemiany umożliwia ponadto ustalenie wartości innych wielkości termodynamicznych, takich jak np. entalpia i entropia. Moduł DSC mierzy różnicę energii potrzebnej do uzyskania tej samej temperatury w próbce i naczyniu referencyjnym. Krzywa DSC pokazuje ilość dostarczonego ciepła w funkcji czasu lub temperatury.

Na wyniki analizy DSC wpływa wiele czynników. Przed rozpoczęciem pomiarów istotną rolę odgrywa odpowiednia kalibracja aparatury, która pozwala na sprawdzenie poprawności funkcjonowania przyrządu. Wynik analizy DSC zależy także od atmosfery, w której znajduje się próbka w czasie pomiaru (np. powietrze, gaz obojętny, próżnia), oraz od tempa zmian temperatury.

Równoczesna analiza termiczna (STA)

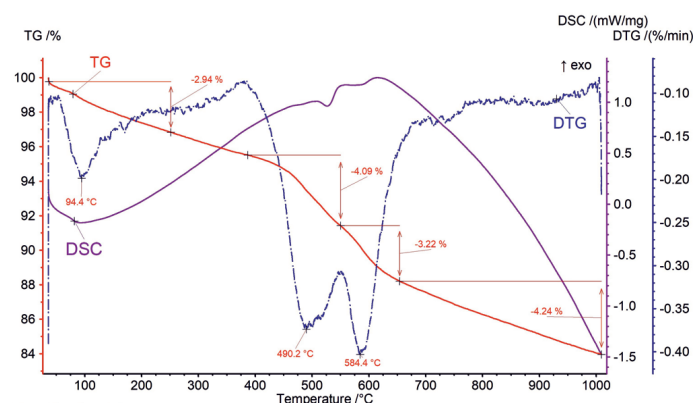
Coraz częściej stosowana równoczesna analiza termiczna (STA – *simultaneous thermal analysis*) daje możliwość uzyskania przy jednym pomiarze krzywych TG i DSC, które umieszczone są na wspólnym wykresie (rys. 2). Ułatwia to znacznie interpretację przemian zachodzących w próbce, gdyż krzywe te wzajemnie się uzupełniają. Dodatkowym ułatwieniem w interpretacji uzyskanych wyników może być zastosowanie sprzężonego z aparaturą TG/DSC analizatora wydzielanych

gazów, np. GC-MS (chromatografia gazowa ze spektrometrią mas), FTIR (spektroskopia fourierowska). W przypadku sprzężonych metod analizy termicznej i spektrometrii masy analizuje się produkty gazowe wydzielające się z próbki w trakcie jej ogrzewania dzięki technice analitycznej (MS), pozwalającej na dokładny pomiar masy atomu lub cząsteczki za pomocą spektrometru masowego. W przypadku analizy termicznej, sprzężonej z analizą Fouriera na spektrometrze FTIR, możliwa jest detekcja gazowych produktów powstających w procesie spalania lub pirolizy próbki. Do ograniczeń spektrometrii w podczerwieni należy np. fakt, że molekuły dwuatomowe (jak tlen czy wodór) nie reagują na promieniowanie podczerwone, stąd nie podlegają detekcji.

Przykłady interpretacji termogramów

Skład mineralny i charakterystyka materii organicznej

Analiza termiczna drobnoziarnistych skał zdiagnozowanych typu *gas shale* pozwala na identyfikację składników termoreaktywnych, takich jak minerały ilaste, węglany, kwarc, siarczki (np. piryt, markasyt) i materia pochodzenia organicznego. W przypadku eksperymentów prowadzonych w atmosferze utleniającej (np. syntetycznego powietrza) często rozróżnienie efektów termicznych pochodzących od materii organicznej i siarczków jest utrudnione, ze względu na nakładanie się reakcji. Dobre efekty daje wtedy dodatkowo przeprowadzony eksperyment w atmosferze obojętnej (He, Ar, N₂), prowadzący do pirolizy materii organicznej i przesunięcia piku rozkładu siarczków w wyższe temperatury (Labus, 2017).



Rys. 2. Krzywe TG, DTG i DSC rozkładu mułowca górnego kambru z basenu bałtyckiego. Pomiar w atmosferze obojętnej

Fig. 2. TG, DTG and DSC curves showing decomposition of Upper Cambrian siltstone from the Baltic Basin. Experiment under inert atmosphere

Przedstawiony na rysunku 2 termogram mułowca górnego kambru, pochodzącego z basenu bałtyckiego, jest przykładem

eksperymentu przeprowadzonego w atmosferze gazu obojętnego. Próbkę ogrzewano w przedziale temperatur 40–1030°C z prędkością 10°C/min.

Interpretacja powyższego termogramu (rys. 2) jest następująca: Pierwszy efekt ubytku masy, w przedziale 50–250°C, zaznacza się szczególnie na krzywej DTG ($T_{max} = 94^\circ\text{C}$) i jest wynikiem dehydratacji minerałów ilastych, powodującej ubytek masy próbki o prawie 3%. Jest to reakcja endotermiczna, na co wskazuje ugięcie w dół krzywej DSC. Kolejne reakcje endotermiczne mają miejsce w przedziałach: 390–550°C ($T_{max} = 490^\circ\text{C}$) i 550–650°C ($T_{max} = 585^\circ\text{C}$). Są to kolejne etapy pirolizy materii organicznej, powiązane z ubytkiem masy o odpowiednio 4,09% i 3,22%. Dalszy ubytek masy próbki (4,24%) odbywa się w sposób jednostajny, stąd brak efektu na krzywej DTG, i związany jest prawdopodobnie z powolną dehydroksylacją minerałów ilastych lub łyszczykowych.

Skala et al. (1997) w badaniach kerogenu stwierdzili obecność dwóch pików endotermicznych na krzywych DSC. Pierwszy występuje w przedziale 340–380°C dla kerogenu typu I-II, a w temperaturze nieco wyższej niż 400°C – dla kerogenu typu II. Drugi, główny efekt endotermiczny, występuje w temperaturze powyżej 450°C. W przypadku badanej próbki (rys. 2) ze względu na to, że badaniu poddano całą skałę, a nie wypreparowany kerogen, efekty endotermiczne na krzywej DSC i efekty ubytku masy na krzywej DTG są odpowiednio przesunięte w stronę wyższych temperatur; świadczą jednak wyraźnie o obecności w skale kerogenu II typu. W przypadku pozostałych badanych przez autorkę próbek skał typu *gas shale* maksimum reakcji pirolizy przypada w przedziale od 450°C do 584°C, w zależności od stopnia dojrzałości materii organicznej. Wzrost temperatury maksymalnej efektu pirolizy wskazuje na termiczną dojrzałość kerogenu w próbce (Schmidt i Heide, 2001).

W celu porównania wyników badań metodami TG/DSC z analizą pirolityczną Rock-Eval możliwe jest wykorzystanie w analizie termicznej odpowiedniego programu temperaturowego, zbliżonego do reżimu ogrzewania w analizie Rock-Eval. W przeprowadzonych badaniach zastosowano program temperaturowy podzielony na 5 etapów, w następujący sposób:

- 1) grzanie od 40°C do 300°C (10°C/min, gaz roboczy N₂);
- 2) odcinek izotermiczny w temperaturze 300°C (20 min, gaz roboczy N₂);

- 3) grzanie od 300°C do 650°C (10°C/min, gaz roboczy N₂);
- 4) etap izotermiczny w temp. 650°C (20 min, gaz roboczy N₂);
- 5) ogrzewanie do 1050°C (10°C/min, gaz roboczy O₂/N₂).

Wydzielenie dynamicznych interwałów ogrzewania pozwala na wyznaczenie w łatwy sposób ubytku masy w próbce w kolejnych przedziałach temperatur. Marshall et al. (2002) wskazują na możliwość porównania wyników pirolizy Rock-Eval (w tym S_1 i S_2) z danymi uzyskanymi z analizy termogravimetrycznej, przy czym przyjmują oni przedział dla S_2 od 300°C do 500°C. Stwierdzają oni znaczną korelację pomiędzy wartościami S_2 otrzymanymi metodą pirolityczną i termogravimetryczną, a także wysoki współczynnik korelacji pomiędzy S_2 z analizy TG i węgla alifatycznego w próbkach.

W badaniach przeprowadzonych przez Labus i Matyasik (2018) dla całych próbek skał (nie wypreparowanego kerogenu) dolnego paleozoiku i karpaccich łupków menilitowych porównano ubytek masy (na krzywej TG) w przedziale 300°C do 650°C z wielkością S_2 z Rock-Eval. Korelacja tych wartości jest znacznie słabsza ($R^2 = 0,68$) niż w pracy Marshalla et al. (2002) ze względu na wpływ reakcji rozkładu siarczków, minerałów ilastych i wstępne stadium rozkładu węglanów w próbkach. Kolejne badania (Labus et al., 2018) przeprowadzono dodatkowo na próbkach wyreparowanego kerogenu, dzięki czemu uzyskano wysoką korelację wymienionych wyżej parametrów ($R^2 = 0,97$). Wyniki tych badań dla czterech próbek wyreparowanego kerogenu z łupków menilitowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki analizy kerogenu wyreparowanego z łupków menilitowych – porównanie parametrów z analizy Rock-Eval z ubytkiem masy w poszczególnych przedziałach temperaturowych z analizy TG/DTG (Labus et al., 2018)

Table 1. Analysis results for kerogen separated from Menilite Shales – the comparison of Rock-Eval parameters to mass loss in given temperature intervals from TG/DTG analysis (Labus et al., 2018)

Próbka	Parametry z analizy Rock-Eval			Parametry z analizy TG/DTG		
	S_2	RC	T_{max}	Piroliza 300÷650°C	Spalanie 650÷1050°C	Zakończenie procesu spalania
				ubytek masy		temp.
[mg/g skały]	[%]	[°C]	[%]		[°C]	
1K	92,10	47,75	445	21,60	59,80	960
2K	261,76	31,56	401	41,80	40,20	870
3K	307,25	30,52	410	41,50	40,80	878
4K	335,00	30,42	419	46,61	39,37	835

Wyniki, jak już wspomniano, dobrze ze sobą korelują; na podstawie tabeli 1 widać jednak, że ubytek masy w przedziale 300–650°C jest wyższy w przypadku analizy TG niż w procesie pirolizy w Rock-Eval (S_2 w mg/g skały, tj. 92,10, odpowiada 9,21%), gdyż Rock-Eval daje informację o ilości uwolnionych z próbki węglowodorów HC podczas krakingu. W sygnale TG mogą pojawiać się natomiast również ubytki

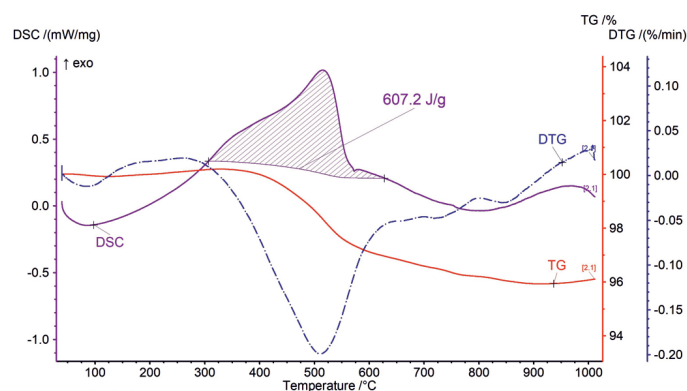
masy pochodzące np. z rozkładu siarczków w próbce lub innych składników skały.

W przypadku stosowania metod termicznych w prospekcji naftowej istotne jest, że analiza termiczna TG/DTG/DSC daje, w stosunku do metody Rock-Eval, dodatkową informację, uściślającą stopień dojrzałości kerogenu. Interpretacja krzywych TG/DTG umożliwia ponadto określenie dwóch (lub więcej) wartości temp. T_{max} , ze względu na wieloetapowość procesu pirolizy, co uzupełnia informacje odnoszące się do typu kerogenu uzyskane metodą pirolityczną (Labus i Matyasik, 2018).

Entalpia reakcji

W przypadku eksperymentów prowadzonych w atmosferze utleniającej interpretacja krzywych DSC daje możliwość ilościowego określenia wartości entalpii reakcji spalania materii organicznej – jako pola powierzchni pod odpowiednimi pikami reakcji egzotermicznych (rys. 3). Analizy takie przeprowadzono dla zbioru próbek skał paleozoicznych (Labus i Lempart, 2018) w następujących warunkach: ogrzewanie w przedziale 40–1050°C z prędkością 10°C/min, gaz roboczy O₂/N₂ o przepływie 50 ml/min.

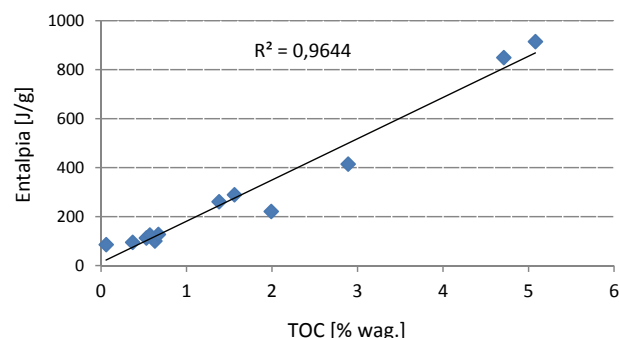
Uzyskane wartości entalpii zawierają się w przedziale 50–970 J/g. Zostały one porównane z zawartością TOC w próbce (z analizy Rock-Eval) i otrzymano ich wysoką korelację (rys. 4). Oznacza to, że analiza termiczna (TG/DSC) może być z powodzeniem wykorzystywana do oceny zawartości materii organicznej w skałach osadowych, takich jak łupki typu *gas shale*, czy w skałach macierzystych. Warunkiem otrzymania wiarygodnych wyników jest jednak wystarczająca ilość materii organicznej. Na podstawie przeprowadzonych badań (Labus i Lempart, 2018) można stwierdzić, że właściwa interpretacja krzywych DSC jest możliwa w przypadku, gdy ubytek



Rys. 3. Entalpia spalania materii organicznej wyznaczona z krzywej DSC dla próbki mułowca górnego karbonu (GZW) – pomiar w atmosferze utleniającej

Fig. 3. Enthalpy of organic matter combustion calculated from the DSC curve for Upper Carboniferous mudstone from the Upper Silesian Coal Basin. Experiment under oxidising atmosphere

masy w wyniku reakcji spalania, w przedziale 450÷550°C, wynosi co najmniej 2%.

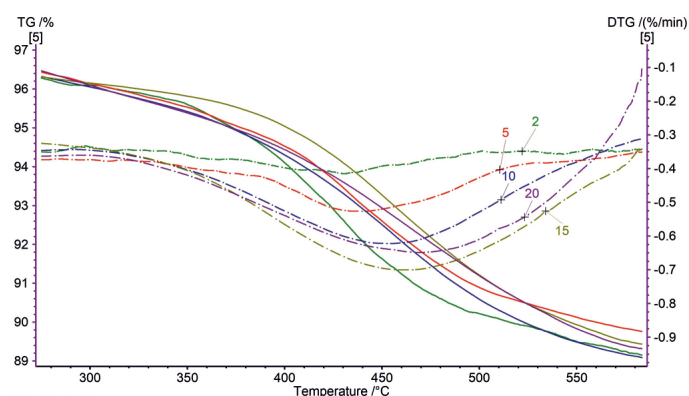


Rys. 4. Korelacja entalpii reakcji spalania materii organicznej z parametrem TOC w próbkach skał syluru z basenu bałtyckiego i basenu lubelskiego oraz skał górnego karbonu z GZW (Labus i Lempart, 2018)

Fig. 4. Correlation of enthalpy of organic matter combustion with total organic content (TOC) for rocks samples: Silurian – Baltic Basin and Lublin Basin, and Carboniferous – Upper Silesian Coal Basin (Labus & Lempart, 2018)

Kinetyka reakcji

Określenie wiarygodnych parametrów kinetycznych kerogenu (energii aktywacji – E_a oraz stałej Arrheniusa – A_0) jest jednym z podstawowych zadań geochemii organicznej. Parametry te charakteryzują strukturę materii organicznej oraz są podstawą do wnioskowania nt. procesów synsedymacyjnych i postdiagenetycznych, jakim była ona poddawana (Kosakowski et al., 2009).



Rys. 5. Krzywe TG i DTG dla różnego tempa ogrzewania próbki skały łupkowej. TG – linie ciągłe, DTG – linie przerywane, 2, 5, 10, 15 i 20 – prędkość grzania (°C/min)

Fig. 5. TG and DTG curves obtained for different heating rates of shale sample. TG – solid lines, DTG – dashed lines; 2, 5, 10, 15 and 20 – heating rate (°C/min)

Dzięki ilościowej interpretacji krzywych TG możliwe jest wyznaczenie parametrów kinetycznych reakcji. Wykorzystuje się tu możliwość dokładnego określenia zmiany masy i jej szybkości w poszczególnych temperaturach. Stosuje się dwie

metody wyznaczania kinetyki reakcji: izotermiczną i nieizotermiczną. Metody te wymagają skomplikowanych przeliczeń matematycznych, istnieje jednak specjalistyczne oprogramowanie wspomagające te obliczenia (np. Kinetics2000, Kinetics Neo firmy Netzsch itd.).

Na podstawie przeprowadzonych analiz na próbkach łupków menilitowych stwierdzono, że metoda nieizotermiczna daje lepsze rezultaty. W metodzie tej zastosowano następujące parametry eksperymentów: ogrzewanie w przedziale 40–600°C z prędkością 2, 5, 10, 15 i 20°C/min, gaz roboczy N₂ o przepływie 50 ml/min.

Rysunek 5 przedstawia zestaw krzywych TG i DTG, pozwalających na określenie kinetyki reakcji pirolizy metodą nieizotermiczną. Badana próbka ma złożony skład mineralny, dlatego też oprócz pirolizy materii organicznej mogą zachodzić inne reakcje. Aby ograniczyć wpływ tych reakcji, do obliczeń wzięto pod uwagę proces zachodzący w przedziale temperatur od 250°C do 600°C – jednak i w tym przypadku obliczoną energię aktywacji należy traktować jako wartość wypadkową.

Dla przebadanego zestawu próbek oligoceńskich łupków menilitowych na podstawie równania Arrheniusa obliczono średnią energię aktywacji, uśrednioną z wartości otrzymanych dla poszczególnych prędkości ogrzewania. Wahały się one w przedziale 41,46–53,11 kJ/mol (średnia 45,92 kJ/mol). Wartości energii aktywacji i współczynnika przedwykładniczego (Arrheniusa) rosną wraz ze wzrostem prędkości ogrzewania próbek.

Otrzymane dane mogą posłużyć do modelowania basenów naftowych i interpretacji procesów transformacji materii organicznej, odpowiedzialnych za wytworzenie odpowiednich faz węglowodorowych (Lewan et al., 2006; Matyasik i Słoczyński, 2012).

Podsumowanie

Metody termiczne, w tym termogravimetria (TG/DTG) i skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), mają znaczny potencjał analityczny, w odniesieniu zarówno do próbek nieorganicznych, jak i zawierających materię organiczną. Dostarczają one informacji o składzie mineralnym skały (możliwa jest detekcja składników termoreaktywnych) i obecnej w skale materii organicznej (w tym stopnia jej dojrzałości, entalpii i kinetyki reakcji rozkładu). Metoda ta jest wykorzystywana m.in. do rozpoznania materii organicznej w łupkach ropnych i oznaczania typu kerogenu w skałach macierzystych. Zastosowanie różnych gazów roboczych i dopasowanych do potrzeb programów temperaturowych daje szerokie spektrum możliwości zastosowania ww. metod.

Analiza TG/DSC pozwala na identyfikację składu mineralnego skał z pewnym ograniczeniem, tj. w odniesieniu jedynie do minerałów termoreaktywnych, jak np. minerały ilaste, węglany, kwarc, siarczki – np. piryt, markasyt. Jednakże ogromną zaletą tych metod jest możliwość wykrycia i scharakteryzowania materii organicznej zawartej w skałach. Metody TG/DTG/DSC stanowią uzupełnienie podstawowej metody badawczej stosowanej w geologii naftowej, jaką jest Rock-Eval. Pozwalają one mianowicie uściślić stopień dojrzałości kerogenu, stwierdzić ewentualną wieloetapowość jego rozkładu, a ponadto obliczyć ilościowo (na podstawie krzywej TG) wielkość ubytku masy na poszczególnych etapach rozkładu.

Zastosowanie odpowiednich programów temperaturowych analizy TG/DSC pozwala na porównanie wyników eksperymentów z wynikami pirolizy Rock-Eval. W przedstawionych w artykule przykładach pokazano wysoki wskaźnik korelacji parametru S₂ i ubytku masy (z analizy TG) w przedziale 300°C do 650°C uzyskany dla skał drobnziarnistych dolnego paleozoiku i łupków menilitowych. Jeszcze lepszą korelację zaobserwowano w przypadku analiz wypreparowanego kerogenu ze skał macierzystych (łupków menilitowych).

Kolejny przykład zastosowania analizy termicznej w badaniach skał zawierających materię organiczną to możliwość określenia wielkości entalpii reakcji rozkładu materii organicznej na podstawie analizy krzywych DSC. Entalpia spalania substancji organicznej w próbkach bardzo dobrze koreluje z parametrem TOC z analizy pirolitycznej Rock-Eval, co zostało pokazane na przykładzie zestawu danych dla zbioru próbek skał paleozoicznych.

Przeprowadzenie szeregu eksperymentów termogravimetrycznych (TG) o określonych parametrach pozwala na obliczenie kinetyki rozkładu materii organicznej (energii aktywacji i stałej Arrheniusa), co w odniesieniu do kerogenu jest jednym z podstawowych zadań geochemii organicznej. Dodatkowe możliwości analityczne opisanych metod termicznych wynikają z możliwości zastosowania, odpowiednio dopasowanych do potrzeb, programów temperaturowych i różnych gazów roboczych, co pozwala na przeprowadzenie eksperymentów w atmosferze utleniającej, obojętnej bądź redukcyjnej.

Artykuł został opracowany na podstawie referatu wygłoszonego na Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej GEOPETROL 2018 pt. *Rozwój technik poszukiwania i eksploatacji złóż węglowodorów*. Zakopane-Kościelisko, 17–20.09.2018 r.

Literatura

- Ballice L., Yüksel M., Saglam M., Schulz H., Hanoglu C., 1995. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the thermogravimetrically derived pyrolysis kinetic of oil shales. *Fuel*, 74: 1618–1623.
- Fan C., Yan J., Huang Y., Han X., Jiang X., 2015. XRD and TG-FTIR

- study of the effect of mineral matrix on the pyrolysis and combustion of organic matter in shale char. *Fuel*, 139: 502–510.
- Kok M.V., 2001. Thermal investigation of Seyitomer oil shale. *Thermochimica Acta*, 369: 149–155.
- Kosakowski P., Więclaw D., Kotarba M.J., 2009. Charakterystyka macierzystości wybranych utworów fliszowych w przygranicznej strefie polskich Karpat Zewnętrznych. *Geologia*, 35: 155–190.
- Labus M., 2017. Thermal methods implementation in analysis of fine-grained rocks containing organic matter. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 129: 965–973.
- Labus M., Kierat M., Matyasik I., Spunda K., Kanis M., Janiga M., Bieleń W., 2018. Charakterystyka generacyjna warstw menilitowych w oparciu o zintegrowane wyniki analiz termicznych. Kraków: Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy. Materiały konferencyjne Geopetrol 2018.
- Labus M., Lempart M., 2018. Studies of Polish Paleozoic shale rocks using FTIR and TG/DSC methods. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 161: 311–318.
- Labus M., Matyasik I., 2018. Application of different thermal analysis techniques for the evaluation of petroleum source rocks. *J. Therm. Anal. Calorim.*, DOI: 10.1007/s10973-018-7752-3.
- Lewan M.D., Kotarba M.J., Curtis J.B., Więclaw D., Kosakowski P., 2006. Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and -IIS kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 3351–3368.
- Marshall C.P., Kannangara G.S.K., Wilson M.A., Guerbois J.P., Hartung-Kagi B., Hart G., 2002. Potential of thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry for the evaluation of kerogen in source rocks. *Chemical Geology*, 184: 185–194.
- Matyasik I., Słoczyński T., 2012. Obliczanie rozkładu energii aktywacji kerogenu w modelowaniu systemów naftowych niekonwencjonalnych złóż węglowodorów. Kraków: Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy. Materiały konferencyjne Geopetrol 2012.
- Schmidt C.M., Heide K., 2001. Thermal analysis of hydrocarbons in Paleozoic black shales. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 64: 1297–1302.
- Skala D., Korica S., Vitorović D., Neumann H.J., 1997. Determination of kerogen type using DSC and TG analysis. *J. Therm. Anal.*, 49: 745–753.
- Warne S.St.J., Dubrawski J.V., 1989. Applications of DTA and DSC to coal and oil shale evaluation. *J. Therm. Anal.*, 35: 219–242.
- Yusupova T.N., Petrova L.M., Mukhametshin R.Z., Romanov G.V., Foss T.R., Ganeeva Yu.M., 1999. Distribution and composition of organic matter in oil- and bitumen-containing rocks in deposits of different ages. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 55: 99–107.



Dr hab. inż. Małgorzata LABUS, prof. PŚ
Wydział Górnictwa i Geologii
Politechnika Śląska
ul. Akademicka 2
44-100 Gliwice
E-mail: malgorzata.labus@polsl.pl

OFERTA

ZAKŁAD INŻYNIERII NAFTOWEJ

Zakres działania:

- analiza przyczyn oraz badania stopnia uszkodzenia skał zbiornikowych w strefie przyotworowej;
- ocena głębokości infiltracji fazy ciekłej do skał zbiornikowych;
- ocena wpływu roztworów soli i cieczy wiertniczych na skały ilaste strefy przyotworowej;
- pomiary parametrów reologicznych cieczy i niektórych ciał stałych w zakresie temperatur od –40 do 200°C oraz ciśnień do 150 bar;
- badania oraz dobór cieczy roboczych i solanek do prac związanych z opróbowaniem i rekonstrukcją odwiertów;
- ocena stateczności ścian otworów wiertniczych;
- określanie zdolności produkcyjnej odwiertów;
- symulacja eksploatacji kawernowych podziemnych magazynów gazu w wysadach solnych z uwzględnieniem konwergencji komór;
- zastosowanie technologii mikrobiologicznych do stymulacji odwiertów oraz usuwania osadów parafinowych w odwiertach i instalacjach napowierzchniowych;
- projektowanie zabiegów mikrobiologicznej intensyfikacji wydobywania ropy (MEOR);
- projektowanie zabiegów odcinania dopływu wód złożowych do odwiertów;
- określanie nieredukowalnego nasycenia próbek skały wodą złożową;
- testy zawadniania z użyciem wody, solanki lub CO₂;
- fotograficzne dokumentowanie rdzeni wiertniczych;
- określanie właściwości mechanicznych oraz sejsmoakustycznych skał w próbach okruszowych;
- analiza zjawisk migracji i ekshalacji gazu ziemnego oraz występowania ciśnień w przestrzeniach międzyrurowych;
- modelowanie obiektów złożowych i opracowywanie specjalistycznego oprogramowania z zakresu inżynierii naftowej.



Kierownik: mgr inż. Paweł Budak
Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
Telefon: 12 61 77 665
Faks: 12 430 38 85
E-mail: pawel.budak@inig.pl

