

Kazimierz Twardowski*, Jacek Traple*

CHARAKTERYSTYKA ILOŚCIOWA POROWATOŚCI OŚRODKÓW GRUNTOWO-SKALNYCH A ZJAWISKA MOLEKULARNO-POWIERZCHNIOWE**

1. WSTĘP

W odniesieniu do badań właściwości fizycznych różnego rodzaju utworów geologicznych obserwuje się już od dłuższego czasu naturalną i dość oczywistą tendencję do integracji wąskich specjalności i łączenia ich w szersze dziedziny – dyscypliny naukowe, np. fizyka/mechanika gruntów, skał i górotworu łączone są w fizykę górotworu (np. [8]), bądź fizykę/mechanikę skał i gruntów (np. [5, 6]). W ślad za tym bardzo często w niektórych dyscyplinach, np. w inżynierii i ochronie środowiska, przyjęło się określenie ośrodka gruntowo-skalnego, rozumianego jako fragment górotworu w naturalnych warunkach jego zalegania, niezależnie od głębokości. Przy tym przez grunty rozumie się zwykle ośrodki rozdrobnione luźne lub spójne płytko zalegające, natomiast przez skały – ośrodki zwarte występujące najczęściej na większych głębokościach.

2. CHARAKTERYSTYKA GEOMETRYCZNA PORÓW

Ogólnie wiadomo, że właściwości fizyczne, w szczególności zbiornikowo-filtracyjne skał i gruntów determinowane są szeregiem czynników, w tym kształtem i rozmiarami porów, stopniem łączności i ich przestrzennym rozmieszczeniem, wzajemną relacją porów o różnych rozmiarach, a więc strukturą przestrzeni porowej. Generalnie ma ona istotny wpływ na wszystkie charakterystyki fizyczne poszczególnych warstw z reguły niejednorodnego i anizotropowego górotworu.

Pory w ośrodkach gruntowo-skalnych mogą mieć bardzo różne rozmiary, od kilku nanometrów ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) do kilku, a nawet kilkunastu centymetrów. Ośrodki różnią

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań własnych Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH

się statystycznym rozkładem rozmiarów występujących w nich porów, a tym samym i średnim ich rozmiarem. Średni rozmiar porów w ośrodku jest ważnym wskaźnikiem ilościowym, gdyż określa w dużym stopniu jego przepuszczalność dla płynów, jak również wiele innych właściwości. Do charakterystyki rozmiarów porów w ośrodkach porowatych wprowadzono pewne umowne klasyfikacje, które w zasadzie opierają się na rodzaju ruchu cieczy lub gazów możliwym w porach o danych rozmiarach.

W inżynierii materiałowej i chemii, a także w fizyce złóż węgla stosuje się najczęściej klasyfikację zgodną z normami przyjętymi przez IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), która w zależności od granicznych wartości średnic porów wyróżnia, np. [14]:

- makropory > 50 nm,
- mezopory, zwane również porami przejściowymi, $2 \div 50$ nm,
- mikropory ≤ 2 nm.

Udział mezoporów w powierzchni właściwej i objętości porów ośrodków porowatych jest na ogół niewielki w porównaniu z udziałem makroporów w objętości i mikroporów w powierzchni.

Najczęściej wykorzystywana w geologii naftowej, fizyce górotworu, a także w hydrogeologii, klasyfikacja porów wg ich rozmiarów, ze względu na możliwość przemieszczania się w nich wody, wyróżnia [np. 7,12] pory:

- nadkapilarne (nazywane czasem zwykłymi) – o rozmiarach powyżej $0,5$ mm,
- kapilarne – o rozmiarach od $0,5$ mm do $0,2$ μ m,
- subkapilarne (lub podkapilarne) – o rozmiarach poniżej $0,2$ μ m.

W porach nadkapilarnych przepływ wody odbywa się pod wpływem siły ciężkości zgodnie z prawami klasycznej hydromechaniki. W porach kapilarnych woda porusza się pod wpływem sił kapilarnych pokonujących ewentualnie siłę ciężkości. Na powierzchni rozdziału fazy stałej i ciekłej, tzn. na ściankach porów, na cząsteczki cieczy działają powierzchniowe siły molekularne. Przepływ cieczy w porach kapilarnych możliwy jest tylko wtedy, gdy siła ciężkości lub siła naporu znacznie przewyższa siły powierzchniowe. Subkapilarne pory mają rozmiar mniejszy od $0,2$ μ m. Nie jest w nich więc możliwy przepływ wody, która występuje w tych porach w formie wody fizycznie związanej z powierzchnią fazy stałej. W wodonośnych ośrodkach gruntowo-skalnych mających wyłącznie pory subkapilarne przemieszczanie się cząsteczek płynów (jonów) możliwe jest jedynie drogą dyfuzji.

Z punktu widzenia łączności między porami i otoczeniem wyróżnia się:

- pory otwarte (odkryte) – połączone ze sobą i tworzące tzw. porowatość otwartą (odkrytą);
- pory zamknięte (zakryte) – izolowane, nie łączące się ze sobą i tworzące tzw. porowatość zamkniętą (zakrytą).

Pory otwarte dzieli się na przelotowe i nieprzelotowe (ślepe), przy czym te ostatnie zajmują na ogół $25 \div 60\%$ całkowitej przestrzeni porów [5].

Przepływ cieczy i gazów jest możliwy tylko w porach otwartych. Objętość porów otwartych nazywa się często objętością efektywną lub aktywną, jako że tylko ta część porów bierze udział w procesach nasycania lub ekstrakcji, przy czym pory nieprzelotowe (ślepe)

biorą udział tylko w procesach nieustalonych. Stanowią źródło masy (dodatnie lub ujemne) dla procesów zachodzących w porach przelotowych.

Jeśli powierzchnie ścian porów wywierają istotny wpływ na hydrodynamikę płynu znajdującego się w ich wnętrzu, to taki materiał porowaty ma właściwości kapilarne, a pory są kapilarami. W praktyce przyjęto, że ciało jest kapilarno-porowate, a pory są kapilarami, jeśli kapilarny potencjał μ_k jest znacznie większy od potencjału grawitacyjnego μ_g . Jeśli potencjał kapilarny jest mniejszy od potencjału grawitacyjnego lub mu równy, to ciało porowate nie jest kapilarne. Przy tym można uznać, że potencjał kapilarny wyraża ciśnienie kapilarne p_k , zaś potencjał grawitacyjny – ciśnienie hydrostatyczne p_h odniesione do gęstości cieczy ρ_c w porach – odpowiednio [5]:

$$\mu_k = p_k/\rho_c \text{ i } \mu_g = p_h/\rho_c \quad (1)$$

Biorąc to pod uwagę, porowate ośrodki gruntowo-skalne można uznać za ciała kapilarno-porowate. W ogólnym przypadku, w nawiązaniu do ich opisu i modelowania, należy je traktować jako ośrodki wielofazowe i wieloskładnikowe.

W odniesieniu do klasycznych skał zbiornikowych ropo-gazonośnych jest to oczywiste (np. [3, 4, 10]), natomiast w przypadku gruntów dotyczy to przede wszystkim ich strefy aeracji (napowietrzania), gdzie mogą znajdować się poza wodą zwilżającą fazę stałą, także inne płyny niezwilżające szkieletu gruntowego, w tym gazy (np. powietrze gruntowe) lub/i ciecze (np. pochodzące ze skażeń ciecze ropopochodne).

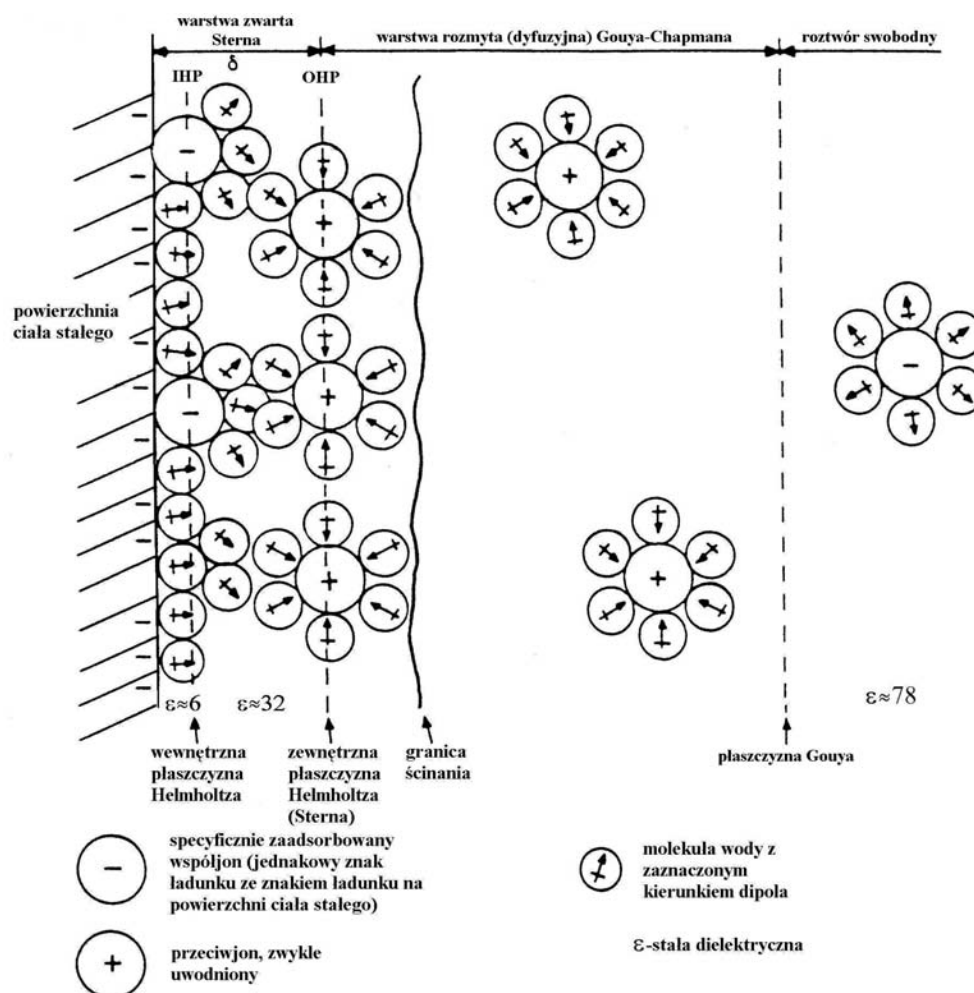
Z uwagi na złożoną i nieuporządkowaną strukturę ośrodka porowatego opis procesów fizycznych w nim zachodzących jest zagadnieniem trudnym. Aby taki opis uprościć, można wykorzystać możliwość zastąpienia ośrodka porowatego makroskopowo **ekwiwalentnym ośrodkiem ciągłym**. Taką możliwość zapewniają metody **teorii homogenizacji** (uśrednienia przestrzennego), wykorzystywane w praktycznym rozwiązywaniu zagadnień technicznych (np. [13]). Metody te pozwalają na przejście drogą teoretyczną od lokalnego opisu ośrodka porowatego w **skali mikroskopowej** do jego opisu w **skali mezoskopowej**. Konieczność takiego przejścia jest konsekwencją faktu, iż skala mikroskopowa, z powodzeniem wykorzystywana przy opisie ośrodków jednofazowych (ciągłych) jest za mała i zbyt szczegółowa, aby być użyteczną w przypadku ośrodków wielofazowych.

Cechą charakterystyczną metod homogenizacji jest to, iż mezoskopowe właściwości ośrodka porowatego określane są przy pomocy **wielkości średnich**.

3. PODWÓJNA WARSTWA ELEKTRYCZNA (PWE) W WODONOŚNYCH OŚRODKACH GRUNTOWO-SKALNYCH

Na granicy faz ciało stałe – ciecz mogą gromadzić się ładunki elektryczne, w wyniku: przejścia pewnych jonów z powierzchni ciała stałego do roztworu, adsorpcji wymiennej jonów z powierzchni ciała stałego z jonami roztworu, adsorpcji jonów potencjałotwórczych, orientacji dipoli czy dysocjacji grup powierzchniowych ciała stałego. Wskutek istnienia tego nadmiarowego ładunku powstaje na powierzchni międzyfazowej podwójna warstwa elektryczna (PWE), np. [3, 8].

Złożoną budowę warstwy podwójnej uwzględnia teoria Sterna, która łączy pojęcia warstwy zwartej Helmholtza i warstwy rozmytej Gouya–Chapmana (rys. 1).



Rys. 1. Schemat podwójnej warstwy elektrycznej tworzącej się na powierzchni międzyfazowej ciało stałe – ciecz [1]

Teoria warstwy rozmytej Gouya–Chapmana opiera się na równaniach Poissona i rozkładzie Maxwella–Boltzmannna, ujmujących ilościowe zależności przestrzennego rozkładu potencjału elektrycznego i stężenia jonów w podwójnej warstwie elektrycznej. Przyjmuje się, że wszystkie parametry podwójnej warstwy są funkcjami odległości od powierzchni.

Grubość podwójnej warstwy elektrycznej l jest funkcją wartościowości przeciwjonów z_j , stężenia elektrolitu, stałej dielektrycznej i temperatury.

W warunkach temperatury pokojowej i molarnego stężenia elektrolitu c można te zależności opisać następującym równaniem [9]

$$l \sim \frac{1}{3 \cdot 10^7 z_j \sqrt{c}} \quad (2)$$

Z równania tego wynika, że grubość warstwy podwójnej maleje wraz ze wzrostem wartościowości i stężenia jonów w roztworze.

Warstwę Sterna można uważać za nieruchomą (czy prawie nieruchomą) w kierunku normalnym do powierzchni, ponieważ w przypadku silnych oddziaływań adsorpcyjnych czas przebywania jonu w warstwie jest stosunkowo długi. Ponadto istnieje zagadnienie ruchliwości w kierunku równoległym do powierzchni międzyfazowej, tzn. wytrzymałość warstwy Sterna na ścinanie. Wydaje się prawdopodobne, że jony i otaczający je ośrodek stanowią dość sztywną całość i że warstwa Sterna jest nieruchoma również w sensie odporności na działanie sił ścinających (stycznych). Ponieważ cecha ta dotyczy ośrodka jako całości, a więc jest przede wszystkim właściwością roztworu i nie ma żadnego powodu, aby płaszczyzna graniczna nieruchomej warstwy roztworu – płaszczyzna poślizgu, miała pokrywać się dokładnie z warstwą Sterna. Można ją równie dobrze umieścić dalej w głąb roztworu w odległości rosnącej wraz z siłami ścinającymi (rys. 1). Potencjał elektryczny w płaszczyźnie granicznej – poślizgu, nieruchomej warstwy roztworu jest nazywany potencjałem elektrokinetycznym lub potencjałem dzeta ζ i może być traktowany jako spadek potencjału w warstwie dyfuzyjnej. Odgrywa on zasadniczą rolę w zjawiskach elektrokinetycznych takich, jak: elektroforeza, elektroosmoza, potencjał przepływu i potencjał sedymentacji (np. [8]).

Z punktu widzenia przepuszczalności ośrodka porowatego największe znaczenie ma położenie powierzchni ścinania, która oddziela ciecz hydrodynamicznie nieruchomą (niezszerpywalną) od cieczy swobodnej (zszerpywalnej). Istnienie warstwy wody fizycznie związanej na ściankach kanałów porowych znacznie zmniejsza powierzchnię filtracji.

4. WODA FIZYCZNIE ZWIĄZANA I WODA KAPILARNA W OŚRODKACH GRUNTOWO-SKALNYCH

Woda może występować w ośrodkach gruntowo-skalnych w różnej postaci (np. [3, 8]), m.in. jako woda fizycznie związana (silnie lub słabo) oraz woda kapilarna.

Woda fizycznie związana znajduje się we współdziałaniu z powierzchnią fazy stałej ośrodka i różni się właściwościami od wody wolnej.

Większość współczesnych badaczy biorąc przede wszystkim pod uwagę energetyczne różnice w wiązaniu wody z cząstkami mineralnymi, dzieli wodę fizycznie związaną na dwa typy:

- 1) wodę silnie związaną,
- 2) wodę słabo związaną.

Woda silnie związana odpowiada w pewnej mierze wodzie adsorpcyjnej warstwy zwartej, słabo związana – wodzie warstwy dyfuzyjnej w podwójnej warstwie elektrycznej (PWE). Maksymalna ilość silnie związanej wody w gruncie odpowiada mniej więcej wielkości maksymalnej higroskopijności, tzn. tej wilgotności, którą grunt przyjmuje przez

adsorpcję cząsteczek pary wodnej na ziarnach mineralnych przy względnej prężności pary wodnej równej 100%. Stwarza to podstawę uznania za synonimy określenia: woda silnie związana, higroskopowa i adsorpcyjna.

Właściwości wody silnie związanej fizycznie są podobne do właściwości ciała stałego, którego struktura różni się jednak od struktury lodu. Często traktowana jest wręcz jako dodatkowy stan skupienia. Z badań wynika, że siła wiążąca osiąga wartości rzędu 2500 MPa, a gęstość wody równa jest $1,2\div 2,4 \text{ g/cm}^3$; średnio ok. $1,7 \text{ g/cm}^3$. Woda silnie związana ma ponadto znaczną lepkość, sprężystość i wytrzymałość na ścinanie.

Woda słabo związana fizycznie znajduje się na powierzchni ziaren mineralnych na zewnątrz wody silnie związanej. Cząsteczki wody słabo związanej utrzymywane są na powierzchni szkieletu dość słabymi siłami van der Waalsa i siłami pola zorientowanych cząsteczek wody w warstwie adsorpcyjnej (warstwie dyfuzyjnej PWE). Warstwa wody słabo związanej ma grubość rzędu od kilkudziesięciu do kilkuset średnic cząsteczek wody (średnica cząsteczki wody $\approx 0,138 \text{ nm}$).

Słabo związana woda charakteryzuje się podwyższoną lepkością i może powoli przemieszczać się pod działaniem znacznych sił mechanicznych.

Wodę kapilarną (włoskowatą) zalicza się zwykle, obok wody grawitacyjnej, do wody wolnej (np. [8]). **Woda kapilarna** wypełnia małe pory o rozmiarach od 10^{-7} do 10^{-4} m lub ostre, wąskie zagłębienia większych porów. W porach takich, w wyniku ciśnienia kapilarnego, występującego dzięki działaniu sił molekularnych na granicach faz, odbywać się może samoczynny ruch wody. Na przykład przy zmniejszaniu się ilości wody kapilarnej w wyniku wysychania jednej części ośrodka, może nastąpić uzupełnienie tej wody dzięki jej podciąganiu z pozostałej części.

5. RODZAJE POROWATOŚCI

W hydrogeologii [12] i geotechnice [11] porowatość gruntu/skały określa się ilościowo za pomocą współczynnika porowatości, zwanego potocznie **porowatością** n .

Porowatość ośrodka n jest to stosunek objętości porów w danej próbce ośrodka V_p do jej całkowitej objętości (szkieletu i porów) V

$$n = \frac{V_p}{V} \quad (3)$$

Jak słusznie zauważa M. Rogoż w swojej pracy [7], terminologia dotycząca porowatości ośrodków gruntowo-skalnych nie jest do końca uporządkowana. Odnosi się to szczególnie do hydrogeologii, w której głównym obiektem badań były dwufazowe ośrodki porowate – grunty i skały w pełni nasycone wodą.

Z punktu widzenia łączności między porami i przepływu płynów w ośrodku wyróżnić można następujące rodzaje (typy) porowatości:

- całkowitą (ogólną lub pełną);
- otwartą (odkrytą lub nasycenia);
- efektywną (czynną statyczną lub efektywną statyczną);
- dynamiczną (czynną dynamiczną lub efektywną dynamiczną lub aktywną).

Porowatość całkowita n_c charakteryzuje objętość wszystkich porów w ośrodku, zarówno kontaktujących się (otwartych), jak i nie kontaktujących się ze sobą (zamkniętych)

$$n_c = \frac{V_{p.c.}}{V} = \frac{V - V_s}{V} = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (4)$$

gdzie:

- V – objętość próbki,
- $V_{p.c.}$ – objętość całkowita (sumaryczna) wszystkich porów w próbce,
- V_s – objętość szkieletu w próbce,
- ρ_d, ρ_{sv} – gęstości odpowiednio objętościowa i właściwa szkieletu.

Porowatość otwarta n_0 opisuje objętość porów, które kontaktują się ze sobą i mogą zapełniać się płynem przy nasycaniu suchego ośrodka pod ciśnieniem lub w próżni

$$n_0 = \frac{V_{p.o}}{V} \quad (5)$$

gdzie $V_{p.o}$ – objętość kontaktujących się ze sobą (otwartych) porów w badanym ośrodku.

Dla wysokoporowatych ośrodków porowatości całkowita i otwarta różnią się nieznacznie. Dla ośrodków zawierających dużą liczbę porów subkapilarnych różnice te mogą być znaczne.

Porowatości efektywna i dynamiczna dotyczą najczęściej ośrodków trójfazowych, tj. zawierających w przestrzeni porowej oprócz wody także fazę gazową (bardziej ogólnie – fazy zwilżającą i niezwilżającą), czyli gruntów będących w stanie nienasyconym (strefa aeracji) lub ośrodków zawierających w przestrzeni porowej – poza wodą w ilości co najmniej resztkowej – także inny płyn niemieszający się z wodą, np. węglowodory.

Porowatość efektywna n_e charakteryzuje czynną statyczną pojemność ośrodka dostępną dla płynów niezwilżających (np. węglowodorowych) i obejmuje objętość porów kontaktujących się ze sobą (otwartych), z wyłączeniem objętości zajętej przez tzw. wodę resztkową – wodę fizycznie związaną i wodę kapilarną (przytrzymywaną siłami kapilarnymi i nazywaną czasem wodą umownie ruchomą)

$$n_e = \frac{V_{p.o} - V_{w.r}}{V} = n_0 (1 - K_{w.r}) \quad (6)$$

gdzie:

- $V_{w.r}$ – objętość wody resztkowej,
- $K_{w.r} = V_{w.r}/V_{p.o}$ – współczynnik resztkowego nasycenia gruntu wodą.

Wskaźnik n_e określa czynną statyczną pojemność ośrodka, która może być zajęta płynami niezwilżającymi, np. powietrzem, węglowodorami. Jednak nie cała objętość płynu węglowodorowego bierze udział w filtracji przy jego usuwaniu z ośrodka. Określona jego część, przy gradientach ciśnienia stosowanych w praktyce, pozostaje w porach nieruchoma (węglowodory nieruchome).

Porowatość dynamiczna n_d pokazuje, w jakiej części objętości trójfazowego ośrodka przy zadanym gradiencie ciśnienia może nastąpić przepływ płynu niezwilżającego, np. węglowodorowego. Objętość tę w warunkach laboratoryjnych w górnictwie naftowym określa się zwykle w oparciu o zawierającą wodę resztkową i nasyconą benzyną próbkę ośrodka porowatego jako różnicę między objętością efektywnych porów ($V_{p,e} = V_{p,o} - V_{w,r}$) i objętością porów $V_{nz,r}$, w których pozostała benzyna po jej wyparciu z próbki innym płynem (zwykle powietrzem lub azotem)

$$n_d = \frac{V_{p,o} - V_{w,r} - V_{nz,r}}{V} = \frac{V_{p,e} - V_{nz,r}}{V} = n_0(1 - K_{w,r} - K_{nz,r}) \quad (7)$$

gdzie:

$V_{nz,r}$ – objętość resztkowa w ogólnym przypadku płynu niezwilżającego, np. benzyny, a w górnictwie naftowym tzw. węglowodorów nieruchomych;

$K_{nz,r} = V_{nz,r}/V_{p,o}$ – współczynnik resztkowego nasycenia ośrodka płynem niezwilżającym, np. cieczą węglowodorową.

Wskaźnik n_d ośrodka zawierającego płyn węglowodorowy charakteryzuje względną objętość odkrytych porów, przez które mogą przepływać węglowodory. Wartość n_d zależy nie tylko od właściwości ośrodka, ale również od gradientu ciśnienia i czasu wypierania węglowodorów innym płynem. Przy niskich gradientach ciśnienia wypierania z reguły $n_d < n_e$, natomiast przy długotrwałym wypieraniu i wysokich gradientach ciśnienia $n_d \rightarrow n_e$.

Generalnie relacja między poszczególnymi rodzajami porowatości, określanymi z wykorzystaniem tej samej próbki badanego ośrodka, przedstawia się następująco

$$n_c \geq n_o \geq n_e \geq n_d \quad (8)$$

6. PODSUMOWANIE

W prezentowanej pracy przedstawiono uściśloną, z punktu widzenia geologiczno-fizycznego, systematykę porowatości w odniesieniu do trójfazowych ośrodków gruntowo-skalnych. Uwzględniono przy tym charakterystykę podwójnej warstwy elektrycznej, w szczególności w odniesieniu do wody fizycznie związanej, oraz występowanie wody kapilarnej w tego typu ośrodkach.

LITERATURA

- [1] Birdi K.S.: *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. Boca Raton New York, CRS Press 1997
- [2] Derski W., Izbicki R., Kisiel I. (red.), Mróz Z.: *Mechanika skał i gruntów*. Warszawa, PWN 1982
- [3] Dobrynin V.M., Vendelštejn B.J., Kozevnikov D.A.: *Petrofizyka*. Moskwa, Nedra 1991

- [4] Gimatudinov Š.K., Širkovski A.I.: *Fizika naftjanogo i gazovogo plasta*. Moskva, Nedra 1982
- [5] Kowalski S.J.: *Inżynieria materiałów porowatych*. Poznań, Wyd. Polit. Pozn. 2004
- [6] Majcherczyk T.: *Zarys fizyki skał i gruntów budowlanych*. Kraków, Bibl. Szk. Ekspł. Podz., Wyd. IGSMiE PAN 2000
- [7] Rogoż M.: *Hydrogeologia kopalniana z podstawami hydrogeologii ogólnej*. Katowice, Główny Instytut Górnictwa 2004
- [8] Ryncarz T.: *Zarys fizyki górotworu*. Katowice, Śląskie. Wyd. Techn. 1993
- [9] Grabowska-Olszewska B. (red. nauk.): *Metody badań gruntów spoistych*. Warszawa, Wyd. Geologiczne 1980
- [10] Plewa M., Plewa S.: *Petrofizyka*. Warszawa, Wyd. Geologiczne 1992
- [11] PN-98/B-02481: *Geotechnika – terminologia podstawowa, symbole literowe i jednostki miar*
- [12] *Słownik hydrogeologiczny* (red. nauk.: Dowgiałło J., Kleczkowski A.S., Macioszczyk T., Rózkowski A.). Warszawa, Wyd. PIG 2002
- [13] Strzelecki T. (red.): *Mechanika ośrodków niejednorodnych. Teoria homogenizacji*. Wrocław, Dolnośl. Wyd. Edukacyjne 1996
- [14] Twardowski K.: *Struktura przestrzeni porowej i potencjalna pojemność gazowa węgla kamiennych*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 16, 1999