

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu

Janusz Kazimierz Krochmal

**Badania przesunięcia elektrycznego w wybranych
modelach płynów złożowych i skał**

Praca doktorska

Promotor:
Prof. dr hab. inż. Stanisław Rychlicki

Kraków, marzec 2007

*Pracę tą poświęcam rodzicom:
Julianowi i Marii Krochmal
z domu Klimczyk.*

Spis treści:

1. Wprowadzenie	2
1.1. Wstęp	2
1.2. Podstawowe pojęcia	4
1.3. Badania testowe próbki 30A inspiracją opracowania	7
2. Charakterystyka stanowiska badawczego	12
2.1. Kształtowanie binarnego sygnału sinusoidalnego	12
2.2. Budowa stanowiska do badania płynów	15
2.3. Modernizacja stanowiska badawczego do badania próbek modeli skalnych	17
2.4. Konstrukcje czujników pomiarowych	20
3. Testy pomiarowe modeli cieczy złożowych	22
3.1. Polarność cząsteczki wody	22
3.2. Rozpuszczalność substancji w wodzie	25
3.3. Chlorek sodu jako podstawowy składnik mineralizacji wód złożowych	26
3.4. Ustalenie koncentracji soli NaCl do badań własności elektrycznych	27
3.5. Testy wybranych węglowodorów	28
3.6. Testowe wyniki badań środowiska wodnego	30
3.6.1. Wyniki pomiarów w układzie czteroelektrodowym	30
3.6.2. Wyniki pomiarów w układzie dwuelektrodowym	33
3.6.3. Wyniki pomiarów przy częstotliwości $f=1\text{kHz}$	37
3.6.4. Wyniki pomiarów przy częstotliwości $f=1\text{MHz}$	39
3.6.5. Charakterystyczne elementy wyników testowych i ich interpretacja	41
3.6.6. Wpływ temperatury na zachowanie się przesunięcia elektrycznego	43
3.6.7. Wpływ rodzaju i geometrii układu pomiarowego	46
3.6.8. Ogólna charakterystyka procesów przyelektrodowych	50
3.6.9. Analiza niepewności-wyników	58
3.6.9.1. Błędy pomiaru miernika impedancji HIOKI 3532	58
3.6.9.2. Zagadnienie powtarzalności i odtwarzalności pomiarów roztworów wodnych	65
4. Testowe badania modeli skał osadowych	67
4.1. Wyniki badań modeli skały kwarcowej	68
4.2. Wyniki badań modeli skały ilastej	71
4.3. Wyniki badań udziału skały ilastej i kwarcowej	74
4.3.1. Udział skały ilastej i kwarcowej w układzie dwuelektrodowym	74
4.3.2. Udział skały ilastej i kwarcowej w układzie czteroelektrodowym	77
4.4. Praktyczne rezultaty testów modeli skał	80
5. Ogólne uwagi i wnioski końcowe	81
6. Literatura	84

1. Wprowadzenie

1.1. Wstęp

Podstawowym problemem w prezentowanej pracy jest próba wykorzystania polaryzacji elektrycznej do ilościowej oceny koncentracji soli w wodzie złożowej oraz oszacowanie możliwości określenia udziału skały zawierającej w swojej strukturze wodę związaną jakim jest skała ilasta, do skały kwarcowej nie posiadającej tak silnych własności sorpcyjnych. Rozwiązanie tego problemu zostało zrealizowane poprzez spektrometryczne pomiary kąta przesunięcia sygnału elektrycznego w zakresie od 50Hz do 5MHz dla wybranych modeli płynów złożowych oraz modeli skał osadowych. Wyniki te uzyskane zostały dzięki zbudowaniu przez autora stanowiska badawczego z zastosowaniem nowoczesnego przyrządu pomiarowego japońskiej firmy HIOKI typu 3532, do pomiaru impedancji i jej składowych, opisanego w rozdziale 2. Charakterystyczną cechą tego przyrządu jest binarne kształtowanie napięcia sinusoidalnego (rozdz. 2.1), dające możliwość prostego uzyskiwania pomiaru kąta fazowego ϕ przy niskich częstotliwościach.

Zainteresowanie się przesunięciem elektrycznym jest skutkiem badań stałej dielektrycznej skał na dydaktycznym stanowisku badawczym w laboratorium Pracowni Pomiarów Otworowych i Fizyki Złóż, Zakładu Eksploatacji, Pomiarów Otworowych i Ochrony Złóż Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej, które to badania wykazały wysokie wartości polaryzacji elektrycznej przekraczające wartości prezentowane w literaturze [66, 76]. Z drugiej strony kąt fazowy do lat dziewięćdziesiątych XX wieku w praktyce laboratoryjnej, zwłaszcza pomiarów spektrometrycznych, był niewykorzystany ze względu na brak możliwości aparaturowych.

W rozdziale pierwszym zostało zaproponowane określenie parametru polaryzacji w przypadku *środowiska silnie polarnego*, **wartością kąta ϕ obserwowanego między impedancją Z i rezystancją R , kąta definiowanego jako przesunięcie fazowe, poprzez wielkość czasowego przesunięcia sygnału elektrycznego związanego z bezwładnością rotacji ładunku elektrycznego, czyli poprzez czasowe opóźnienie obserwowane w nowoczesnych przyrządach do pomiaru impedancji, względem sygnału wejściowego dla ustalonej częstotliwości pola elektrycznego**. Kąt przesunięcia sygnału elektrycznego można również nazwać **przesunięciem elektrycznym** lub **kątem polaryzacji**. Z przeprowadzonych na testowej próbce porowatej skały oznaczonej symbolem 30A badań tego kąta, uzyskane interesujące wyniki były jednym z podstawowych czynników inspiracji realizacji niniejszej pracy.

Rozdział drugi zawiera teoretyczne rozważania binarnego sposobu kształtowania sygnału sinusoidalnego, który jest istotnym czynnikiem łatwej możliwości budowy mierników impedancji, jakim jest miernik HIOKI typu 3532. Opisane zostały techniczne aspekty budowy stanowiska badawczego do badania płynów oraz modeli skał.

W rozdziale trzecim omówiono zagadnienia związane z badaniem modeli cieczy wypełniających przestrzeń porową skał. Jako modele cieczy złożowych wybrane zostały organiczne związki węglowodorowe takie jak: ropa naftowa wstępnie oczyszczona i przygotowana do destylacji z rafinerii Trzebinia, olej napędowy i benzyna bezołowiowa ze stacji paliw Orlenu, a jako nieorganiczne woda czterokrotnie destylowana z różną koncentracją soli NaCl.

Wyniki badań węglowodorów potwierdziły powszechnie znany fakt ich niskiego stopnia polaryzacji elektrycznej oraz wysokich wartości impedancji i reaktancji. Natomiast badania wody zmineralizowanej, zawierającej powszechnie występującą w wodach złożowych sól NaCl, są zasadniczą częścią opracowania dotyczącego płynów, co pozwoliło na

udokumentowanie wpływu jej wysokiego stopnia polaryzacji na wartość przesunięcia elektrycznego φ , zarówno zależnego od koncentracji soli, jak i parametrów zewnętrznych takich jak: temperatura, rodzaj elektrody (platynowa lub stal nierdzewna), geometria międzyelektrodowa (odległość pomiędzy elektrodami), układ pomiarowy (dwu- lub czteroelektrodowy) oraz wyjaśnienie możliwości eliminacji wpływu koncentracji soli na wyniki badań próbek skał porowatych (rozdz. 4).

W rozdziale 3.6.9 omówione zostało zagadnienie niepewności pomiaru uwzględniające błędy miernika HIOKI na tle wyników zrealizowanych badań oraz powtarzalności i odtwarzalności pomiarów.

Czwarty rozdział realizuje opis wyników badań jakim objęte zostały modele skał w stanie powietrzno-suchym. Stan próbek nasyconych wodą nie był brany pod uwagę, ponieważ polaryzacja elektryczna jest w takim przypadku przede wszystkim wynikiem polaryzacji cieczy nasycającej przestrzeń porową już w niewielkiej ilości (rys. 4.1.1). Po testowych badaniach porowatych skał rdzeni wiertniczych, których wyniki wykazały zbyt duży rozrzut (duża ilość parametrów mających wpływ na polaryzację elektryczną), jako modele skał osadowych przyjęto skały kwarcowe w stanie sypkim - ze względu na łatwość pomiaru w układach elektrodowych (układ dwu- i czteroelektrodowy) - tj.: piasek kwarcowy w postaci kulek szklanych, piasek wiertniczy, piasek zwykły (rzeczny) oraz skały ilaste jak: bentonit bułgarski, Bentopol i il wiertniczy.

Wyniki badań próbek skalnych potwierdziły oczekiwanie niskiej polaryzacji w polu elektrycznym struktury kwarcowej oraz wysokiej polarności skał ilastych w stanie powietrzno-suchym. Wyniki oraz uwagi dotyczące tych badań zamieszczone są w rozdziale 4.4.

Zagadnienie niepewności pomiarów w modelach skał, omówiono na tle wielokrotnie realizowanych wielodobowych pomiarów.

Przeprowadzone badania i ich wyniki pozwoliły na sformułowanie szeregu wniosków o charakterze opisowym (jakościowym) jak i ilościowym w rozdziale piątym, dających możliwość praktycznego zastosowania w elektroanalizie i perspektywicznie np. w pomiarach wiertniczych, czego rezultatem są dwa zgłoszenia patentowe.

Szeroki zakres badań modeli cieczy złożowych wykonanych przez autora jest wynikiem ich braku w podręcznikach z zakresu chemii fizycznej czy fizykochemii [6], monografiach [9, 25, 32] czy artykułach dotyczących polaryzacji elektrycznej, publikacjach z zakresu elektrochemii, w światowych zgłoszeniach patentowych oraz publikacjach elektronicznych. Poszukiwania przez autora ewentualnych wcześniejszych rozwiązań w literaturze, dających możliwość ukierunkowania własnych spostrzeżeń i badań nie przyniosło pozytywnego rezultatu. Większość opracowań cytowanych w rozdziale szóstym, w których prezentowano spektrometryczny pomiar kąta fazowego, dotyczyło procesów przebiegających przy elektrodach zachodzących w procesach fizykochemicznych [4, 7, 8, 10, 13÷16, 18, 19, 21, 24, 27÷31, 34÷36, 38, 40, 46, 47, 50÷54, 59÷62, 64, 70÷75, 77, 81, 84, 86].

Przyczynę braku takich badań jakie są prezentowane w opracowaniu, autor upatruje w pojawieniu się dopiero w latach dziewięćdziesiątych XX wieku, nowej techniki generowania binarnego sygnału sinusoidalnego w układach mostkowych (rozdz. 2.1).

1.2. Podstawowe pojęcia

Wykorzystany w badaniach miernik impedancji firmy HIOKI typu 3532 jest przyrządem, którego podstawową funkcją jest generowanie pomiarowego sygnału elektrycznego sinusoidalnego w zakresie od 42Hz do 5MHz. Sygnał taki należy traktować jako falę elektromagnetyczną, w której polu zachodzą zjawiska odbicia, załamania, ugięcia, rozproszenia i pochłaniania. Ostatnie dwa zjawiska w środowisku materialnym (np. pomiarowym) wywołują efekty fizyczne (np. polaryzacje elektryczne i magnetyczne) czy fizykochemiczne (np. jony biorące udział w reakcji elektrodowej).

Pomiar **impedancji** Z , czyli oporności pozornej definiowanej jako stosunek napięcia pomiarowego U do prądu płynącego w tym obwodzie I , jest podstawowym parametrem, z którym wiąże się szereg składowych parametrów z nim związanych.

Wzór na **impedancję** Z oprócz wartości **rezystancji** R , która może przyjmować wartości graniczne: $R \cong 0$ (stan zwarcia) i $R = \infty$ (przerwa), uwzględnia **reaktancję** X , która przybiera wartości rzeczywiste od $-\infty$ do $+\infty$ [33], poprzez udział jej składowych **reaktancji indukcyjnej** X_L i **reaktancji pojemnościowej** X_C (rys. 1.2.1):

$$Z^2 = R^2 + X^2 = R^2 + (X_L - X_C)^2 = R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2 \quad (1)$$

gdzie: $\omega = 2\pi f$ – częstotliwość f kątowna indukcyjności L i pojemności C .

Wymienione na rysunku kąty fazowe pomiędzy impedancją, rezystancją i reaktancją są odzwierciedleniem materii rzeczywistej, w której wymienione wartości graniczne nie mają miejsca. Kąt fazowy δ określany jest jako kąt stratności (rys. 1.2.1, 1.2.3), którego tangens jest często używaną miarą strat dielektryka związanych z procesem przewodności i strat relaksacyjnych i_s (rys. 1.2.3). Tangens ten oznaczany jest jako stratność D lub odwrotność dobroci Q

$$\tan \delta = D = 1/Q = i_s / (I_0 + \Delta I + i_s) . \quad (2)$$

Kąt fazowy φ jest dopełnieniem do 90° względem kąta stratności δ . Już pierwsze testowe pomiary wymienionym miernikiem, który umożliwia pomiar 14-tu parametrów związanych z impedancją (rozdział 2), wykazały względem innych, interesujące zachowanie się kąta fazowego w wodzie, roztworach wodnych i w skale, co było inspiracją do dalszych badań.

Kąt fazowy φ jest wielkością algebraiczną dodatnią w przypadku indukcyjności i ujemną w przypadku pojemności (rys. 1.2.1ab i 1.2.2ab [33]). Zakres ten można rozdzielić na trzy szacunkowe podzakresy objaśniające procesy polaryzacji: zakres (od -90° do -45°) gdzie procesy polaryzacji elektrycznej mają charakter procesów dielektrycznych, zakres (od -45° do 45°) o przewadze procesów przewodnościowych oraz zakres (od 45° do 90°) o przewadze procesów indukcyjnych.

Dla kąta φ stratność D wyraża się zależnością [2]

$$D = |1/\tan(\varphi)| \quad (3)$$

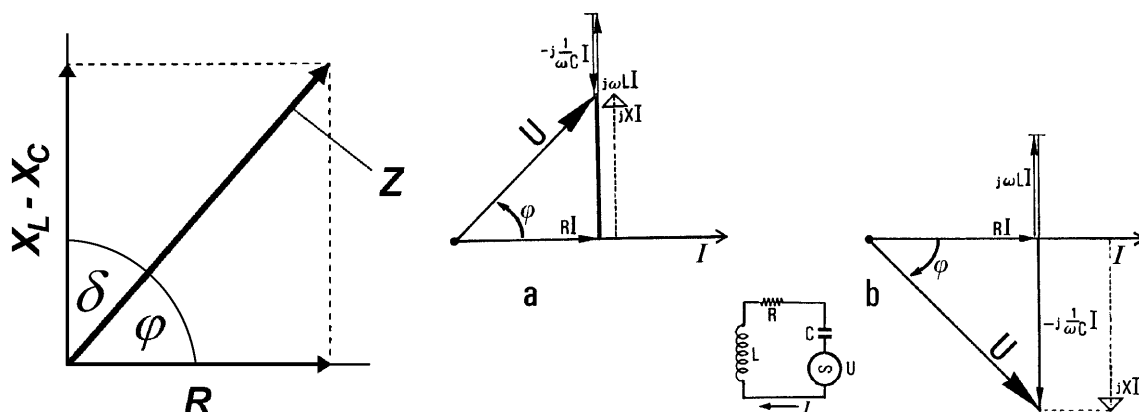
Bezwzględna wartość kąta φ można obliczyć z równania

$$|\varphi| = \arctg 2(R;X) * 180/\pi = \arctg(X/R) * 180/\pi \quad [^\circ] \quad (4)$$

gdzie: $\arctg 2()$ – podaje na podstawie współrzędnych rezystancji R i reaktancji X wartość kąta wyrażonego w radianach w zakresie od $-\pi$ do π z wyłączeniem $-\pi$ [56].

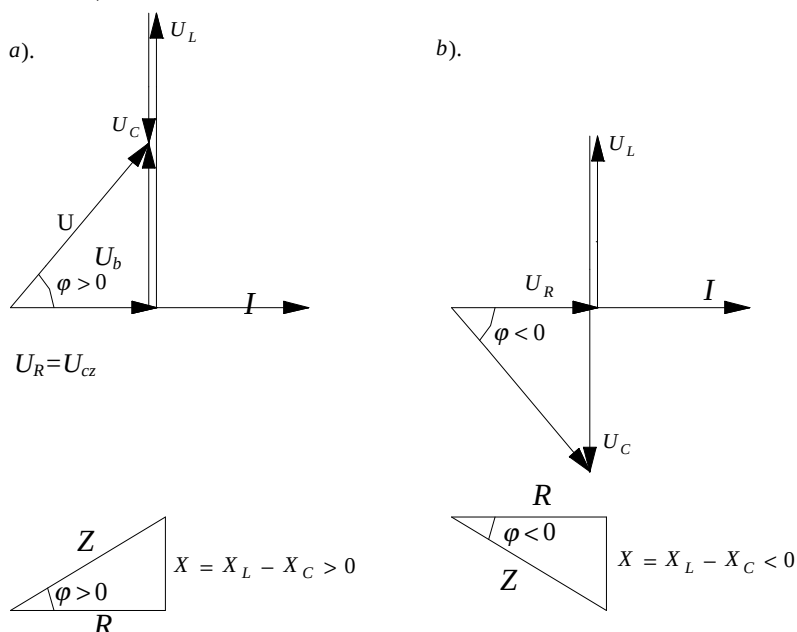
Charakter zmian z częstotliwością składowej indukcyjnej X_L w obszarach rezonansowych jest zbliżony do zmian składowej pojemnościowej X_C (rys. 1.2.3.6).

W przypadku *środowiska silnie polarnego* korzystniejszym rozwiązaniem wydaje się być określenie parametru polaryzacji **wartością kąta φ obserwowanego między impedancją Z i rezystancją R** , kąta definiowanego jako **przesunięcie fazowe** (rys. 1.2.1 do 1.2.3), poprzez wielkość przesunięcia sygnału elektrycznego związanego z bezwładnością rotacji ładunku elektrycznego (rys. 1.2.4), czyli poprzez czasowe opóźnienie obserwowane w nowoczesnych (z użyciem techniki binarnej) przyrządach do pomiaru impedancji Δt_{op} (rys. 2.1.1) względem sygnału wejściowego dla ustalonej częstotliwości pola elektrycznego. Kąt przesunięcia elektrycznego ten można również nazwać przesunięciem elektrycznym, kątem polaryzacji.

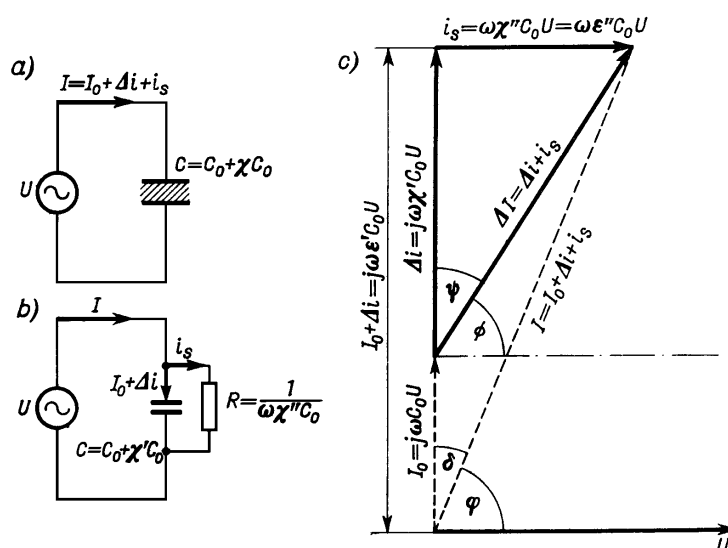


Rys. 1.2.1. Kąt stratności δ pomiędzy reaktancją $X_L - X_C$ i impedancją Z oraz kąt fazowy (przesunięcie sygnału elektrycznego) φ obserwowany między impedancją Z i rezystancją R , który może mieć:
a) wartość dodatnią (przewaga składowej indukcyjnej) lub
b) wartość ujemną (przewaga składowej pojemnościowej) [9].

Podobnie jak powyżej, w elektrotechnice prezentowany jest wykres wskazowy [33], który wskazuje na istnienie podstawowych składowych pola elektromagnetycznego, w którym w zależności od przewagi pola, składowe te mają charakter indukcyjny lub pojemnościowy (rys. 1.2.2).



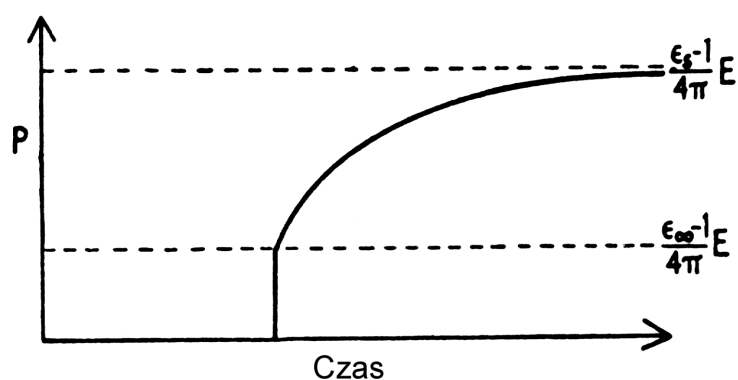
Rys. 1.2.2. Wykresy wskazowe napięć i trójkąty oporów gałęzi szeregowej RLC [33]
a) indukcyjny charakter gałęzi,
b) charakter pojemnościowy.



Rys. 1.2.3. a) Kondensator wypełniony dielektrykiem stratnym; b) jego obwód zastępczy; c) związek między napięciem i prądami w kondensatorze wypełnionym dielektrykiem stratnym [17]

gdzie: I – prąd ładowania kondensatora, I_0 – prąd ładowania kondensatora bez dielektryka o pojemności C_0 , I_s – prąd strat dielektryka

Z powyższych rozważań oraz z następnego podrozdziału wynika wniosek, że w przypadku substancji cechujących się dużym stopniem polaryzacji wewnętrznej, a dotyczy to przede wszystkim roztworów wodnych i substancji zawierających wodę związaną takich jak np. skała ilasta lub skała zbiornikowa zawierająca w przestrzeni porowej wodę a zwłaszcza wodę zmineralizowaną, lepszym parametrem charakteryzującym polaryzację elektryczną w tych przypadkach jest przesunięcie elektryczne φ .



Rys. 1.2.4. Zależność polaryzacji P dielektryka w polu elektrycznym E rozpatrywana w czasie oddziaływania tego pola [25]

Poniżej udokumentowane zostanie dlaczego z całego szeregu składowych impedancji wybrany został parametr związany z czasem relaksacji czyli przesunięcie sygnału elektrycznego φ , na podstawie interesujących wyników poszerzonych badań testowych próbki skalnej 30A.

1.3. Badania testowe próbki 30A inspiracją opracowania

Próbka testowa 30A rys. 1.2.3.1 jest wyciętym krążkiem z rdzenia porowatego piaskowca zlepieńcowatego średnicy 6,65 cm i grubości 1,25 cm.

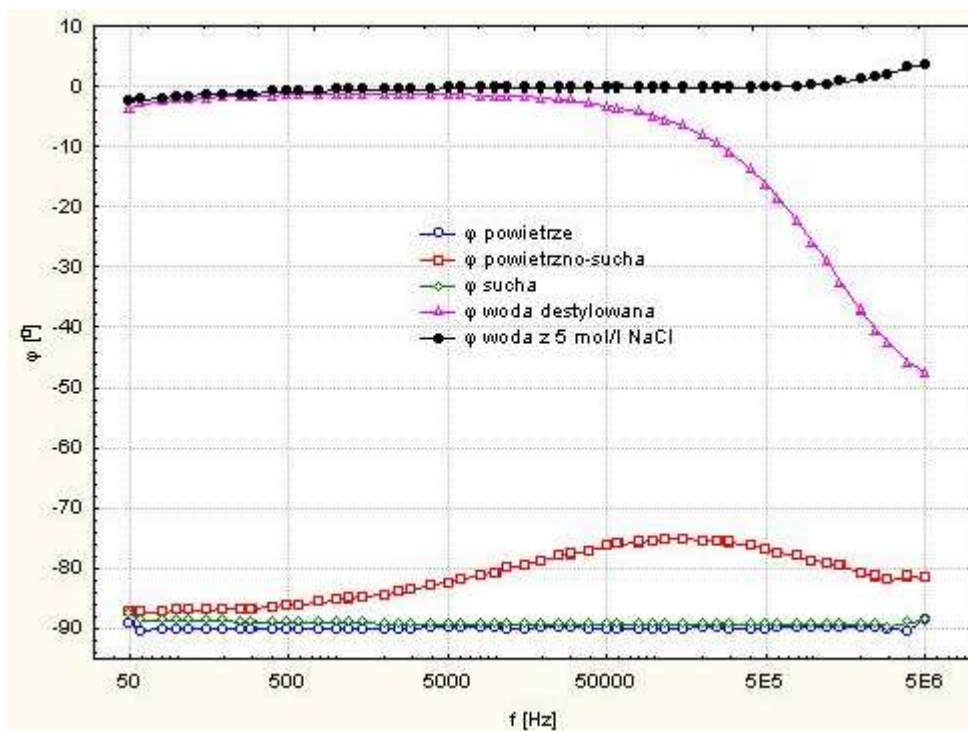


Rys. 1.2.3.1. Widok próbki testowej 30A.

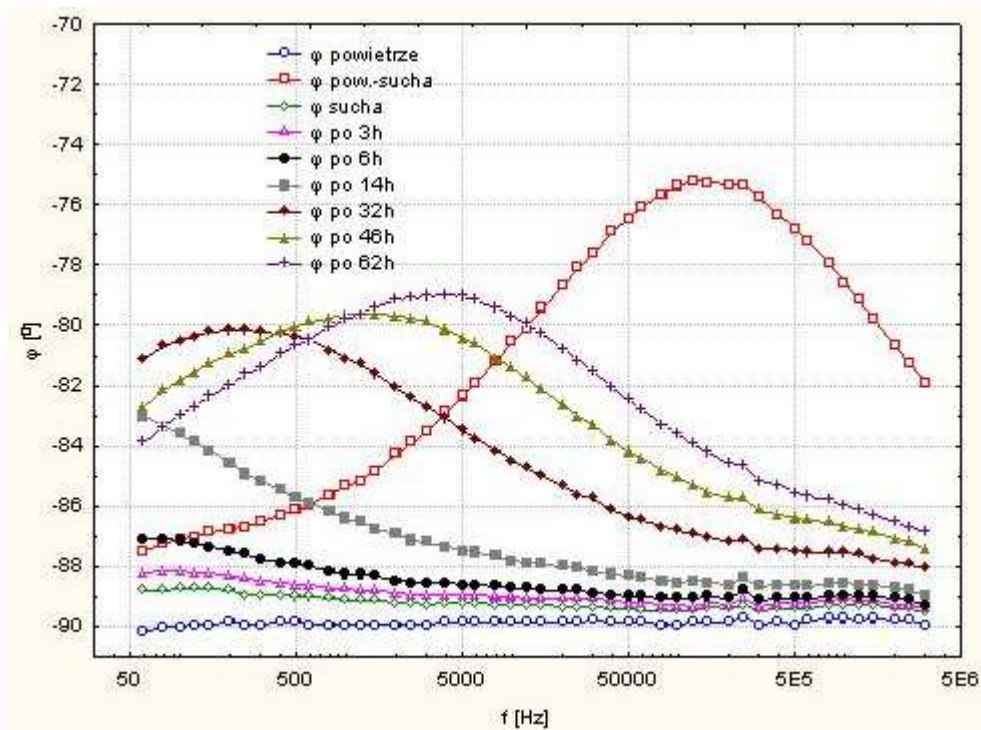
Jako pierwsze wykonane zostały badania próbki 30A w stanie powietrzno-suchym, ponieważ następne czynności związane z suszeniem czy nasyceniem przestrzeni porowej jest częściowo nieodwracalne (zmiany wewnętrzne w przestrzeni porowej). Po wykonaniu tych pomiarów następne czynności dotyczyły wysuszenia tej próbki przez dwie godziny w temp. 110°C . Po przebadaniu próbki suchej, nasycanie wodą destylowaną prowadzone było poprzez wytworzenie ponad -95kPa w zbiorniku podciśnienia, a po usunięciu podciśnienia proces nasycania prowadzono przez ponad 2 godziny. Ostatni stan fizyczny tej próbki dotyczył jej nasycenia roztworem soli NaCl w ilości 5mol/l czyli $292,2\text{ g/l}$ (tab. 3.4.1). Proces nasycania prowadzony był podobnie jak przy nasycaniu wodą destylowaną, ale po uprzednim wysuszeniu (usunięciu wody destylowanej).

Obserwując zachowanie się przesunięcia elektrycznego dla próbki 30A (rys. 1.2.3.2) przy różnych stanach wypełnienia cieczą przestrzeni porowej, należy zauważyć zbliżone wartości próbki suchej do kondensatora pustego zawierającego powietrze, zwłaszcza dla wyższych częstotliwości, bez uwidocznienia się wartości ekstremalnej, co świadczy o niskim poziomie polaryzacji (mała ilość cząstek polarnych) w całym zakresie częstotliwości. Pierwotny stan nasycania przestrzeni porowej tej próbki wodą adsorbowaną z powietrza, dający stan powietrzno-suchy, powoduje pojawienie się ekstremalnej wartości kąta przesunięcia dla częstotliwości odpowiadającej około 110kHz . Natomiast nasycenie tej przestrzeni porowej wodą destylowaną czy wodą silnie zmineralizowaną, daje niewielkie kąty przesunięcia elektrycznego od 50Hz do kilkudziesięciu kHz dla wody destylowanej, które to kąty wzrastają ze wzrostem częstotliwości. Zupełnie inaczej zachowuje się kąt φ po nasyceniu próbki wodą silnie zmineralizowaną powyżej 1MHz . Widoczny wzrost w kierunku wartości dodatnich świadczy o czasowym opóźnieniu procesu polaryzacji, wkraczającym w zakres odpowiadający przesunięciu indukcyjnemu. Efekt ten wynika z takiego charakteru polaryzacji wody wysoko zmineralizowanej, który został udokumentowany w rozdziale 4.

Pragnąc bliżej poznać zachowanie się kąta przesunięcia elektrycznego w procesie nasycania (sorpacji) czy wysuszania (desorpacji) wody w przestrzeni porowej, na rys. 1.2.3.3 do 1.2.3.5 przedstawione są wyniki badań kąta przesunięcia elektrycznego z uwzględnieniem funkcji czasu.



Rys. 1.2.3.2. Obserwowane zmiany kąta fazowego φ czyli przesunięcia elektrycznego próbki skalnej 30A w stanie powietrzno-suchym, suchym, po nasyceniu wodą destylowaną i nasyceniu wodą zawierającą 5 mol/l NaCl w układzie dwuelektrodowym.

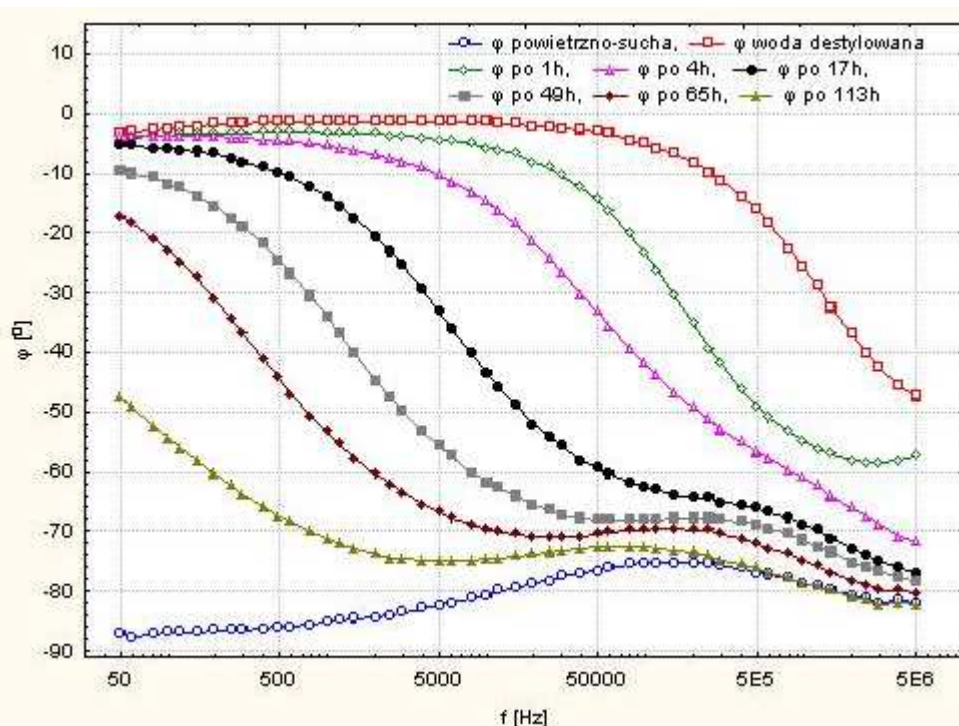


Rys. 1.2.3.3. Zarejestrowane zmiany nasycania się przestrzeni porowej próbki 30A od stanu suchego (linia zielona) względem stanu pierwotnego – powietrzno-suchego (linia czerwona), po 3, 6, 14, 32, 46 i 62 godzinach od rozpoczęcia obserwacji w stanie suchym (próbki wyjętej z suszarki).

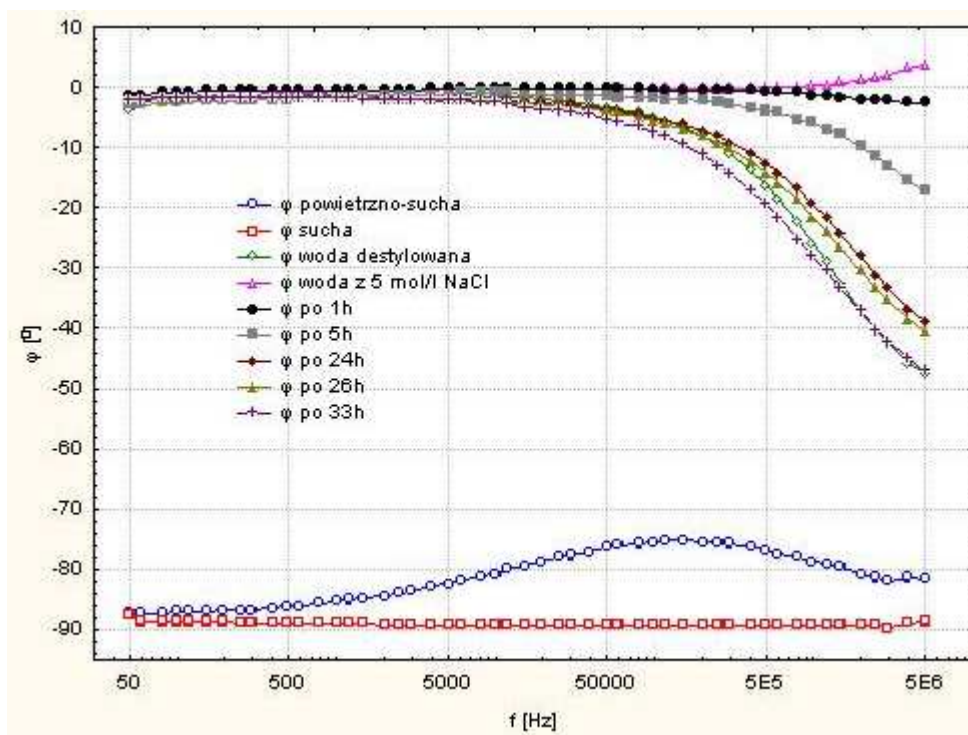
Z zarejestrowanych zmian od stanu suchego (rys. 1.2.3.3) widoczne jest pojawienie się charakterystycznej wartości ekstremalnej kąta przesunięcia, która to wartość ze wzrostem zawartej wilgoci ulega przesunięciu w kierunku wyższych częstotliwości. Przy największej ilości wody związanej - w pierwotnym stanie powietrzno-suchym - wartość ekstremalna kąta przesunięcia elektrycznego objawia się przy około 110kHz częstotliwości.

Z kolei interesujące jest zachowanie się kąta przesunięcia elektrycznego w procesie odparowywania wody z przestrzeni porowej, gdzie siły parowania są większe od sił fizykochemicznego wiązania cząstek wody (rys. 1.2.3.4 i 1.2.3.5), obserwowane względem stanu powietrzno-suchego. Kąt przesunięcia elektrycznego dla stanu, w którym przestrzeń porowa tej próbki jest wypełniona wodą destylowaną mieści się praktycznie do 50kHz w obszarze przewagi procesów przewodnościowych (mały kąt fazowy przesunięcia elektrycznego). Obserwowane zmiany wykazują dość szybkie zmiany wzrostu kąta polaryzacji elektrycznej w trakcie wysychania, które wykazują, że po ponad 5 dobach kąt ten mieści się w zakresie odpowiadającym procesom relaksacyjnym dielektryków (poniżej -45°).

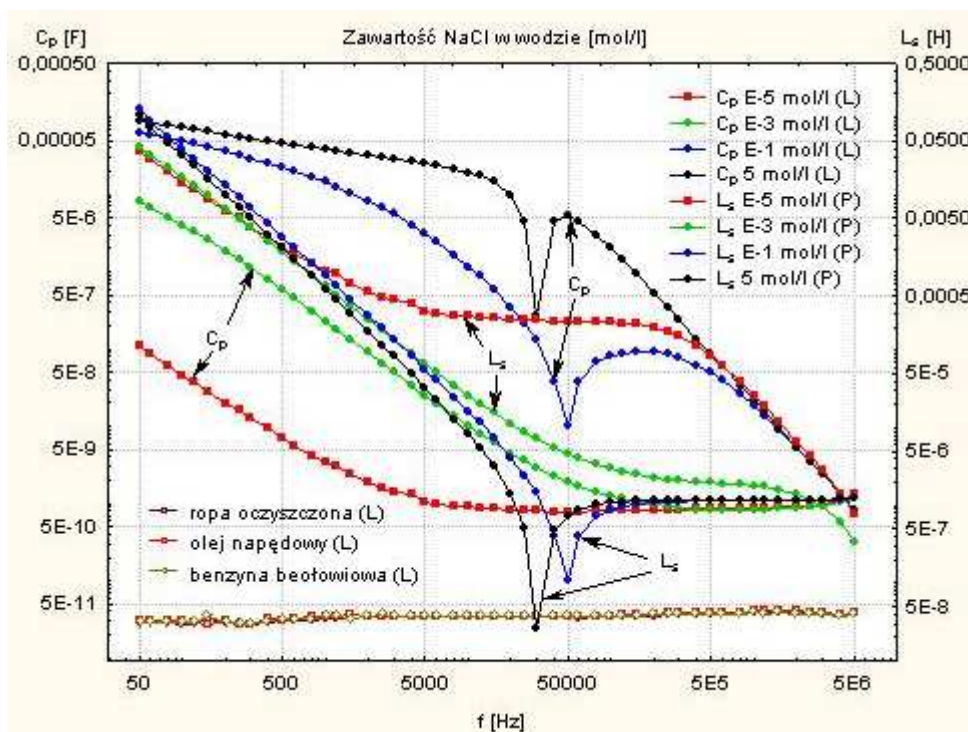
Podobnie obserwacja zmian kąta φ w trakcie wysychania próbki nasyconej wodą silnie zmineralizowaną wykazuje jego niewielką wartość zmian kąta do prawie 1MHz przy początkowym pełnym nasyceniu (rys. 1.2.3.5). W obszarze tym wartość impedancji zależy przede wszystkim od procesów przewodnościowych (mała wartość konduktancji z rys. 1.2.3.7). Powyżej 1MHz przy pełnym nasyceniu obserwuje się dodatnie wartości kąta przesunięcia elektrycznego, odpowiadające przewadze procesów polaryzacji indukcyjnej nad polaryzacją elektryczną. Obserwacja w czasie 33 godzin zamian nasycenia przestrzeni porowej wykazała w zakresie częstotliwości do około 10kHz niewielkie zmiany kąta φ , nie większe niż 5° . Świadczy to o wysokiej wartości składowej przewodności, która silnie tłumí składową polaryzacji elektrycznej. Po 33 godzinach odparowywania wody z przestrzeni porowej procesy polaryzacji zbliżyły się do procesów odpowiadających wypełnieniu tej przestrzeni przez wodę destylowaną.



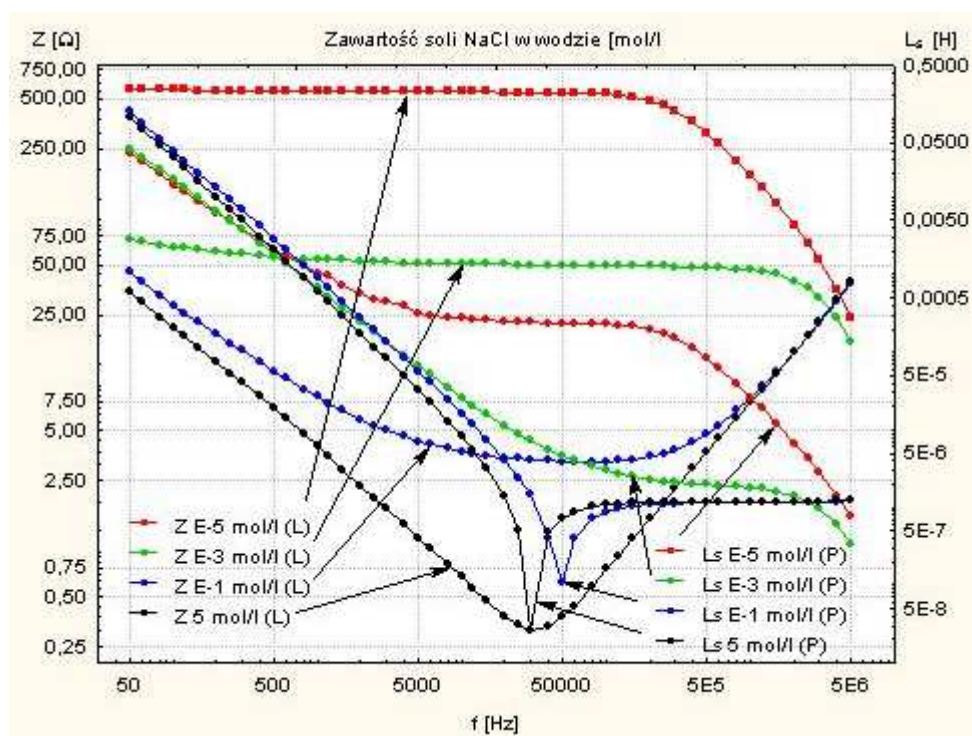
Rys. 1.2.3.4. Zarejestrowane zmiany kąta przesunięcia elektrycznego obserwowanego dla próbki 30A od momentu nasycenia przestrzeni porowej wodą destylowaną względem stanu powietrzno-suchego.



Rys. 1.2.3.5. Wyniki obserwacji zmian kąta φ dla próbki 30A, której przestrzeń porowa wypełniona została wodą silnie zmineralizowaną (5mol/l NaCl) w trakcie wysychania po 1, 5, 24, 26 i 33 godzinach od rozpoczęcia rejestracji, względem próbki nasyconej wodą destylowaną oraz stanu powietrzno-suchego i suchego.



Rys. 1.2.3.6. Zarejestrowane pomiary pojemności C_p oraz indukcyjności L_s dla wody zmineralizowanej solą NaCl w ilości: 1E-5, 1E-3, 1E-1 i 5 moli/l, mierzone w układzie czteroelektrodowym na elektrodach platynowych na tle pojemności węglowodorów.



Rys. 1.2.3.7. Zarejestrowane pomiary impedancji Z oraz indukcyjności L_s dla wody zmineralizowanej solą NaCl w ilości: 1E-5, 1E-3, 1E-1 i 5 mol/l, mierzone w układzie czteroelektrodowym na elektrodach platynowych.

Ponieważ kąt przesunięcia elektrycznego przy pełnym nasyceniu przestrzeni porowej wodą silnie zmineralizowaną jest niewielki (rys. 1.2.3.2, 1.2.3.5), a składowa pojemnościowa jest bardzo wysoka, stąd wynika równoczesny wzrost wartości składowej indukcyjnej (rys. 1.2.3.6).

Z analizy rysunku 1.2.3.6 wynika jeszcze jedna ważna uwaga. W przypadku wody średnio zmineralizowanej (0,1 mol/l NaCl) i silnie zmineralizowanej (5 mol/l NaCl), widoczne są rezonanse spadku konduktancji zarówno indukcyjnej jak i pojemnościowej, przy czym ze wzrostem mineralizacji częstotliwość ta maleje. Dla wody średnio zmineralizowanej częstotliwość ta wyniosła 50 kHz, natomiast dla wody silnie zmineralizowanej wyniosła 30 kHz. Przy niższych koncentracjach soli NaCl w wodzie, widoczna jest względna przewaga konduktancji indukcyjnej nad pojemnościową (C_p jest poniżej L_s), a w przypadku średnich i wysokich stężeń odwrotnie, widoczna jest przewaga względna składowej pojemnościowej nad indukcyjną (C_p jest powyżej L_s).

Analizując wpływ konduktancji np. indukcyjnej (rys. 1.2.3.6) na wartość impedancji z rysunku 1.2.3.7, widoczne jest obniżanie się wartości impedancji do charakterystycznej częstotliwości rezonansu konduktancji, której wartość dla wody silnie zmineralizowanej istotnie maleje.

Podsumowując należy zauważyć, że testowe pomiary wykonane na próbce piaskowca 30A dały podstawę do dalszych badań zachowania się kąta przesunięcia elektrycznego środowiska wodnego (rozdz. 3) czego przykłady przedstawiono na powyższych rysunkach 1.2.3.6. i 1.2.3.7, a następnie ośrodka skalnego (rozdz. 4).

2. Charakterystyka stanowiska badawczego

2.1. Kształtowanie binarnego sygnału sinusoidalnego

W pomiarach elektrycznych własności substancji w zmiennym polu elektrycznym, zjawisko polaryzacji elektrycznej najczęściej określane jest w układach rezonansowych lub mostkowych poprzez przyrost pojemności ΔC kondensatora zawierającego badaną substancję $C = C_0 + \Delta C$ do pojemności C_0 tegoż kondensatora w próżni

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{C_0 + \Delta C}{C_0}. \quad (5)$$

Problemem technicznym ograniczającym stosowanie metod rezonansowych jest wymagana niewielka stratność badanej substancji, ponieważ przy wzroście strat układu rezonansowego oscylacje zanikają (np. zawilgocenie próbki skały zbiornikowej). Układy mostkowe tak istotnego ograniczenia nie mają, gdyż badana substancja nie jest elementem aktywnym układu pomiarowego.

Ze wzrostem częstotliwości odpada wiele elementów składowych procesów polaryzacji, stąd większość badań stałej dielektrycznej prowadzono przy wysokich częstotliwościach, w których zagadnienie polaryzacji upraszcza się, zwłaszcza przy założeniu braku oddziaływań międzycząsteczkowych badanej substancji (teoria Debye'a, lokalne pole Lorenza, teoria Osnagera, teoria Kirkwooda i Fröhlicha [17]).

W przyrządach wykorzystujących generatory analogowe LC lub RC czy układach generatorów dudnieniowych istnieją wymierne problemy techniczne przy obniżaniu częstotliwości oscylacji, bowiem układy te przy niskiej częstotliwości są mniej stabilne zwłaszcza przy zmniejszonej dobroci układu rezonansowego, a przy wzroście wymagań dotyczących stabilności bardziej kosztowne. Problemy te mogłem zaobserwować podczas modernizacji stanowiska laboratoryjnego do badania własności dielektrycznych skał [44].

Wraz z rozwojem elektroniki i układów scalonych w początku lat dziewięćdziesiątych pojawiły się generatory sygnału sinusoidalnego kształtowanego w oparciu o technikę cyfrową (binarną), co dało nowe możliwości analizy elementów składowych w układach mostkowych. Wynika to z charakteru kształtowania sygnału sinusoidalnego poprzez programowe zmiany przyrostu wartości sygnału ΔU_i z ustalonym krokiem czasowym sygnału Δt dającym n taktów generatora impulsów cyfrowych na jeden okres (rys. 2.1.1).

$$\Delta U_i = U_{\max} \sin(i\Delta\alpha); \quad \Delta\alpha = 2\pi/n = \omega\Delta t; \quad i = 0, 1, 2, 3 \dots n$$

Funkcja binarnych zmian sygnału sinusoidalnego może być zachowana w stałej pamięci (RAM) np. 65k x 16-bit [19], a schodkowy kształt sinusoidy łatwo jest linearyzowany stałą czasową na wyjściu.

Uzyskany sygnał sinusoidalny o małej zawartości harmonicznych może być kształtowany od dowolnie niskiej częstotliwości, natomiast maksymalna częstotliwość ograniczona jest możliwością techniczną realizacji założonej precyzji obserwowanego parametru na wyjściu. I tak w przyrządzie HIOKI 3532, wykorzystywanym w badaniach maksymalna częstotliwość pomiaru wynosi 5MHz, co przy założonej precyzji pomiaru kąta przesunięcia elektrycznego $\varphi = \pm 2^\circ$ (tabela 3.6.9.1.1) wynosi teoretycznie $f_{\max} = 5\text{MHz} * 360^\circ / 2^\circ = 900\text{MHz}$, a dla największej precyzji pomiaru $\varphi = \pm 0,05^\circ$ (tabela 3.6.9.1.1) przy 10 kHz $f_{10\text{kHz}} = 10000\text{Hz} * 360^\circ / 0,05^\circ = 72\text{MHz}$.

Obserwacja w układzie mostkowym charakterystycznego momentu sinusoidy (minimum, wartość zerowa lub maksimum) np. od momentu maksymalnej wartości napięcia generatora do momentu pojawienia się na wyjściu badanej substancji również maksymalnej wartości napięcia, daje oprócz wartości tego napięcia ilość przyrostów kątowych $\Delta\alpha$, a stąd całkowity obserwowany przyrost czasu opóźnienia Δt_{op} (rys. 2.1.1), który określa

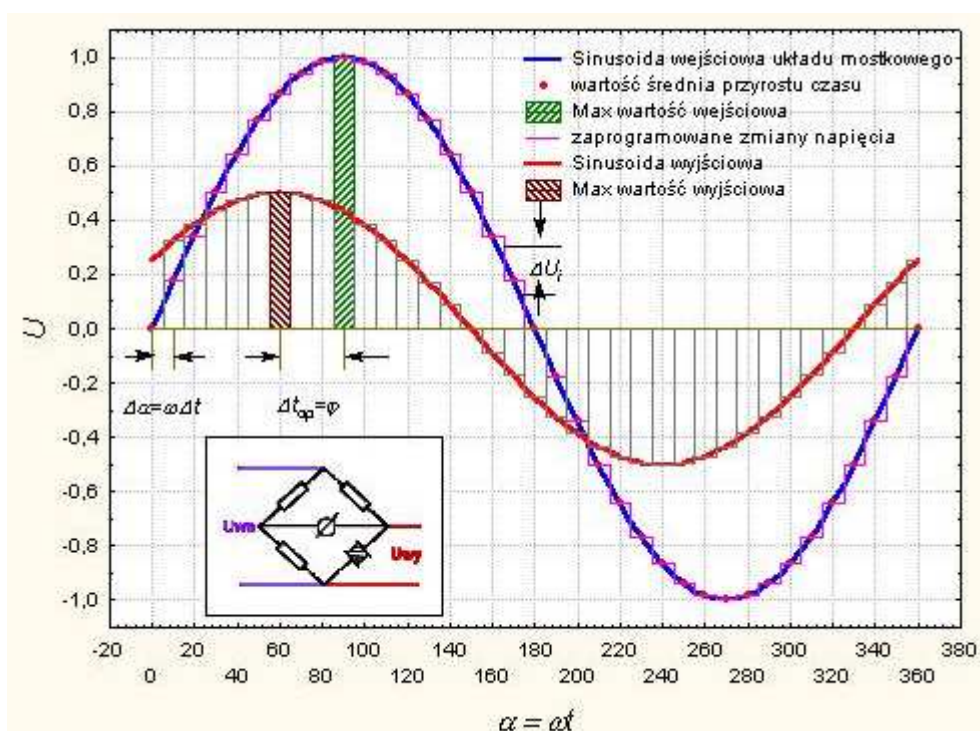
przesunięcie elektryczne związane z inercją ładunku elektrycznego tożsame z kątem fazowym φ dla tej częstotliwości.

W myśl wzoru na impedancję zespoloną w postaci wykładniczej

$$Z = |Z| e^{j\varphi}$$

bezpośredni pomiar kąta fazowego φ względem wektora impedancji Z , okazał się pomiarem prostym, stąd w artykułach specjalistycznych z zakresu elektrochemii czy chemii fizycznej już od początku lat 90-tych pojawiły się wyniki badań, w których przy okazji pomiarów impedancji zaprezentowane zostały spektrometryczne pomiary kąta fazowego, ale bez wnikliwej analizy tych zmian [4, 7, 8, 10, 13÷16, 18, 19, 21, 24, 27÷31, 34÷36, 38, 40, 46, 47, 50÷54, 59÷62, 64, 70÷75, 77, 81, 84, 86].

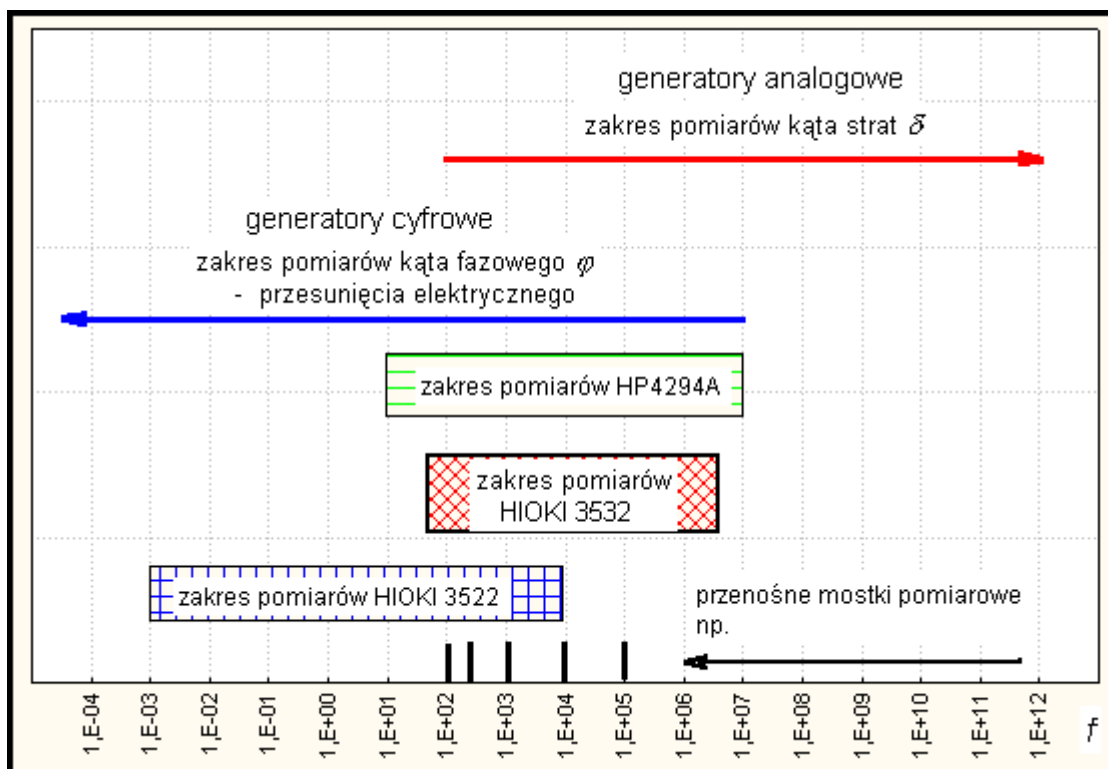
Przedstawione teoretyczne rozważania binarnego kształtowania sinusoidalnego sygnału cyfrowego miało na celu wykazanie łatwej możliwości obserwacji procesów polaryzacji i bezwładności tych procesów w układach mostkowych posiadających taki generator, które w przyrządach analogowych nie były tak proste, zwłaszcza w funkcji zmian częstotliwości f .



Rys. 2.1.1. Kształtowanie wartości sygnału sinusoidalnego U_{we} przy ustalonych przyrostach czasu Δt oraz kąta $\Delta\alpha$ z programowo ustalonych przyrostów sygnału wyjściowego ΔU_i oraz obserwacja tego sygnału na wyjściu układu mostkowego badanej substancji U_{wy} .

Należy również zaznaczyć, że pomiar kąta strat δ metodami rezonansowymi opera się na badaniu dobroci obwodu rezonansowego, co oprócz rozbudowanej aparatury wymaga wykonania większej liczby czynności pomiarowych. Jest on zasadniczo mierzony w zakresie częstotliwości, które pozwalają na budowę stabilnych generatorów LC i RC. Natomiast przy wykorzystaniu techniki cyfrowego kształtowania sygnału sinusoidalnego, kąt φ przesunięcia elektrycznego, może być bezpośrednio mierzony przy pomiarze impedancji w zakresie od bardzo niskich częstotliwości. Na rysunku 2.1.2 przedstawiony jest zakres częstotliwości pracy użytego w badaniach przyrządu HIOKI typu 3532 względem innych modeli. Obecnie na rynku pojawiły się przenośne (podręczne) mostki impedancji o ustalonych częstotliwościach 100, 120, 1000, 10000 i 100000Hz z możliwością pomiaru kąta fazowego co świadczy o rozwoju tej techniki pomiarowej. Warto zwrócić uwagę na występujące

w opisie tych przyrządów inne niż w literaturze podręcznikowej oznaczenie kąta fazowego nie przez φ a przez θ .



Rys. 2.1.2. Zakresy pomiarowe dostępnych aktualnie mostków pomiaru impedancji Z i kąta fazowego.

Przedstawione aspekty techniczne generowania sygnału sinusoidalnego w przyrządach pomiarowych wykazują nie tylko wyższość nowej „binarnej” techniki kształtowania, ale jedyną prostą drogę generowania niskich częstotliwości wykorzystywaną m.in. do pomiarów polaryzacji elektrycznej, zwłaszcza, że sygnał taki może być łatwo przetwarzany i przesyłany do zestawu komputerowego celem rejestracji oraz dalszej obróbki.

W wielu opracowaniach przedstawiono syntezę układów komparacyjnych, mostkowych itp. Zastosowanie w układach pomiarowych techniki cyfrowej, a przede wszystkim mikroprocesorów oraz zastosowanie binarnych dzielników napięcia sterowanych cyfrowo, cyfrowych fazoczułych wskaźników zera oraz cyfrowych źródeł napięcia sinusoidalnego pracujących w oparciu o cyfrową syntezę częstotliwości, umożliwiło zautomatyzowanie procesu pomiarowego, skrócenie czasu pomiaru, zwiększenie funkcjonalności tych przyrządów oraz zwiększenie dokładności pomiaru poprzez wprowadzenie odpowiednich procedur korekcyjnych [57].

2.2. Budowa stanowiska do badania płynów

W końcu lat dziewięćdziesiątych (dokładnie 6 grudnia 1999r.) dzięki rozeznaniu w nowoczesnej technice pomiarowej i jej możliwościach, został sprowadzony przyrząd do badania elektrycznych parametrów elementów elektronicznych – mostek pomiaru impedancji w zakresie od 42Hz do 5MHz, opracowany i wykonany przez firmę japońską HIOKI (rys. 2.2.1). Model ten oznaczony numerem 3532 pozwala na pomiar 14 parametrów elektrycznych ($|Z|$, X , $|Y|$, R_p , R_s , Φ , G , B , C_p , C_s , L_p , L_s , D i Q) przy regulowanym prądzie i napięciu pomiarowym od 10 mV do 5 V z możliwością wymuszenia na badanym elemencie czy substancji określonego napięcia lub prądu [2]. Podstawowa dokładność $\pm 0,08\%$ wartości wskazanej oraz wersja zakupiona z interfejsem RS232C do współpracy z zestawem komputerowym, czyni z tego przyrządu znakomite narzędzie do badań własności elektrycznych nie tylko podzespołów elektrycznych ale i innych materiałów czy substancji.



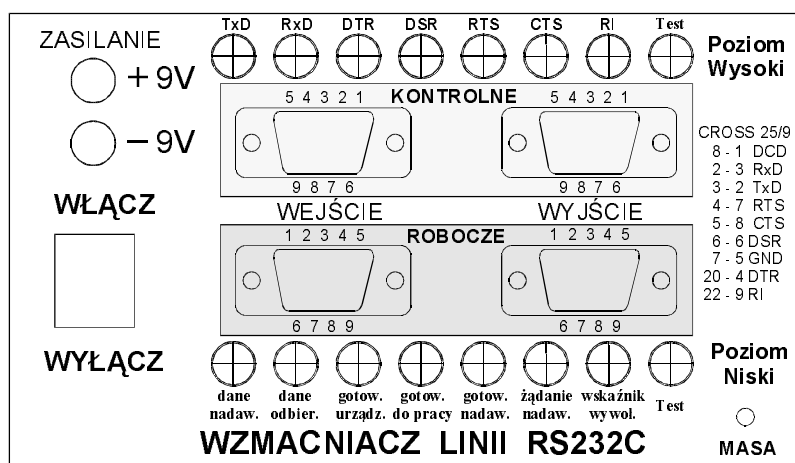
Rys. 2.2.1. Widok czółówki miernika impedancji HiTESTER 3532 f-my HIOKI.

Istotnym elementem wyposażenia zakupionego egzemplarza jest interfejs RS232C umożliwiający sterowanie pracą przyrządu przez komputer osobisty PC (z wyjątkiem włączania i wyłączania), pozwalający na zbudowanie stanowiska z możliwością automatycznej rejestracji mierzonych parametrów. Ponieważ szybkość pomiaru nie jest w projektowanym stanowisku badawczym krytyczna, możliwe było pierwotnie (badania modeli cieczy) zastosowanie wysłużonego zestawu komputerowego do pracy pod DOS'em na procesorze DX486 120MHz.

W czasie uruchamiania zestawu pomiarowego okazało się, że zwyczajne podłączenie kablowe przyrządu z komputerem nie daje możliwości pełnej komunikacji sprzętowej. Po wielu próbach inicjalizację taką udało się uzyskać przy pomocy zmontowanego przeze mnie modułu monitorującego optycznie stan poszczególnych linii sygnałowych. Moduł ten oprócz wzmocnienia sygnału ma możliwość sprzętowego (hardwar'owego) ustawienia (wymuszenia) stanu gotowości transmisji pomiędzy przyrządem i komputerem. Na rys. 2.2.2 przedstawiony jest panel (czołówka) zmontowanego modułu.

Uzyskanie komunikacji pomiędzy przyrządem i zestawem komputerowym było pierwszym problemem do rozwiązania automatyzacji pomiaru. Drugim problemem rozwiązania tego zadania było oprogramowanie. Rozwiązanie tego problemu oparłem na prostych przykładach oprogramowania (wykorzystania) łącza RS232C napisanych w instrukcji fabrycznej w Basic'u [3]. Założyłem automatyzację pomiaru 7-miu istotnych

parametrów (Z , C_p , L_s , φ , D , R_s , X) z równoczesną rejestracją aktualnego czasu T i częstotliwości sygnału pomiarowego f . Założyłem maksymalnie szeroki przedział zmian częstotliwości od 50 Hz do 5MHz, stąd wybrałem do prezentacji jednego modułu skali częstotliwościowej układ logarytmiczny w 10 punktach pomiarowych: 50, 60, 80, 100, 120, 150, 200, 250, 300, 400. Okazało się, że przyjęty zestaw parametrów pozwala na zarejestrowanie tylko 10 punktów częstotliwościowych, ponieważ bufor pamięci przyrządu ulega przepełnieniu. Problem ten wyeliminowałem poprzez zmodyfikowanie programu do cyklicznego (po 10-tym pomiarze) zapisu wyników w określonym zdefiniowanym pliku wyjściowym.



Rys. 2.2.2. Czołówka modułu wzmacniającego, sygnalizującego i ustawiającego stan linii RS232C.

Jednym z istotnych parametrów fizycznych mających wpływ na wyniki jest temperatura, dlatego, kolejnym zadaniem do rozwiązania było skonstruowanie układu grzewczego oraz termometru mogącego współpracować z komputerem. Oferowane w handlu termometry nie spełniały moich założeń, przede wszystkim ze względu na potrzebę zastosowania czujnika termicznego o niewielkich gabarytach oraz brak współpracy z prostym zestawem komputerowym. W oparciu o dane literaturowe [12, 63] (pomijam szczegóły elektroniczne), zbudowałem taki termometr podłączony do łącza równoległego portu drukarki, eksperymentalnie dobierając parametry rezystancyjne linii przesyłowych. Program w oparciu o który ten termometr przysyłał wyniki do komputera, napisany został w Pascalu. Transformacja całego oprogramowania do Pascala pomimo specjalistycznej literatury [11, 12, 22, 37, 55, 58] sprawiła mi kłopoty, zwłaszcza przy inicjalizowaniu rejestrów łącza RS232C, dlatego program po wykonaniu pomiaru, zapisuje wartość tej temperatury w króciutkim roboczym pliku tekstowym. Program wykonawczy w Basic'u uruchamia program napisany w Pascalu, (rejestrując temperaturę w pliku tekstowym), po czym otwiera plik tekstowy z zapisaną temperaturą, którą pobiera, zamyka plik i wpisuje tą temperaturę do wyjściowego pliku rejestrującego wraz ze zmierzonymi parametrami przez miernik impedancji f-my HIOKI. Zasadniczym elementem miernika temperatury jest 3-cyfrowy przetwornik analogowo-cyfrowy C520D [63], a czujnikiem jest skompensowany termicznie układ scalony LM35C. Do podgrzewania naczynka pomiarowego wybrałem sposób wykorzystujący wydzielanie się energii cieplnej na tranzystorze mocy BDP284, którego moc traconą można sterować prądem bazy przy pomocy potencjometru. Rozwiązanie to pozwoliło wykonać układ grzewczy niewielki gabarytowo z możliwością perspektywicznego sterowania.

2.3. Modernizacja stanowiska badawczego do badania próbek modeli skalnych

W powyższym rozdziale opis stanowiska dotyczył badań prowadzonych na próbkach wody z różną zawartością soli NaCl. Przechodząc do badań na próbkach modeli skał, stanowisko zostało zmodernizowane o rejestrowany pomiar temperatury i wilgotności. Widok oraz schemat tego stanowiska został przedstawiony na rysunku 2.3.1. Do realizacji badań poddane modernizacji zostało także oprogramowanie, które ze względu na przewidywane wielodobowe rejestrowanie wyników nie spełniało nowych wymagań. Rejestrację pomiarów powyżej drugiej doby nie udało mi się zrealizować w sposób prosty w Basic'u, dlatego między innymi, oprogramowanie oparłem o Visual Basic, przechodząc z systemu DOS na Windows 98, w którym mogłem przeprowadzić rejestrację wyników wprost w popularnym arkuszu kalkulacyjnym Excel, wykorzystując go do równocześnie do poglądowej prezentacji graficznej (rys. 2.3.2). Po każdym cyklu pomiarowym (51 punktów częstotliwości), wyniki były zapisywane w ścieżce „Pomiary”. Dalsza obróbka tych plików po ewentualnej transformacji do innej postaci, obrabiana była przy pomocy pakietu Statystyki [79].

Na rysunku 2.3.1a przedstawiony jest schemat stanowiska badawczego z użyciem przyrządu firmy HIOKI model 3532 i własnego oprogramowania między innymi do sterowania przekaźnikami 4a i 4b. Zakup miernika impedancji z gotowym oprogramowaniem (bez możliwości jego modyfikacji), np. model HP4294A firmy Hewlett Packard, o nieco szerszym zakresie pomiarowym (rys. 2.1.2), wymagał 5-krotnie wyższej ceny zakupu.

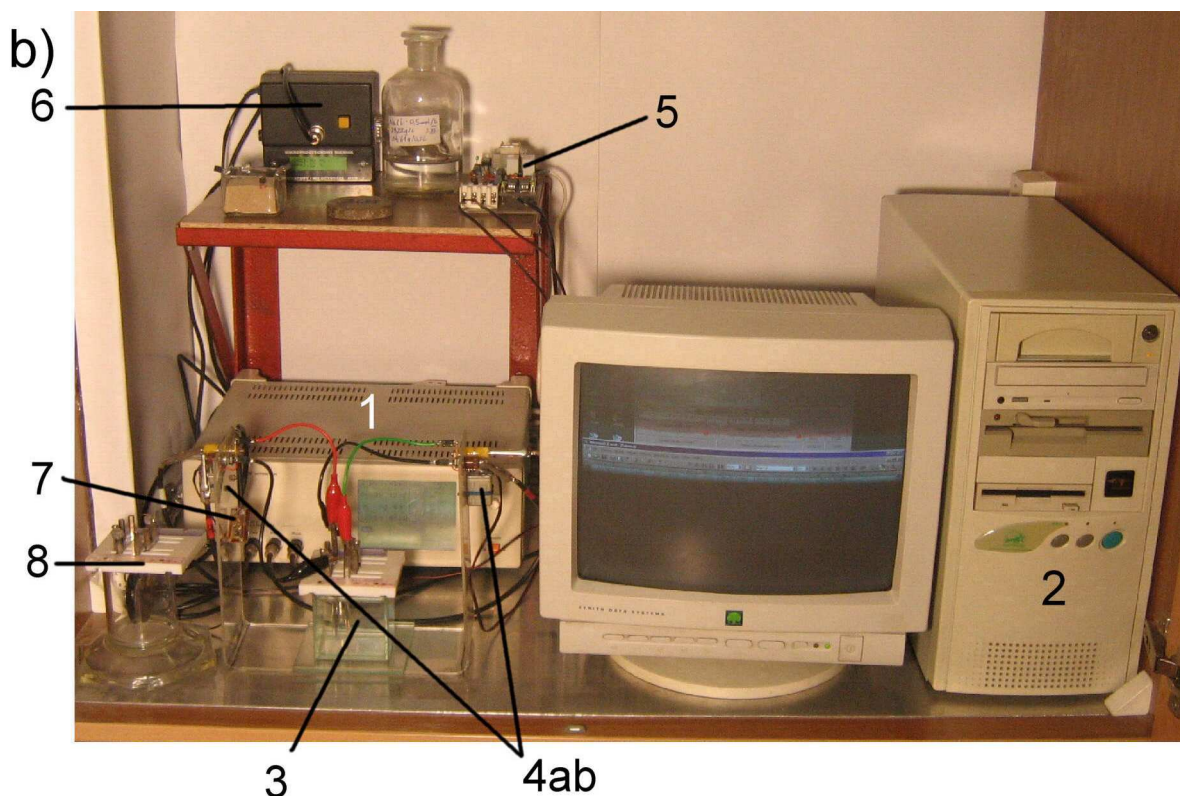
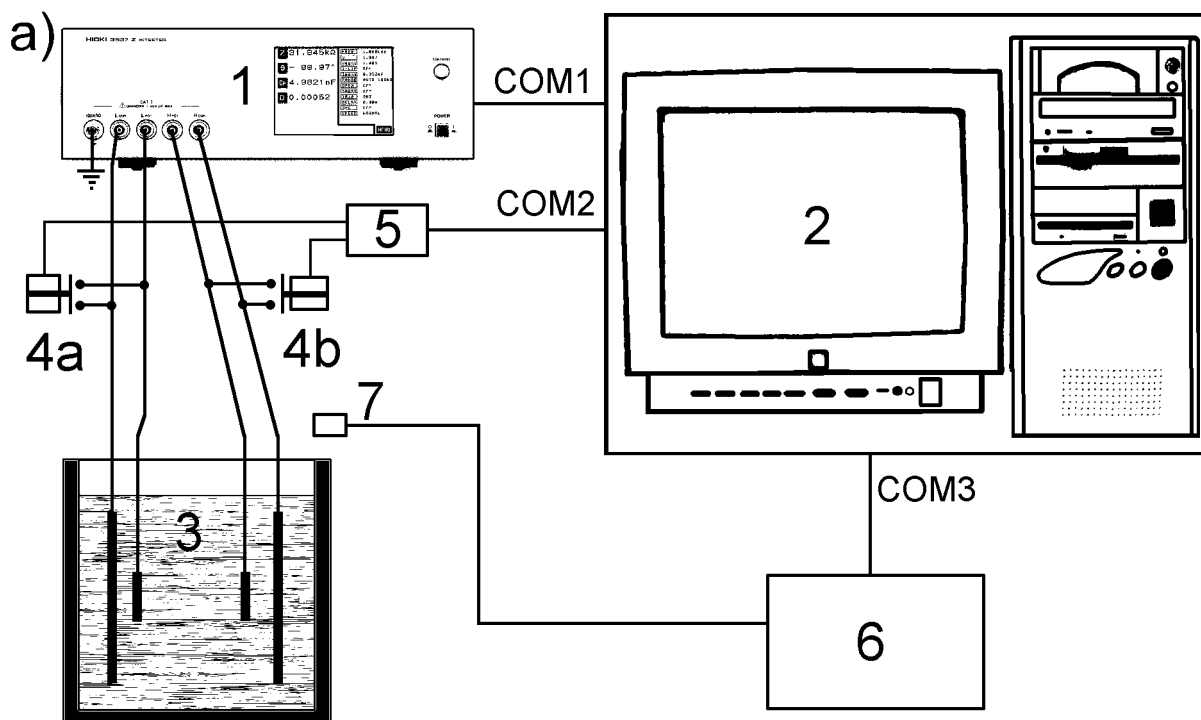
Przedstawiony układ (rys. 2.3.1a) objaśnia prosty sposób przejścia z układu czteroelektrodowego na układ dwuelektrodowy, poprzez zwarcie elektrod prądowych (skrajne elektrody) z elektrodami napięciowymi (pomiarowymi) przy pomocy przekaźników 4a i 4b, realizowane poprzez programowo sterowany port RS323C (COM2).

Widok z rysunku 2.3.1b prezentuje badanie cieczy znajdującej się w naczynku pomiarowym (3), zawierającym cztery elektrody platynowe z możliwością ustawiania odległości pomiędzy nimi (rys. 2.4.2). Takiej samej konstrukcji pokrywa z czterema elektrodami ze stali nierdzewnej (8), pozwala zaobserwować wpływ różnej aktywności elektrodowej.

Rysunek 2.3.2 przedstawia zrzut ekranu z zrealizowanych dwóch cykli pomiarowych oraz w trakcie realizacji trzeciego. W górnej części widoczna jest nakładka skompilowana w Visual Basicu do sterowania procesem badawczym. Po jej uruchomieniu należy ustalić układ elektrod, wpisać ewentualne uwagi, uruchomić pomiary względnie je zakończyć. Prezentowany zrzut został utrwalony w trakcie 131-go pomiaru, w momencie po pobraniu informacji z miernika HIOKI oraz w trakcie pobierania informacji temperatury i wilgotności z mikroprocesorowego modułu MWT-2, co widoczne jest poprzez zieloną sygnalizację otwarcia kanału COM3.

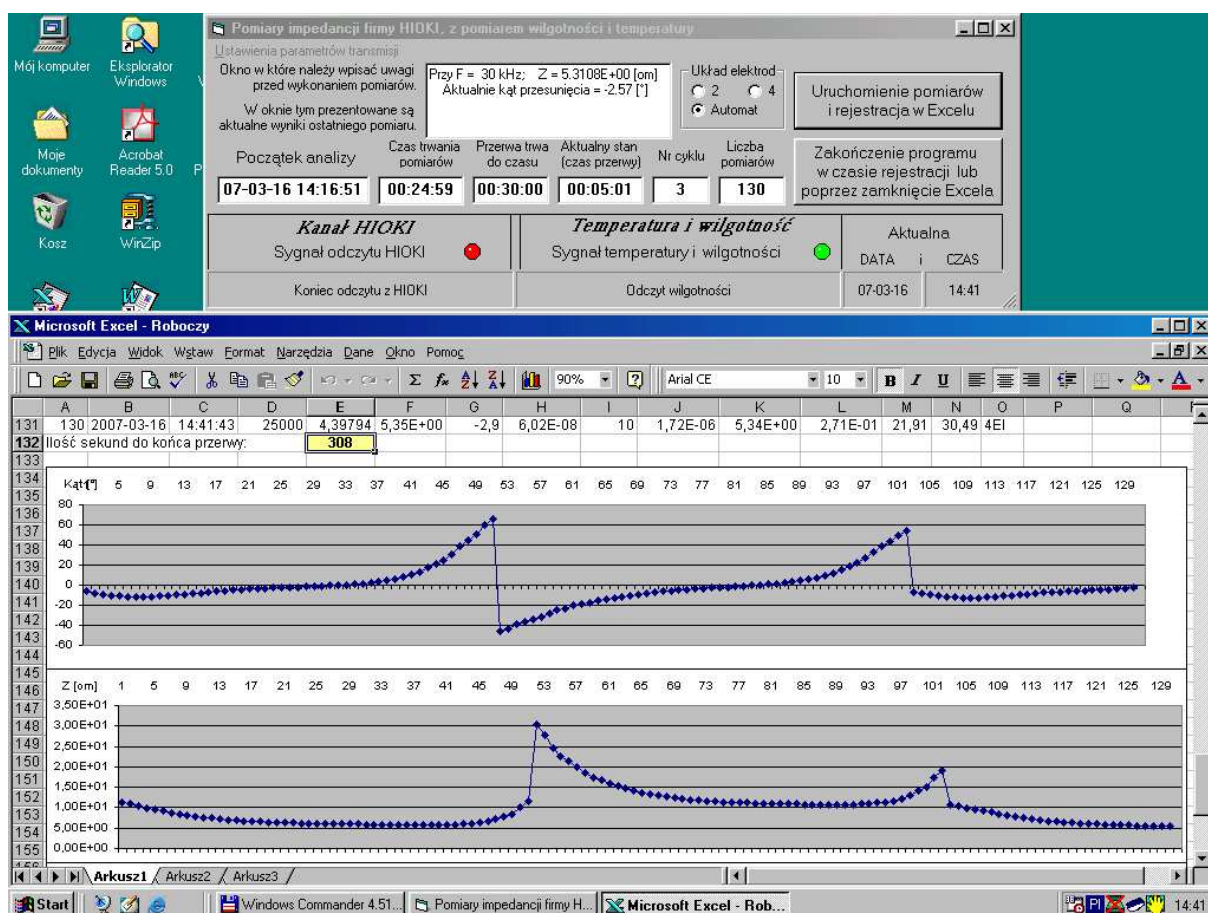
W okienkach informacyjnych podane są parametry czasowe aktualnej analizy: początek badań, sumaryczny czas badań, czas przerwy pomiędzy cyklami pomiarowymi, numer cyklu oraz liczba przeprowadzonych pomiarów. Główne okienko informacyjne informuje jaka jest aktualna częstotliwość badań, prezentowany jest wynik impedancji, kąt przesunięcia elektrycznego oraz temperatura i wilgotność, które po całkowitym odczycie będą wpisane do kolejnej linii (wiersza) w Excelu.

Dolną część ekranu wypełnia Excel, prezentując ostatnią zarejestrowaną analizę, ilość sekund do następnego cyklu pomiarowego łącznie z przerwą oraz graficzną prezentacją dwóch wybranych w programie parametrów zobrazowanych po drugim pomiarze (minimum dwa punkty).



Rys. 2.3.1. Schemat a) i widok b) stanowiska badawczego.

1 – miernik HIOKI typu 3532, 2 – zestaw komputerowy, 3 – naczynko pomiarowe z czterema elektrodami platynowymi, 4ab – przekaźniki, 5 – moduł sterowania przekaźnikami, 6 – moduł pomiaru temperatury i wilgotności, 7 – czujnik pomiaru temperatury i wilgotności typu W101, 8 - pokrywa z czteroelektrodowym układem ze stali nierdzewnej, COM1÷COM3 – linie sterowania i odbioru danych poprzez port RS232C komputera.



Rys. 2.3.2. Zrzut ekranu w czasie realizacji 131 pomiaru.

Założeniem badań próbek skał była obserwacja zmian parametrów elektrycznych w tym przesunięcia elektrycznego i zmian fizycznych ze zmianą ilości wody związanej chemicznie i fizycznie w przestrzeni porowej w funkcji czasu. Jednym z istotnych problemów było ustalenie czasowej realizacji cykli pomiarowych (1 cykl zawiera 51 punktów częstotliwości), w których zmiany parametrów w procesie nasycania przestrzeni porowej wodą z pary wodnej zawartej w powietrzu, wymagały zmiany tempa rejestracji. Ustalono następujące czasy rozpoczęcia cykli pomiarowych: pierwsze trzy cykle pomiarowe zaczynają się co 10 minut, następnie 6 cykli co 15 minut, kolejne 9 cykli co 20 minut, kolejne 10 cykli co 30, a po 10 godzinach badań cykle są rejestrowane co godzinę. Wyniki takich wielodobowych obserwacji przedstawiono na rysunkach 4.1.3, 4.1.4 oraz 4.2.4.

W celu obserwacji temperatury i wilgotności zastosowany został mikroprocesorowy moduł oparty na nowoczesnym monolitycznym czujniku wykonanym w technice CMOS typu W101 (pkt. 7 rys. 2.3.1), w którym kalibrowane mikrosensory wilgotności i temperatury sprzężone są z 14-bitowym analogowo-cyfrowym przetwornikiem.

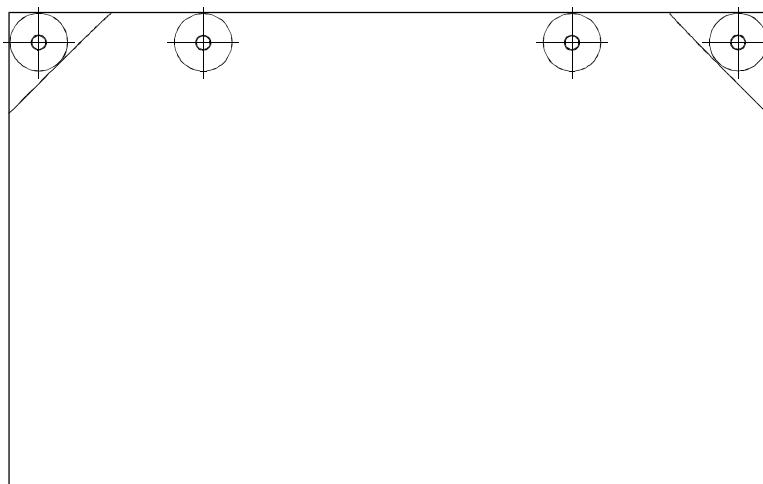
Budowa stanowiska badawczego z użyciem przyrządu firmy HIOKI typu 3532 wymagało z mojej strony znajomości nie tylko zagadnień z zakresu budowy i konstrukcji elektronicznych układów cyfrowych (budowa modułu termometru cyfrowego na podstawie przetwornika analogowo-cyfrowego C520D przy badaniu płynów, budowa modułu sygnalizującego i ustawiającego stan linii RS232C, budowa modułu sterowania przekąźnikami), montażu i wykonania czujników pomiarowych, ale także umiejętności programowego sterowania procesem rejestracji wyników pomiarów zestawem komputerowym z wykorzystaniem Basic'a, a po modernizacji do badań modeli skalnych z Visual Basic'a.

Zarejestrowane wyniki w arkuszu kalkulacyjnym EXCEL [56], wymagały niekiedy przeprowadzenia obróbki skrośnej (wyciągnięcie wyników z różnych rejestracji w celu wizualizacji przekrojowej np. rozdz. 3.6.3 oraz rys. 3.6.2.7, 4.3.1.2÷5 i 4.3.2.2÷6). Końcowa obróbka analityczna i graficzna, wykonana została w przy pomocy pakietu Statystyki [79].

2.4. Konstrukcje czujników pomiarowych

Istotnym etapem budowanego stanowiska badawczego było skonstruowanie czujnika pomiarowego. Ponieważ założonym celem badań było poszukiwanie zmienności parametrów elektrycznych badanej substancji w zmiennym polu elektrycznym, stąd z punktu widzenia obserwacji polaryzacji elektrycznej, w początkowych badaniach wybrany został czujnik pomiarowy typu pojemnościowego. Natomiast w badaniach późniejszych czujnik o zmiennej odległości elektrod od 4 mm (wyjątkowo 3mm) do 30 mm, pozwalał na obserwacje o charakterze pomiaru typu przewodnościowego. Już wstępne badania wykazały niezmiennie interesujące wyniki zmian parametrów elektrycznych z częstotliwością przy badaniu roztworów wodnych, dlatego modyfikację stanowiska pomiarowego ukierunkowałem pod kątem badań cieczy, a zwłaszcza roztworów wodnych soli NaCl jako podstawowego składnika zmineralizowanej wody złożowej oraz uzupełniająco węglowodorów reprezentowanych przez ropę wstępnie oczyszczoną do destylacji frakcyjnej, silnikowy olej napędowy i benzynę bezołowiową.

W tym celu wykonałem kilka prototypowych naczynek pomiarowych testowych w układzie dwuelektrodowym. Jedne z elektrodami połączanymi o $\phi = 48$ mm, drugie z elektrodami ze stali nierdzewnej o $\phi = 100$ mm. W obu przypadkach odległość międzyelektrodowa była regulowana. Natomiast chcąc obserwować zmienność badanych parametrów substancji z wielkością powierzchni elektrod, wykonałem pojemnościowe naczynko pomiarowe typu zanurzeniowego (rys. 2.4.1).



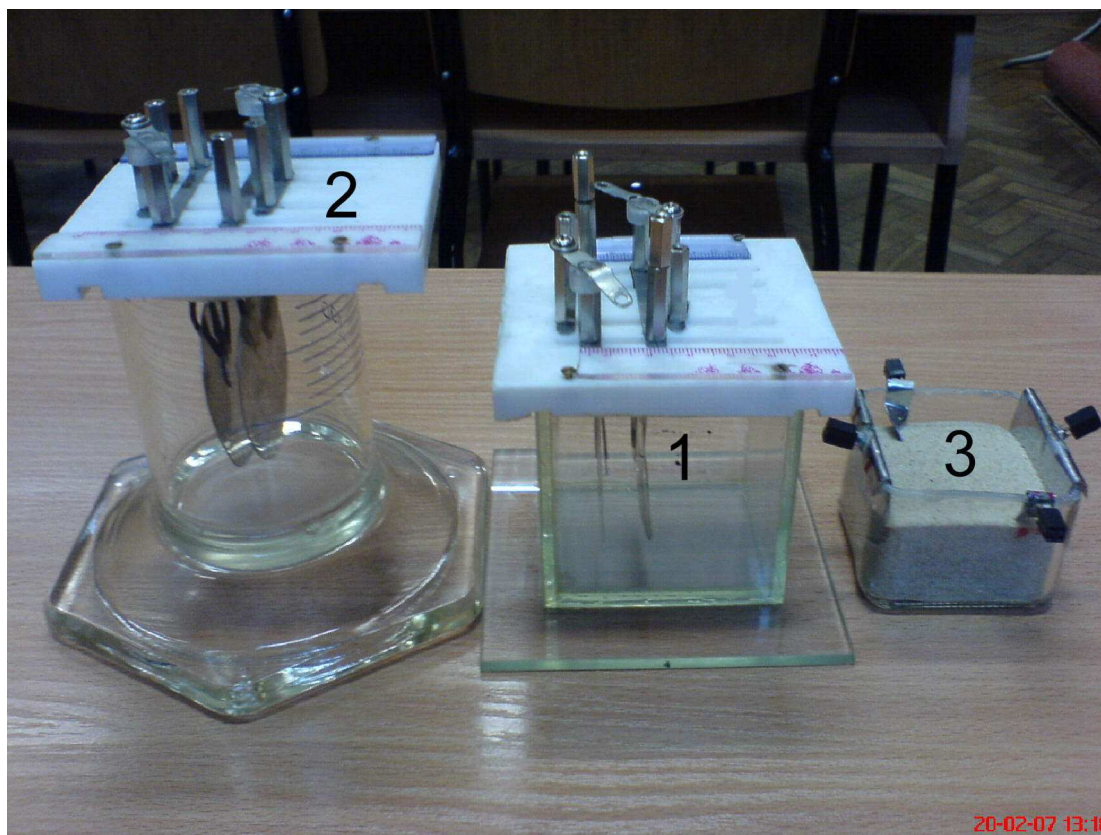
Rys. 2.4.1. Kształt elektrody zanurzeniowej

Pomiary testowe pozwoliły mi na wstępne wyciągnięcie wniosków i propozycji umożliwiających oznaczanie składu mieszaniny cieczy w oparciu o pomiary cechujące, co zostało udokumentowane w postaci zgłoszenia projektu wynalazczego [41], względem którego od grudnia 2000 roku biegnie procedura czystości patentowej oraz zatwierdzania.

Ostateczne badania, których wyniki prezentowane są w niniejszej pracy wykonane zostały w dwu zestawach układu czteroelektrodowego: prądowych o $\phi = 50$ mm i napięciowych $\phi = 10$ mm, przy czym jeden zestaw został wykonany z platyny, drugi ze stali

nierdzewnej (rys. 2.4.2). Oba zestawy umożliwiają pomiar w układzie czteroelektrodowym, a poprzez zwarcie elektrod prądowych z napięciowymi (rys. 2.3.1) w układzie dwuelektrodowym.

Wykonane naczynko pomiarowe do badania płynów pozwala na uzyskanie różnej odległości pomiędzy elektrodami poprzez układ wcięć w pokrywie (rys. 2.4.2).



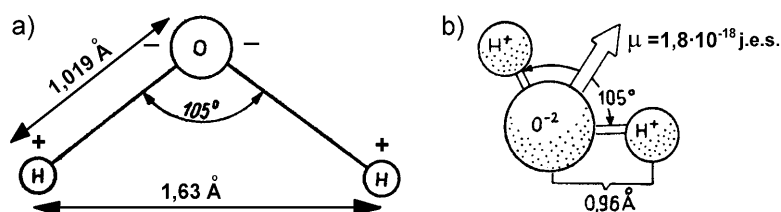
Rys. 2.4.2. Widok naczynka pomiarowego do badania płynów z pokrywą zawierającą czteroelektrodowy układ z platyny (1), pokrywy zawierającej czteroelektrodowy układ ze stali nierdzewnej (2) oraz pojemnik do badania modeli skał sypkich wypełniony piaskiem płuczkowym (3).

3. Testy pomiarowe modeli cieczy złożowych

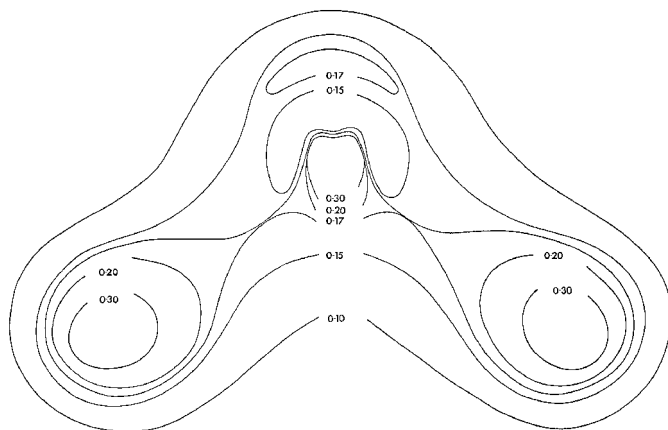
3.1. Polarność cząsteczki wody

Zasadniczym i najbardziej rozpowszechnionym ciekłym rozpuszczalnikiem na Ziemi jest woda [48, 49], a chlorek sodu NaCl najbardziej rozpowszechnioną solą nie tylko w wodach powierzchniowych ale i złożowych (wglębnych). Fakt ten sprawił, że własności wody jako rozpuszczalnika i rozpuszczonej w niej soli NaCl są od dawna wszechstronnie i dokładnie badane [85]. Poniżej zostaną przedstawione istotne parametry i charakterystyki wody oraz roztworów soli NaCl związane z zjawiskiem polaryzacji.

Cząsteczka wody w wyniku niesymetrycznego usytuowania atomu tlenu względem atomów wodoru (rys. 3.1.1, 3.1.2) jest cząsteczką dipolową (biegunowo polarną). Odległość atomu wodoru od tlenu wynosi około $0,9568\text{Å}$ [49], $0,99\text{Å}$ [32], $1,013\text{Å}$ [1] do $1,019\text{Å}$ [65], a odległości atomów wodoru od siebie około $1,54\text{Å}$ [49] do $1,63\text{Å}$ [1, 65].



Rys. 3.1.1. Cząsteczka wody (a) [23, 65], b) [49].



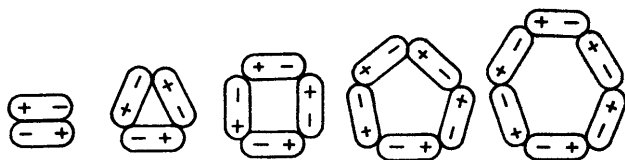
Rys.3.1.2. Mapa gęstości powłok elektronowych molekuly wody [32].

Polarność cząsteczki charakteryzuje tzw. moment dipolowy, który równa się iloczynowi ładunku $\mu = 6,1332 \cdot 10^{-30}$ kulombometrów (Cm) [49] i odległości między środkami ładunków dodatnich i ujemnych l.

Jest to wysoka wartość momentu dipolowego wody, co sprawia, że woda ma bardzo dużą wartość stałej dielektrycznej $\epsilon = 80,1$ w 18°C [1], $80,4$ [5] do $81,0$ [49] w 20°C . Właściwość ta powoduje, że woda ma wyjątkowo duże zdolności rozpuszczania wielu minerałów, którego chemizmem zajmuje się odrębna dyscyplina naukowa - hydrogeochemia [49].

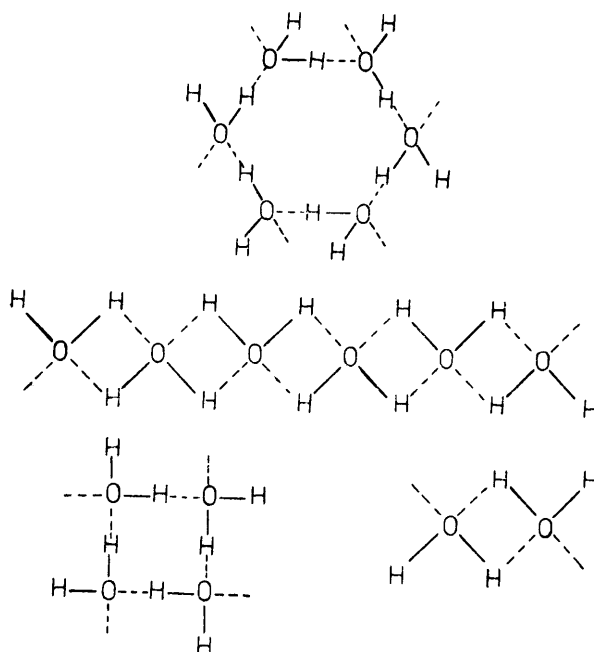
Dipolowy charakter pojedynczych cząstek wody oraz możliwość występowania wiązań wodorowych ułatwia polimeryzację cząsteczek, a więc łączenie się pojedynczych cząsteczek w wielocząsteczkowe asocjacje (rys. 3.1.3 do 3.1.6).

Badania nad cząsteczką wody były są i będą prowadzone, ponieważ struktura molekuly ma wielostronne zachowanie się w zależności od stanu fizykochemicznego [np. 85].



Rys. 3.1.3. Najprostsze asocjacje cząsteczek wody [49].

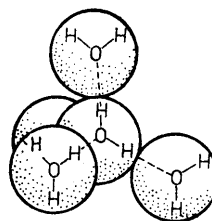
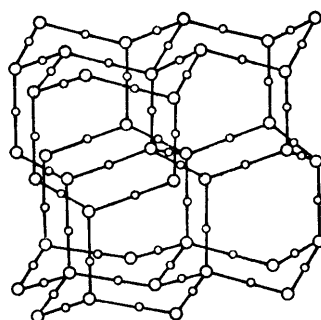
Poprawniejszą formą zapisu chemizmu wody w stanie ciekłym i stałym (lodu) byłoby więc podanie formuły $(\text{H}_2\text{O})_n$. Poszczególne cząsteczki są w pewnym stopniu uporządkowane względem siebie (rys. 3.1.4). Jest to tzw. uporządkowanie bliskiego zasięgu, występujące np. w sieciach krystalicznych. Asocjacje cząsteczek wody, zwłaszcza lodu, mają tendencję do zachowania układów tetraedrycznych, w których każda cząsteczka wody otoczona jest innymi cząsteczkami (rys 3.1.5) [49].



Rys. 3.1.4. Schematy asocjacji cząstek wody [49].

a)

b)



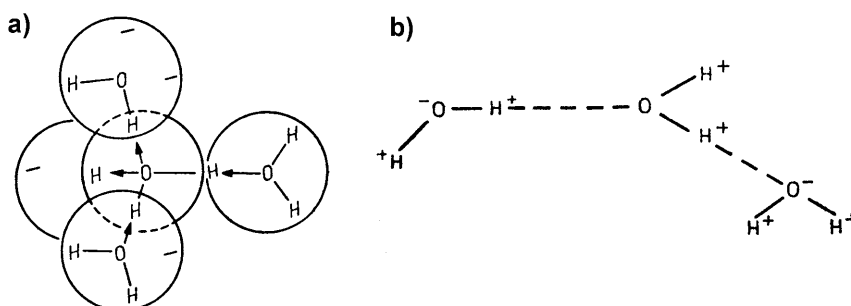
Rys. 3.1.5. Asocjacje cząstek wody (ujęcie przestrzenne) [49]

Liczba n asocjujących cząsteczek zależy od temperatury. Według większości badaczy w temperaturze 0°C wynosi ona najczęściej 6, a w niższych 8. Przebudowa mniejszych polimerów wody w większe przy przejściu wody ciekłej w lód powoduje zwiększenie objętości lodu w stosunku do wody [49].

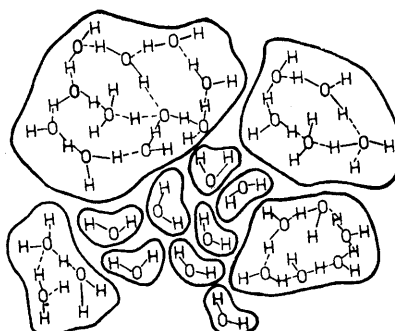
Istnieją również poglądy dotyczące występowania ogromnych polimerów cząstek wody, bardzo szybko rozpadających się i podlegających przebudowie (O. J. Samojłow 1957, W.S. Samarina 1977 i in., rys. 3.1.7). Okres połowicznego rozpadu takich cząsteczek, analogicznie rozumiany jak rozpad pierwiastków promieniotwórczych, wynosi 10^{-10} - 10^{-11} s [49].

Dipole cząstek wody przyciągają się i tworzą większe struktury (asocjacje) poprzez tzw. wiązania wodorowe (rys. 3.1.6). Asocjacje takie są bardzo duże, w temperaturze pokojowej mogą osiągać do 100 cząsteczek [23].

Anomalie własności wody uwarunkowane są głównie dipolowym charakterem pojedynczej jej cząsteczki i zróżnicowanymi systemami asocjacji cząsteczek w roztworach wodnych [49].

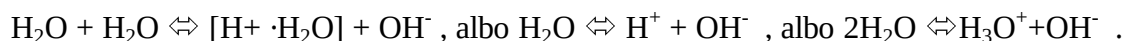


Rys. 3.1.6. Asocjacje cząstek wody (a) [1, 49], dysocjacja cząsteczek wody (b) [23].



Rys. 3.1.7. Polimery cząstek wody [49].

Dipolowe cząsteczki wody nie tylko tworzą między sobą asocjaty, lecz również, oddziaływując ujemnym biegunem cząsteczki dipolowej na jądro wodorowe sąsiedniej cząsteczki wody, mogą spowodować rozpad tej cząsteczki na jony, jej dysocjację:



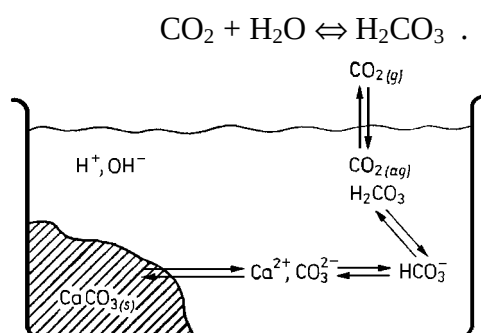
Ponieważ reakcja ta jest odwracalna, stopień dysocjacji określany jest z iloczynu jonowego wody K_w zależnego od temperatury i wynosi w temperaturze 22°C $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ dla jonów $[\text{H}^+]$ i $[\text{OH}^-]$. Do badań przesunięcia elektrycznego ϕ używana była woda czterokrotnie destylowana o $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ czyli o $\text{pH}=7$.

Przedstawione parametry wody jako substancji cechującej się wysoką polarnością miało na celu wykazanie ważności tej cechy z punktu widzenia pomiarów przesunięcia elektrycznego oraz oddziaływania na inne substancje, które są przez wodę rozpuszczane.

3.2. Rozpuszczalność substancji w wodzie

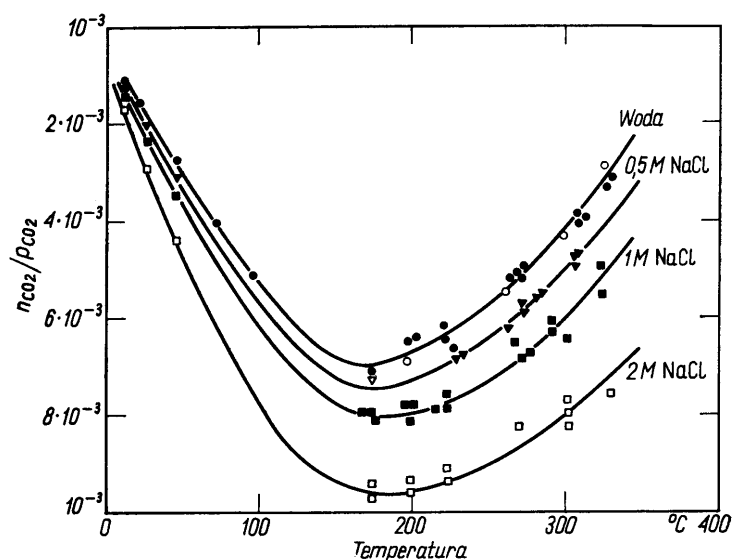
Poprzez swoją polarność woda stanowi bardzo dobry rozpuszczalnik, dlatego uzyskanie stanu czystego w granicach przewodności mniejszych niż $10^{-6} [(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}]$ wymaga specjalnych czynności i zabiegów [26].

Ze względu na konieczność prowadzenia dokładnych pomiarów analitycznych, używanie wody jednokrotnie destylowanej okazało się wysoce niewystarczające, ponieważ jej parametry elektryczne były niskie. Dlatego do przeprowadzonych badań używana była woda czterokrotnie destylowana w aparacie do dwukrotnej destylacji. Istotną poprawę jakości wody uzyskano dodając około 3 g NaOH (cz.d.a.) i nieco (około 0,5 g) KMnO_4 w celu uwolnienia wody od związków organicznych, CO_2 i NH_3 . Tak uzyskana woda destylowana posiadała wystarczającą jakość, która obniżała się przy dłużej wykonywanych pomiarach wskutek rozpuszczania się dwutlenku węgla z powietrza (rys. 3.2.1):



Rys. 3.2.1. Układ „rozpuszczanie – wytrącanie” CaCO_3 [23].

Istotna rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie oraz w roztworach chlorku sodowego, wyrażona stosunkiem ułamka molowego CO_2 w roztworze (n_{CO_2}) do ciśnienia cząstkowego w fazie gazowej (p_{CO_2}) w funkcji temperatury, przedstawiono na rys. 3.2.2. Charakterystyczny jest spadek rozpuszczalności CO_2 ze wzrostem stężenia chlorku sodowego w zakresie do 100°C .



Rys. 3.2.2. Rozpuszczalność CO_2 w wodzie i roztworach chlorku sodowego [49].

3.3. Chlorek sodu jako podstawowy składnik mineralizacji wód złożowych

Jon chlorkowy Cl^- należy do najbardziej rozpowszechnionych anionów w wodach podziemnych, szczególnie głębokich. Towarzyszy on zawsze jonom sodu i potasu, wywołując zasolenie wód, które w skrajnych przypadkach może przekraczać 300 g/l, przy czym w wodach mineralnych stosunek $\text{Na}^+:\text{K}^+$ nie przekracza zwykle 14:1. Jon chlorkowy rzadziej związany jest z jonami wapnia i magnezu [65]. W głębokich wodach reliktowych źródłem jonu chlorkowego są wody morskie dawnych epok geologicznych.

Gradient hydrogeochemiczny czyli wzrost stężenia mineralizacji ogólnej wyrażony w g/l na 100 m wzrostu głębokości w utworach mezozoicznych Polski niżowej wynosi w przedziale głębokości 200-2800 m średnio 5,7 g/l/100m [65].

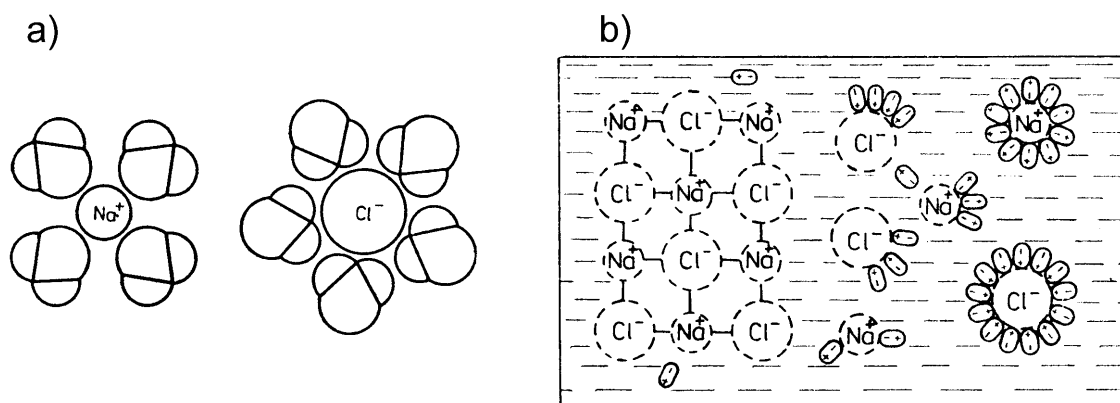
Wody złożowe na terenach naftowych zawierają 70-95% NaCl. Dlatego więc przy badaniu oporności właściwej wód złożowych można często założyć, że mamy roztwór tylko jednej soli NaCl, przyjmując, że jej zawartość w roztworze odpowiada ogólnej ilości soli rozpuszczonych w danej wodzie. W filtracie płuczki również przeważa chlorek sodu, wobec czego filtrat płuczki możemy również uważać za roztwór jednej tylko soli NaCl [67, 68].

Rozpuszczalność związków chemicznych w wodzie zależy od temperatury co pokazano w tab. 3.3.1.

Tabela 3.3.1. Zależność rozpuszczalności w wodzie od temperatury, g/100 H_2O [23].

Substancja	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]					
	0	20	40	60	80	100
NaCl	35,7	36,0	36,6	37,3	38,4	39,8

Woda jako dipol ma własności otaczania dodatniego jonu przez ujemnie naładowaną część swojej cząsteczki lub odwrotnie (rys. 3.3.1a), w ten sposób izoluje jon od jonów otaczających i neutralizuje siły integrujące strukturę krystaliczną. Jon otoczony przez cząsteczki wody może opuścić strukturę kryształu, przejść do roztworu i stać się jonem rozpuszczonym (rys. 3.3.1b).



Rys. 3.3.1. a) Rozpuszczanie jonów soli NaCl w wodzie [23].

b) Schemat rozpuszczania kryształu halitu i hydratacji jonów [49].

3.4. Ustalenie koncentracji soli NaCl do badań własności elektrycznych

Pierwsze pomiary wody mineralizowanej solą NaCl przeprowadzone zostały w celu określenia progu czułości, od którego widoczne są zmiany parametrów elektrycznych względem wody czterokrotnie destylowanej, której procedura wykonania została omówiona w rozdziale 3.2. Po wstępnych badaniach zrezygnowałem z najniższej koncentracji (stężenia) soli NaCl tzn. 10^{-6} mola/l odpowiadającego 0,058 mg/l, ponieważ nie zauważyłem istotnych zmian względem wody destylowanej. Zmiany takie widoczne są od koncentracji (stężenia) 10^{-5} mola/l tzn. 0,584 mg/l i wartość tą (stężenie) uznałem za próg czułości badań elektrycznych własności wody zmineralizowanej solą NaCl. Wstępna analiza pierwszych badań wykazała, że dekadowe zmiany koncentracji (stężenia) są wystarczające do 10^{-3} mola/l. Powyżej tej wartości w celu bliższego poznania zmian mierzonych parametrów, okazało się konieczne wykonanie stężeń pośrednich. W tabeli 3.4.1 wyszczególnione są koncentracje molowe soli NaCl i ich odpowiedniki wagowe.

Tabela 3.4.1. Ustalone stężenia soli NaCl w wodzie czterokrotnie destylowanej.

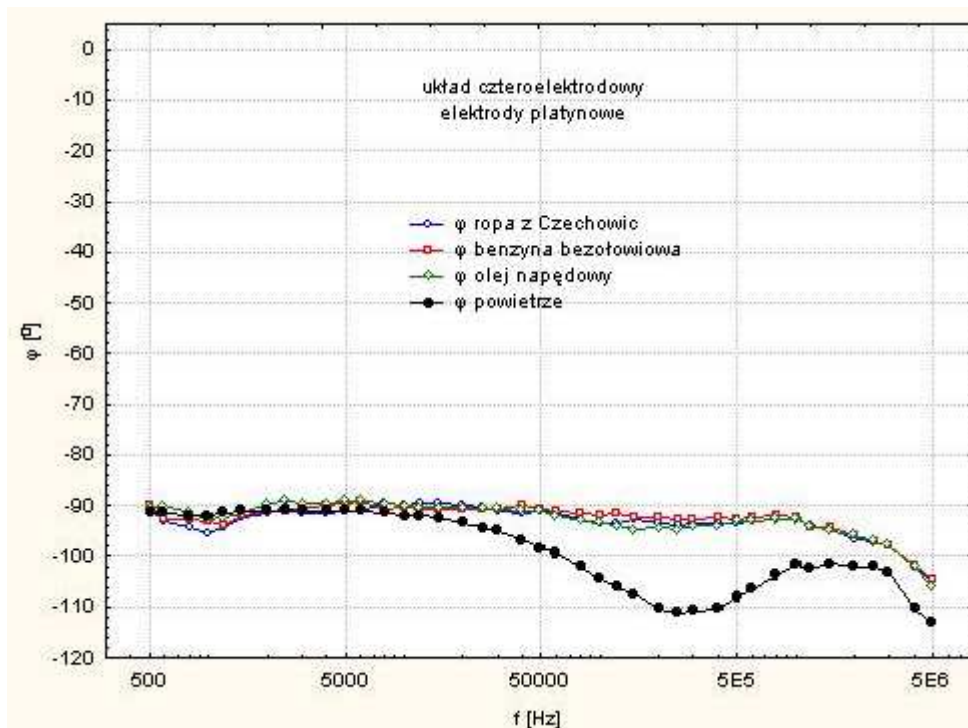
Lp.	Stężenie	
	mol/l	g/l
1	0,00001	0,00058
2	0,0001	0,00584
3	0,001	0,0584
4	0,005	0,2922
5	0,01	0,5844
6	0,05	2,922
7	0,1	5,844
8	0,5	29,22
9	1	58,44
10	5	292,2

3.5. Testy wybranych węglowodorów

Oprócz badań polaryzacji wodnych roztworów NaCl wykonane zostały badania niektórych węglowodorów. Jako ich reprezentacje wybrano:

- 1) ropę wstępnie oczyszczoną i przygotowaną do destylacji z rafinerii Trzebinia (tab. 3.5.1),
- 2) olej napędowy,
- 3) benzynę bezołowiową zakupioną na stacji paliw CPN.

Rysunki 3.5.1 i 3.5.2 prezentują zachowanie się kąta przesunięcia sygnału elektrycznego wybranych węglowodorów w układzie czteroelektrodowym i dwuelektrodowym odniesione do powietrza.

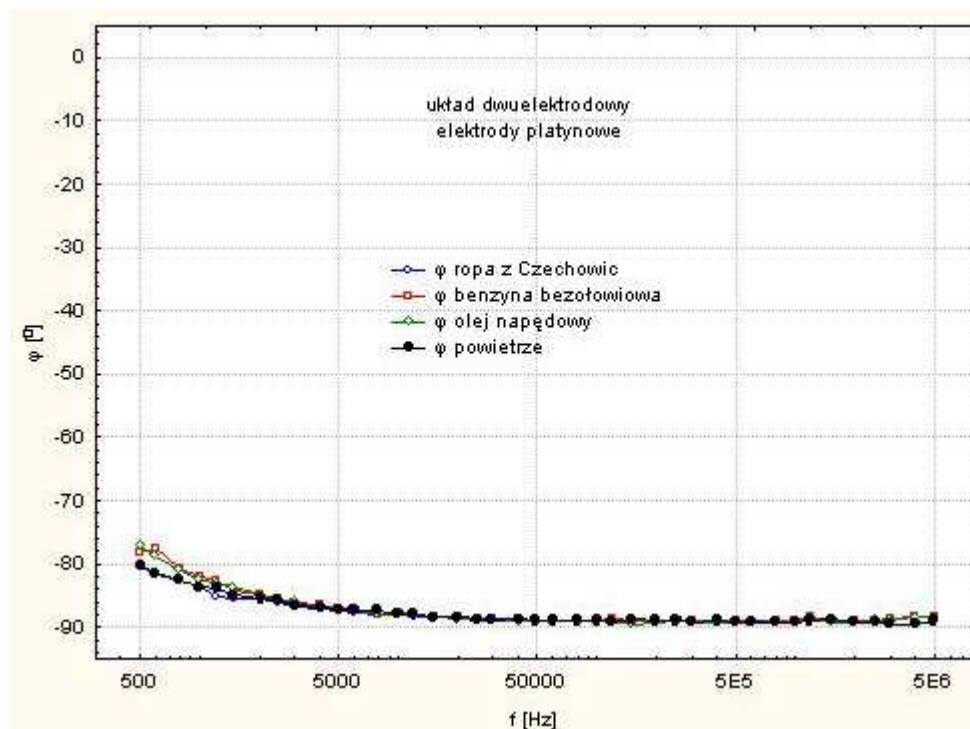


Rys. 3.5.1. Pomiary kąta przesunięcia elektrycznego w wybranych węglowodorach dla układu czteroelektrodowego na elektrodach platynowych.

W tabeli 3.5.1 wymienione są podstawowe parametry ropy z Czechowic użytej do badań.

Tabela 3.5.1.

Własność	Wartość
Gęstość w 20 ⁰ C [g/cm ³]	0,806
Lepkość w 50 ⁰ C [cSt]	2,3 – 1,13 ⁰ E
Zawartość siarki [% mas.]	0,27
Zawartość koksu [% mas.]	0,51
Zawartość asfaltów twardych [% mas.]	0,09
Zawartość chlorków [mg/1000 cm ³]	0
Zawartość popiołu [% mas.]	n.z.
Zawartość parafin [% mas.]	5,0
Temp. Krzepnięcia wydz. parafin [°C]	+55
Temperatura krzepnięcia [°C]	-24
Liczba kwasowa	0,08
Zawartość H ₂ S [mg/1000cm ³]	n.z.
Zawartość zanieczyszczeń	Ślady
Zawartość wody [% mas.]	0,1



Rys. 3.5.2. Pomiary kąta przesunięcia elektrycznego w wybranych węglowodorach dla układu dwuelektrodowego na elektrodach platynowych.

Ogólnie opisując wymienione ciecze, należy stwierdzić ich niewielkie zanieczyszczenie w porównaniu do spotykanych w praktyce przemysłowej rop silnie zasiarczonych czy zmineralizowanych, co objawiło się niewielkimi rozrzutami wyników pomiarów badanych cieczy.

Należy tu również podkreślić problemy wynikające z wpływu zwłaszcza benzyny na wykonane pokrywy naczyń pomiarowych wykonanych ze szkła organicznego i kleju użytego do obramówki pokryw, które po kilku pomiarach uległy pod wpływem spęcznienia rozpadowi. W następnych pomiarach testowych użyte zostały pokrywy z tekstolitu wytrzymujące oddziaływanie badanych węglowodorów, ale o znacznie gorszych parametrach elektrycznych. Ostatecznie pokrywy wykonane zostały z teflonu.

Wytypowane ciecze węglowodorowe do przeprowadzonych badań stanowią podstawowe (proste) składowe ciecze węglowodorowych spotykanych w przestrzeni porowej skał zbiornikowych, co wydaje się być ujęciem reprezentacyjnym tych składowych, a prezentowane wyniki wykazują niski stopień polaryzacji w polu elektrycznym.

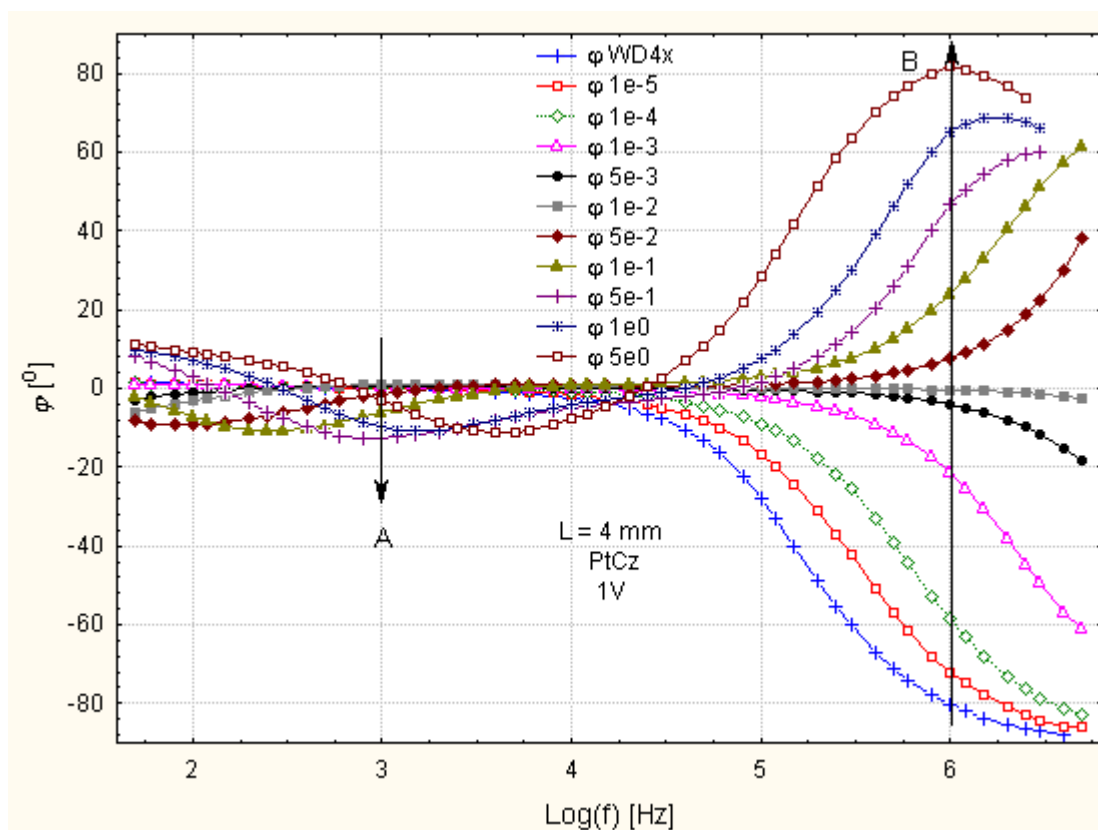
3.6. Testowe wyniki badań środowiska wodnego

Pomiary przesunięcia sygnału elektrycznego wykonane na stanowisku opisanym w drugim rozdziale, prowadzone były jako pomiary spektrometryczne przy zmianie częstotliwości od 50Hz do 5MHz w układzie dekadowym, w dziesięciu punktach częstotliwości określonych wartościami dekady: 5, 8, 10, 12, 13 15 20, 25, 30, 50. W skrajnych przypadkach przy przekroczeniu zakresu pomiarowego miernika (ponad 200M Ω) zakres częstotliwości musiał być ograniczony (np. od 80Hz przy pomiarze kondensatora pustego – powietrznego, czy 4MHz dla niewielkich mineralizacji i małej odległości elektrod).

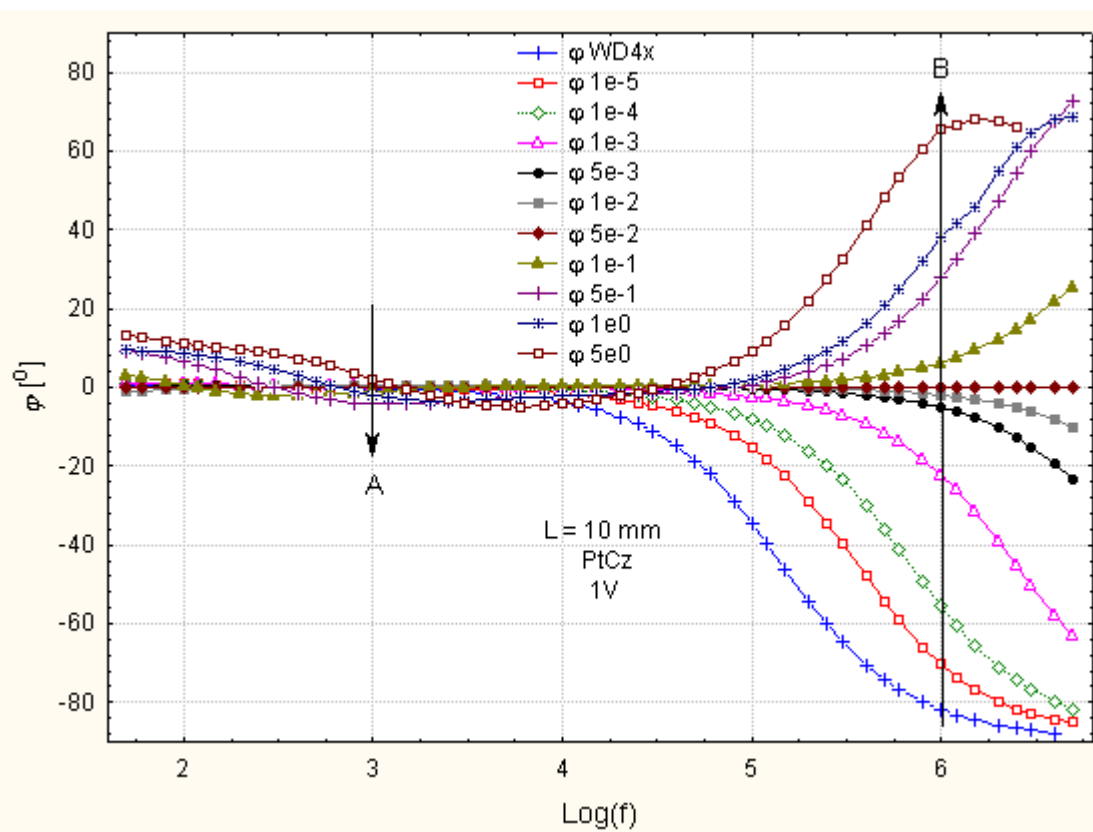
Polaryzacja elektryczna obserwowana w tak niskich częstotliwościach, uzależniona jest od dużej ilości czynników wewnętrznych substancji badanej oraz od czynników zewnętrznych. Do czynników wewnętrznych należy zaliczyć przede wszystkim oddziaływanie sił i pól pomiędzy cząsteczkami, które zależy od rodzaju i ilości cząsteczek, co w badanym przypadku związane jest z mineralizacją wody (rozdział 3.2). Natomiast do czynników zewnętrznych zaliczyć należy temperaturę, ciśnienie, rodzaj i układ geometryczny elektrod pomiarowych, do którego należy zaliczyć wielkość elektrod pomiarowych oraz odległości pomiędzy nimi oraz natężenie pola elektrycznego. Poniżej zostaną omówione wyniki badań uzależnionych od wymienionych czynników i parametrów oprócz badań wpływu ciśnienia, które wymagałoby istotnie (wielokrotnie) technicznie rozbudowanego stanowiska badawczego.

3.6.1. Wyniki pomiarów w układzie czteroelektrodowym

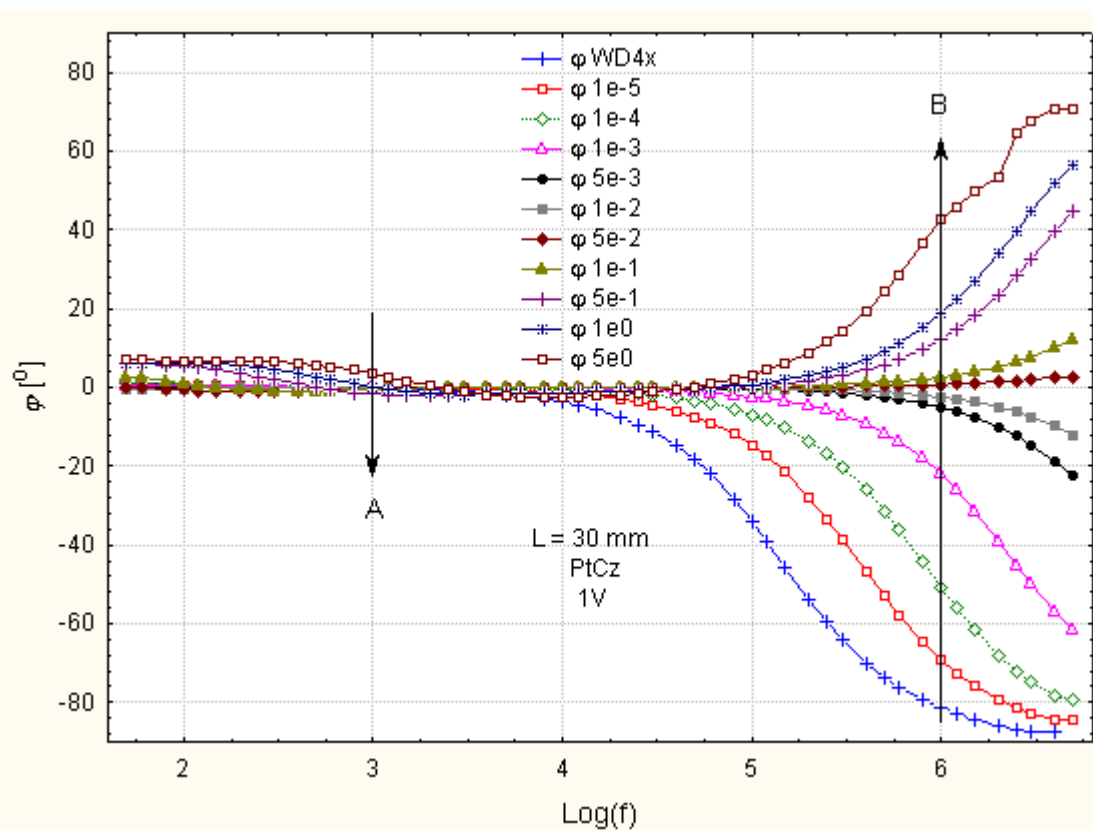
Pomiary w układzie czteroelektrodowym wykonane zostały zarówno z użyciem elektrod platynowych (PtCz) jak i ze stali nierdzewnej (FeCz).



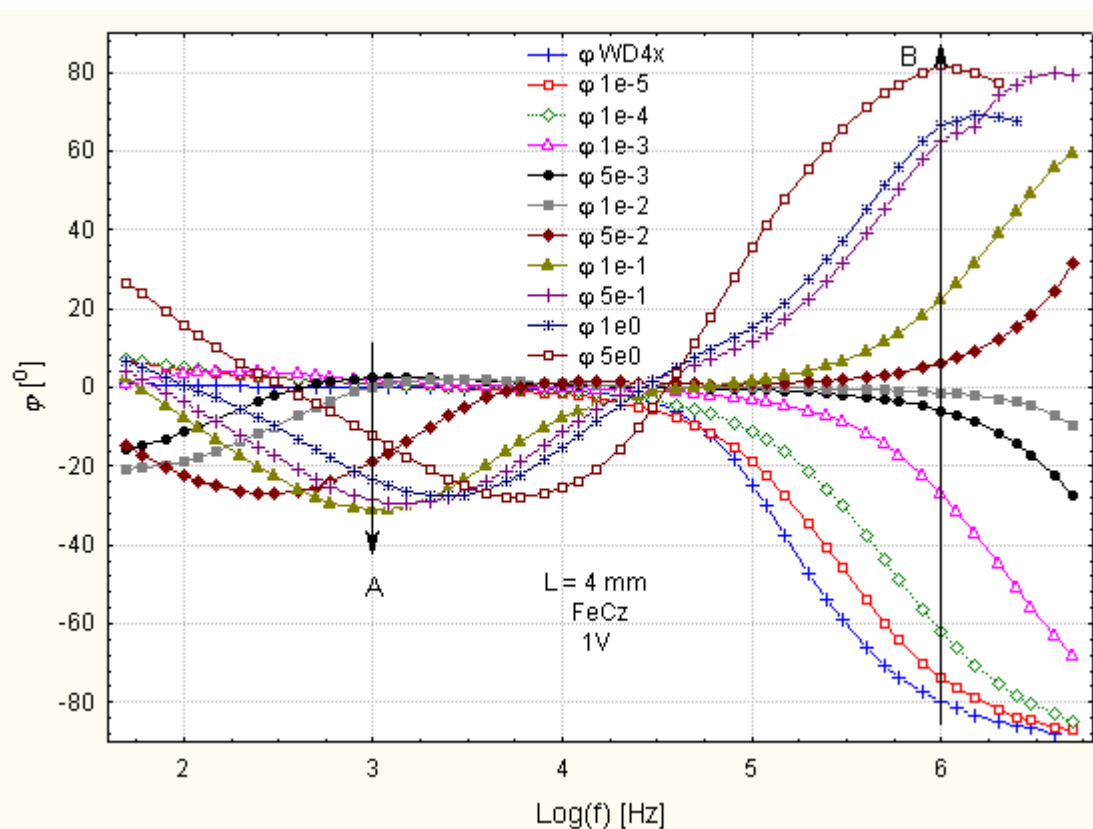
Rys. 3.6.1.1. Zmiana kąta fazowego φ od częstotliwości f i koncentracji soli C , przy małej odległości między platynowymi elektrodami prądowymi $L=4$ mm.



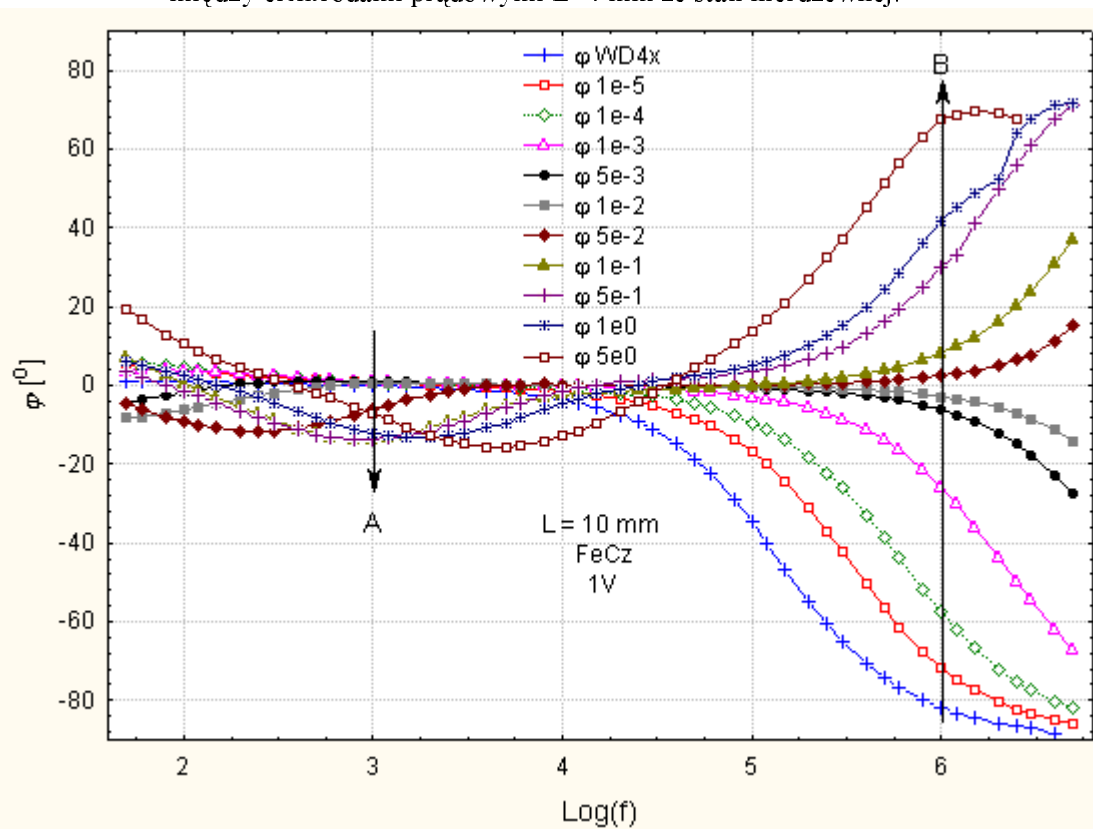
Rys. 3.6.1.2. Zmiana kąta fazowego φ od częstotliwości f i koncentracji soli C , przy średniej odległości między platynowymi elektrodami prądowymi $L=10$ mm.



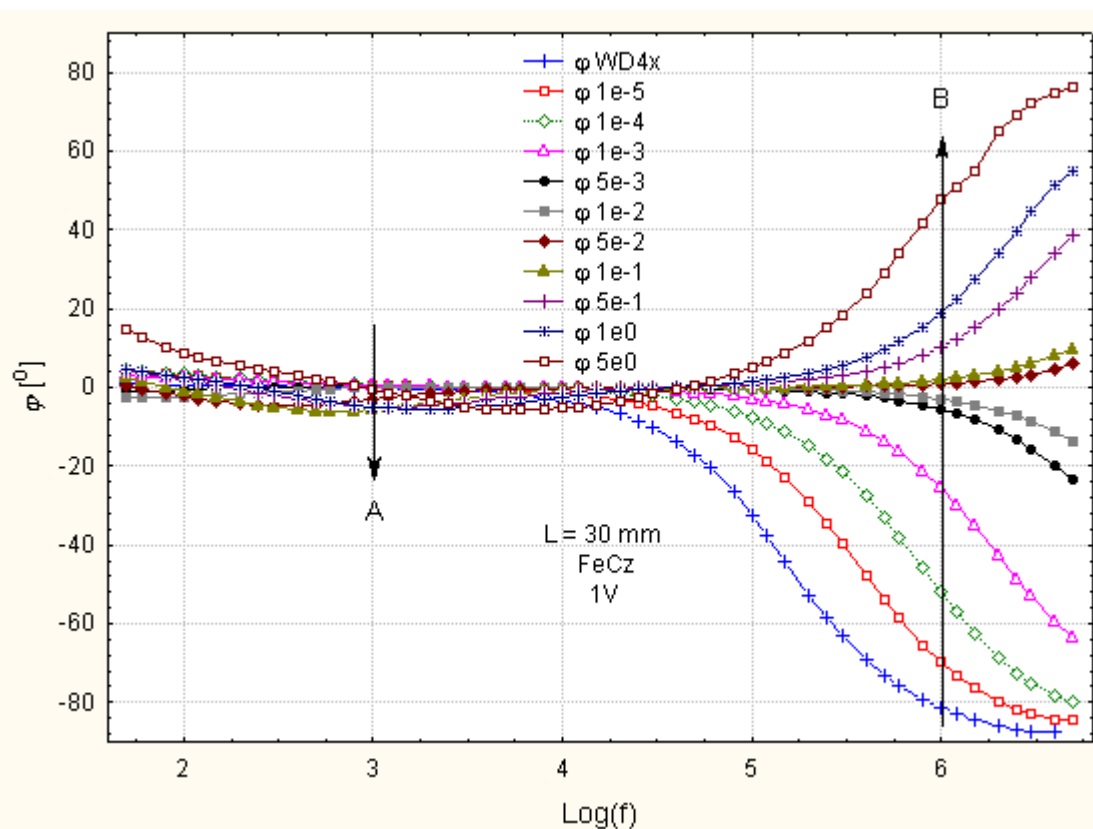
Rys. 3.6.1.3. Zmiana kąta fazowego φ od częstotliwości f i koncentracji soli C , przy dużej odległości między platynowymi elektrodami prądowymi $L=30$ mm.



Rys. 3.6.1.4. Zmiana kąta fazowego φ od częstotliwości f i koncentracji soli C , przy małej odległości między elektrodami prądowymi $L=4$ mm ze stali nierdzewnej.

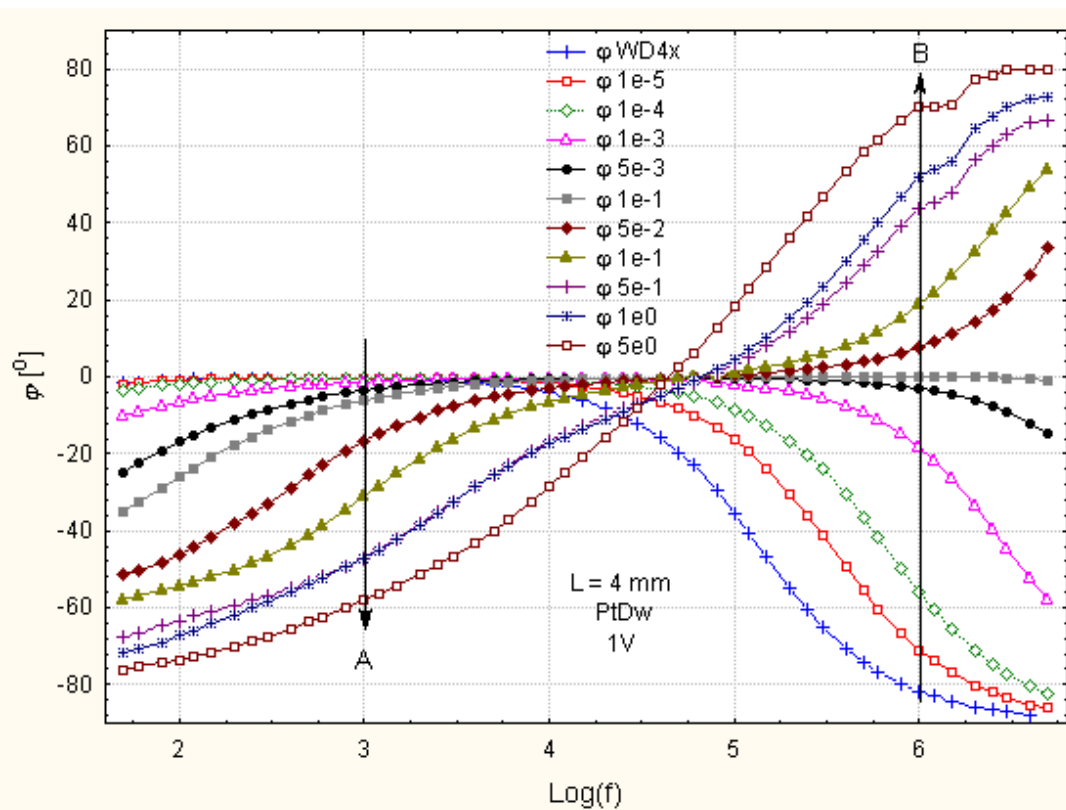


Rys. 3.6.1.5. Zmiana kąta fazowego φ od częstotliwości f i koncentracji soli C , przy średniej odległości między elektrodami prądowymi $L=10$ mm ze stali nierdzewnej.

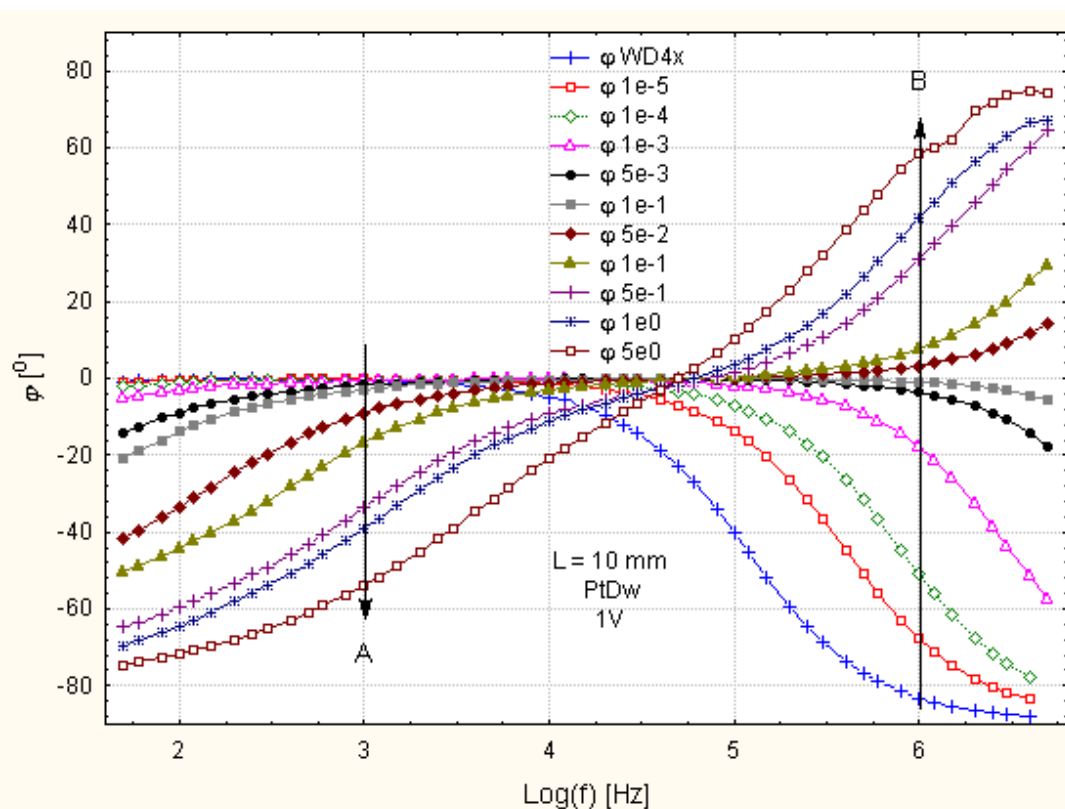


Rys. 3.6.1.6. Zmiana kąta fazowego φ od częstotliwości f i koncentracji soli C , przy dużej odległości między elektrodami prądowymi $L=30$ mm ze stali nierdzewnej.

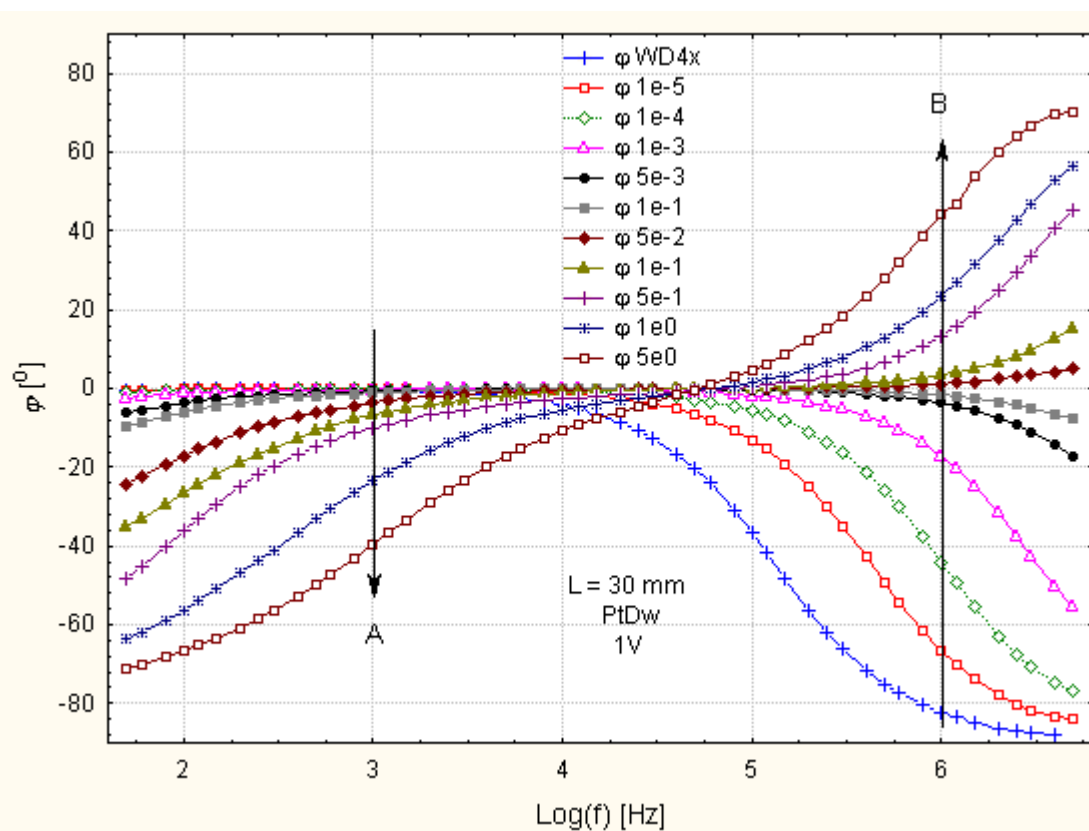
3.6.2. Wyniki pomiarów w układzie dwuelektrodowym



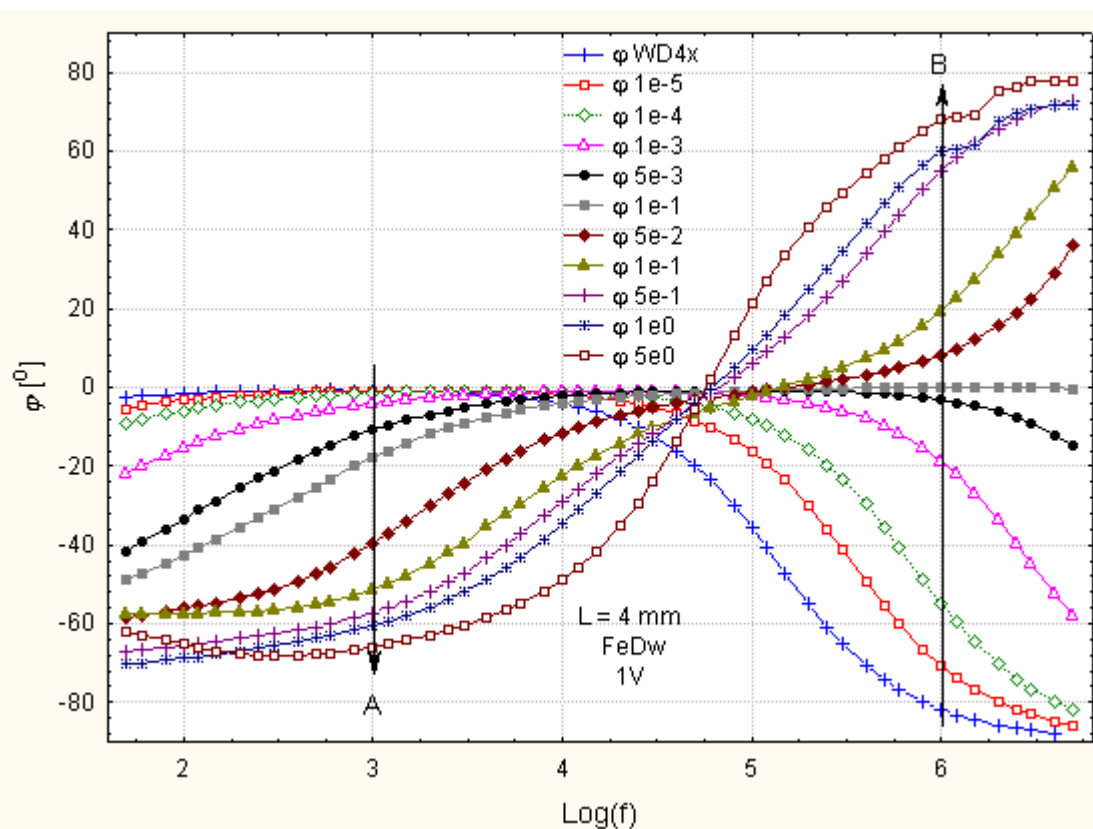
Rys. 3.6.2.1. Zmiana kąta fazowego φ od częstotliwości f i koncentracji soli C , przy małej odległości między platynowymi elektrodami prądowymi $L=4$ mm.



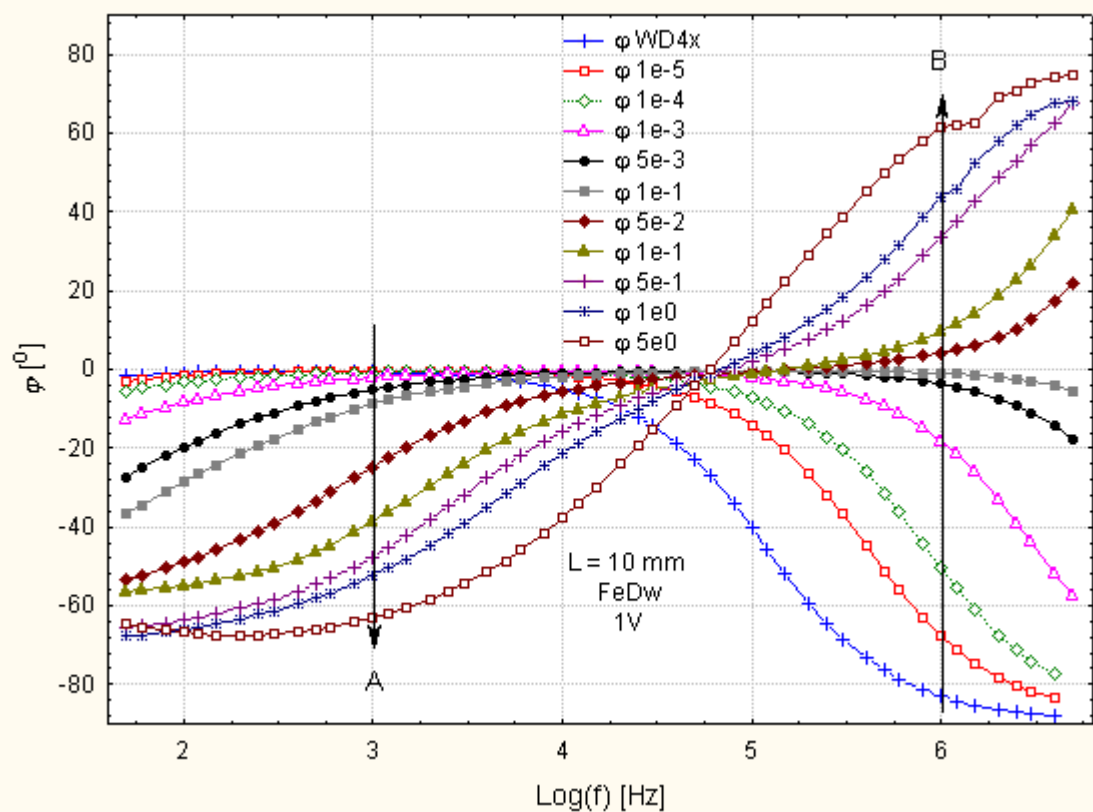
Rys. 3.6.2.2. Zmiana kąta fazowego φ od częstotliwości f i koncentracji soli C , przy średniej odległości między platynowymi elektrodami prądowymi $L=10$ mm.



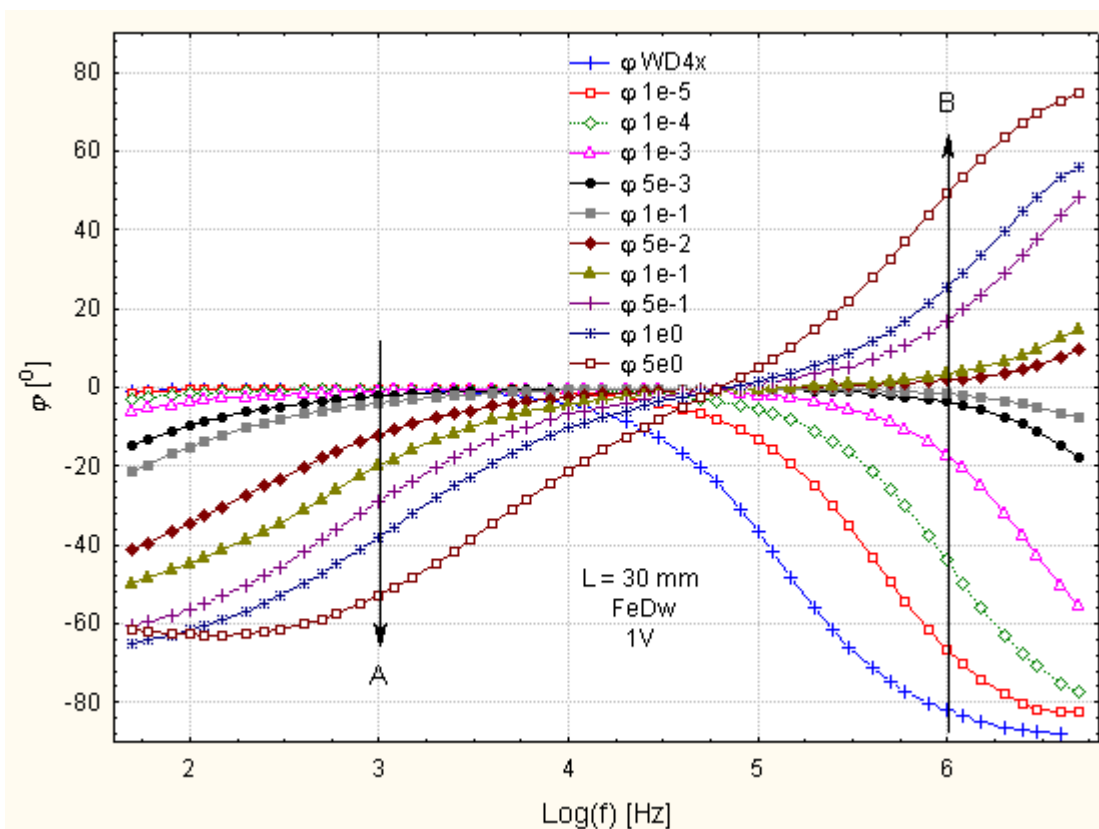
Rys. 3.6.2.3. Zmiana kąta fazowego φ od częstotliwości f i koncentracji soli C , przy dużej odległości między platynowymi elektrodami prądowymi $L=30$ mm.



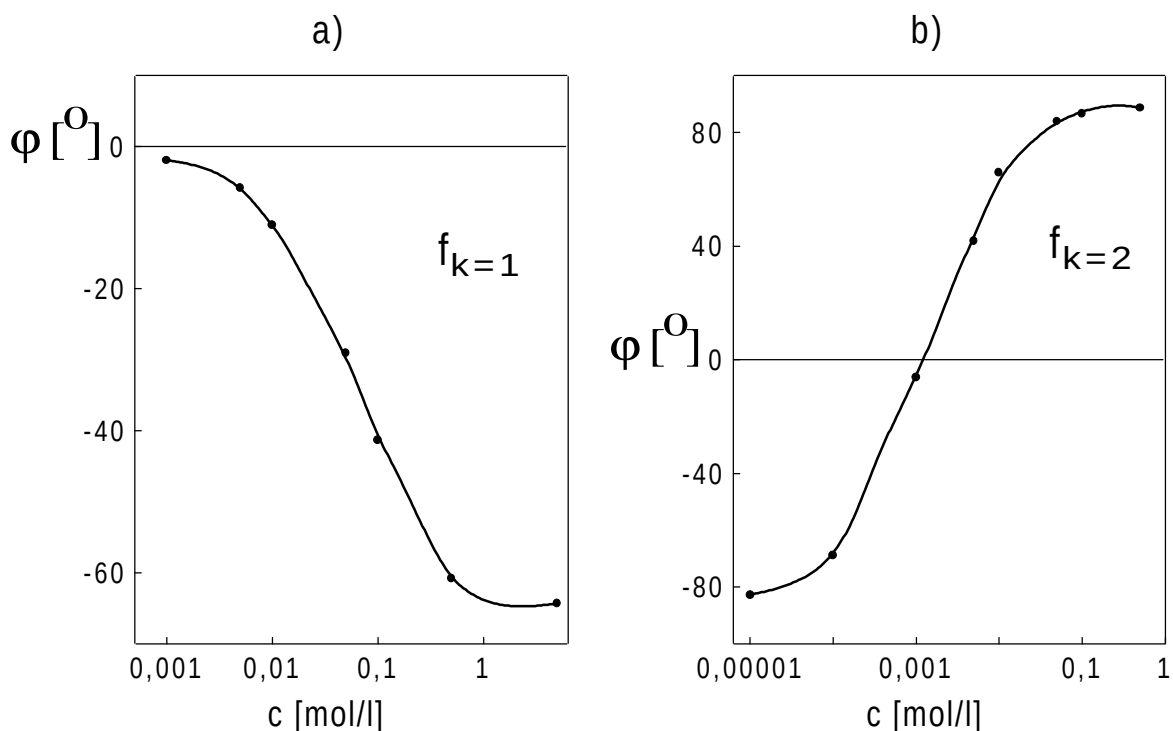
Rys. 3.6.2.4. Zmiana kąta fazowego ϕ od częstotliwości f i koncentracji soli C , przy małej odległości między elektrodami prądowymi $L=4$ mm ze stali nierdzewnej.



Rys. 3.6.2.5. Zmiana kąta fazowego ϕ od częstotliwości f i koncentracji soli C , przy średniej odległości między elektrodami prądowymi $L=10$ mm ze stali nierdzewnej.



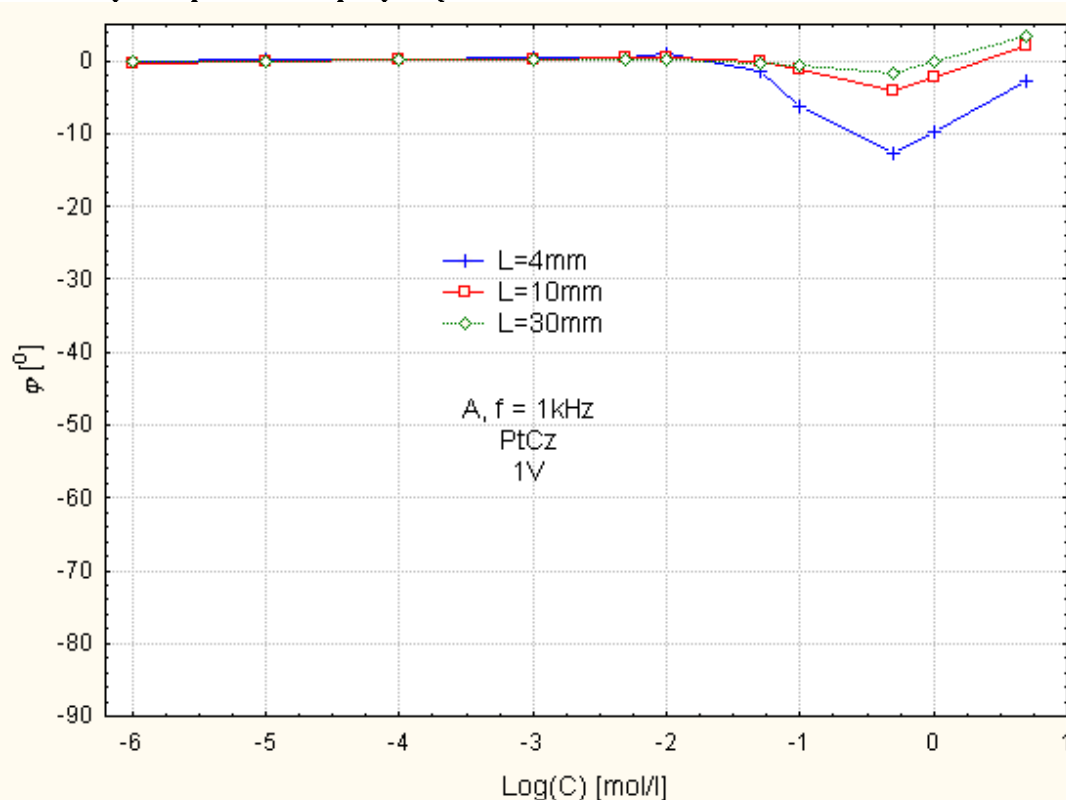
Rys. 3.6.2.6. Zmiana kąta fazowego φ od częstotliwości f i koncentracji soli C , przy dużej odległości między elektrodami prądowymi $L=30$ mm ze stali nierdzewnej.



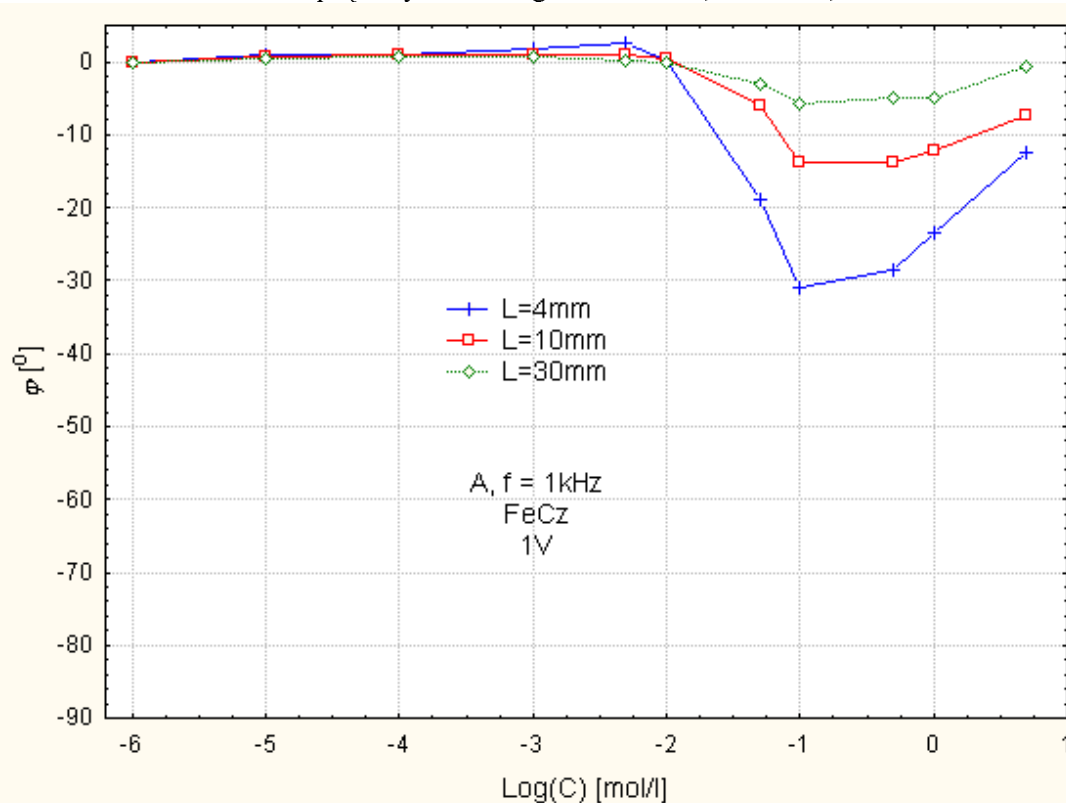
Rys. 3.6.2.7. Możliwości oznaczenia zawartości soli w wodzie w oparciu o pomiar kąta przesunięcia elektrycznego φ w wybranych punktach częstotliwości [41].

- a) odpowiada zmianom kąta przy częstotliwości $f_{k1}=1$ kHz (A) lub
b) przy częstotliwości $f_{k2}=1$ MHz (B) rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6.

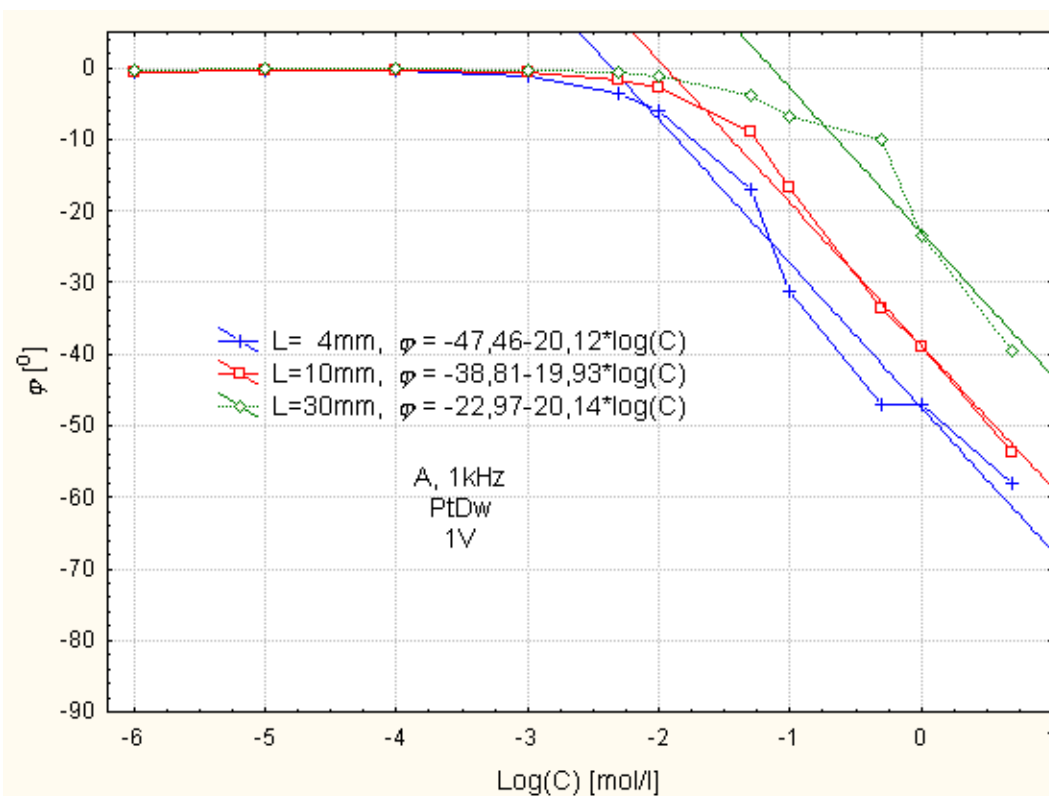
3.6.3. Wyniki pomiarów przy częstotliwości $f=1\text{kHz}$



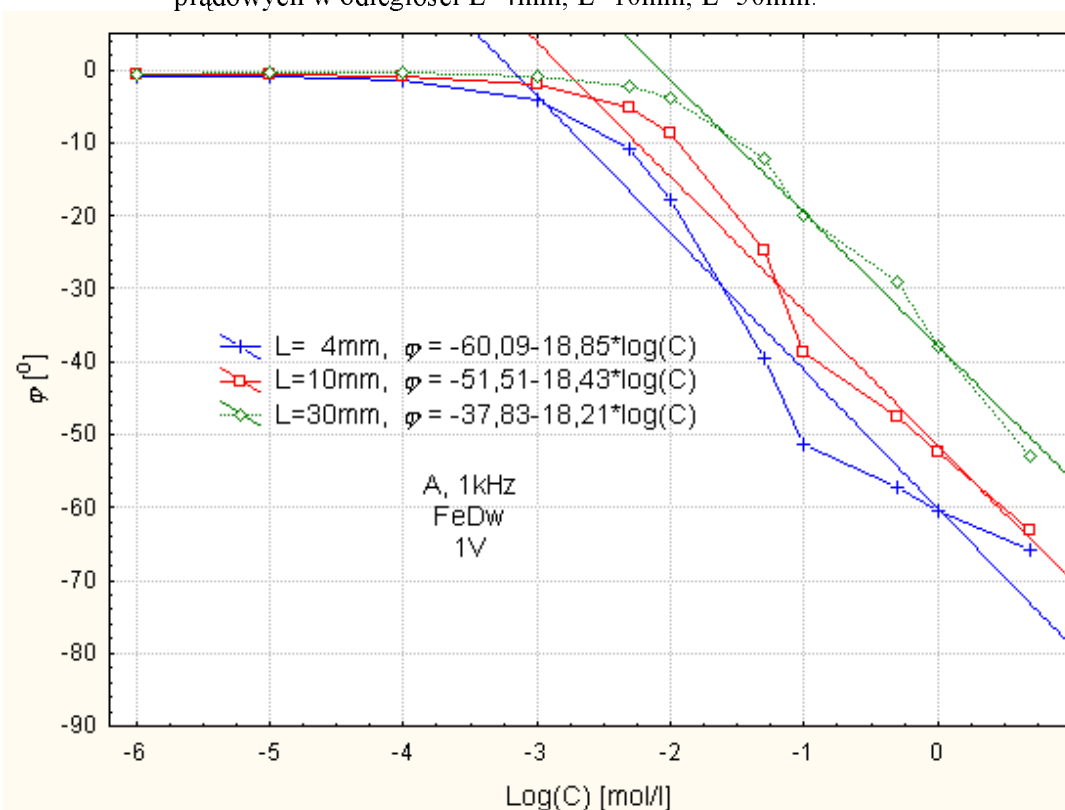
Rys. 3.6.3.1. Zmiany przesunięcia elektrycznego φ obserwowane na elektrodach platynowych w układzie czteroelektrodowym przy częstotliwości 1kHz (A na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6) dla elektrod prądowych w odległości $L=4\text{mm}$, $L=10\text{mm}$, $L=30\text{mm}$.



Rys. 3.6.3.2. Zmiany przesunięcia elektrycznego φ obserwowane na elektrodach ze stali nierdzewnej w układzie czteroelektrodowym przy $f=1\text{kHz}$ (A na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6) dla elektrod prądowych w odległości $L=4\text{mm}$, $L=10\text{mm}$, $L=30\text{mm}$.

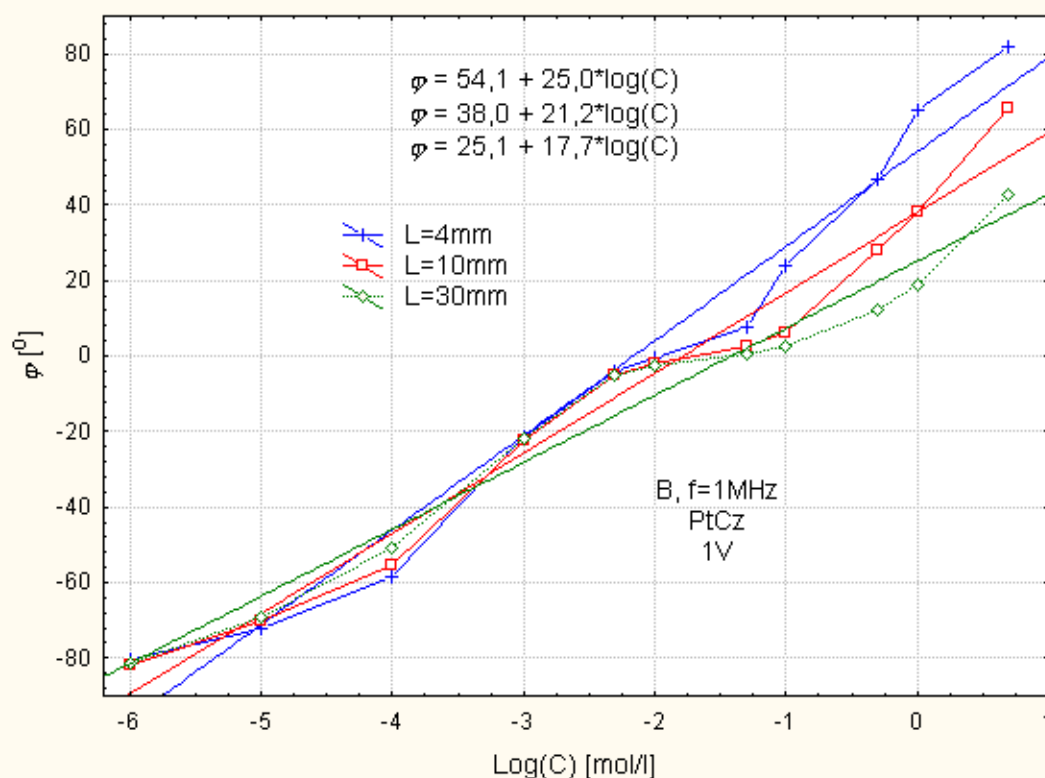


Rys. 3.6.3.3. Zmiany przesunięcia elektrycznego ϕ obserwowane na elektrodach platynowych w układzie dwuelektrodowym przy $f=1\text{kHz}$ (A na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6) dla elektrod prądowych w odległości $L=4\text{mm}$, $L=10\text{mm}$, $L=30\text{mm}$.

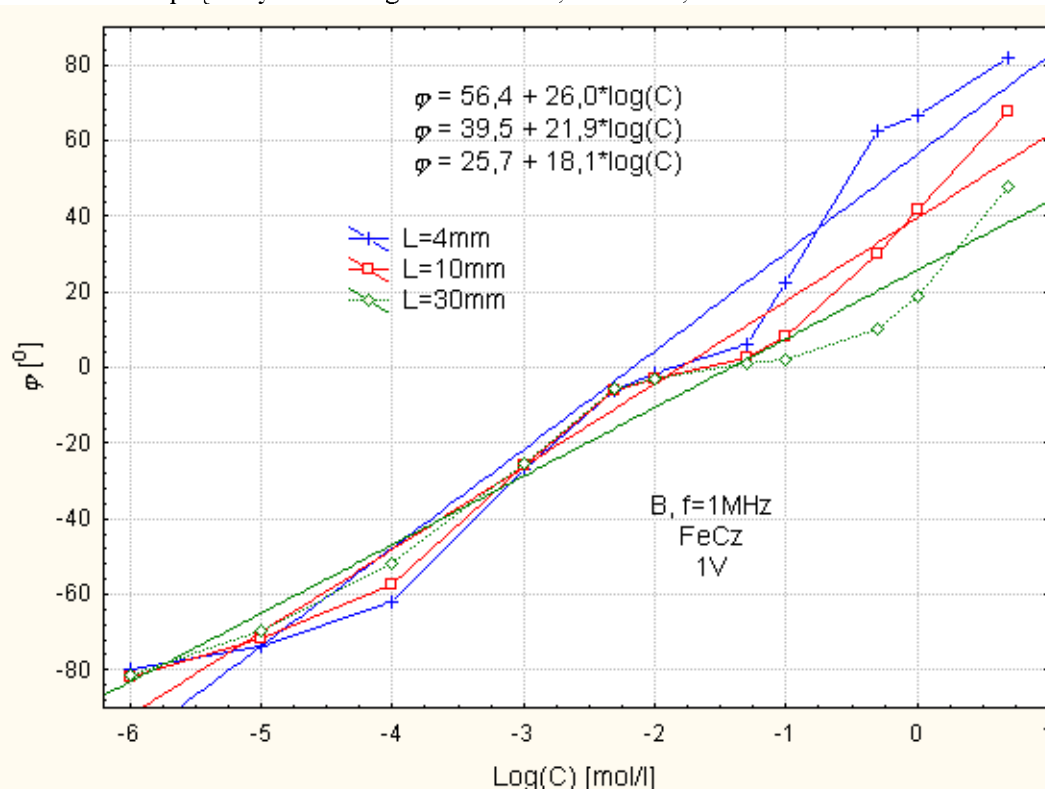


Rys. 3.6.3.4. Zmiany przesunięcia elektrycznego ϕ obserwowane na elektrodach ze stali nierdzewnej w układzie dwuelektrodowym przy $f=1\text{kHz}$ (A na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6) dla elektrod prądowych w odległości $L=4\text{mm}$, $L=10\text{mm}$, $L=30\text{mm}$.

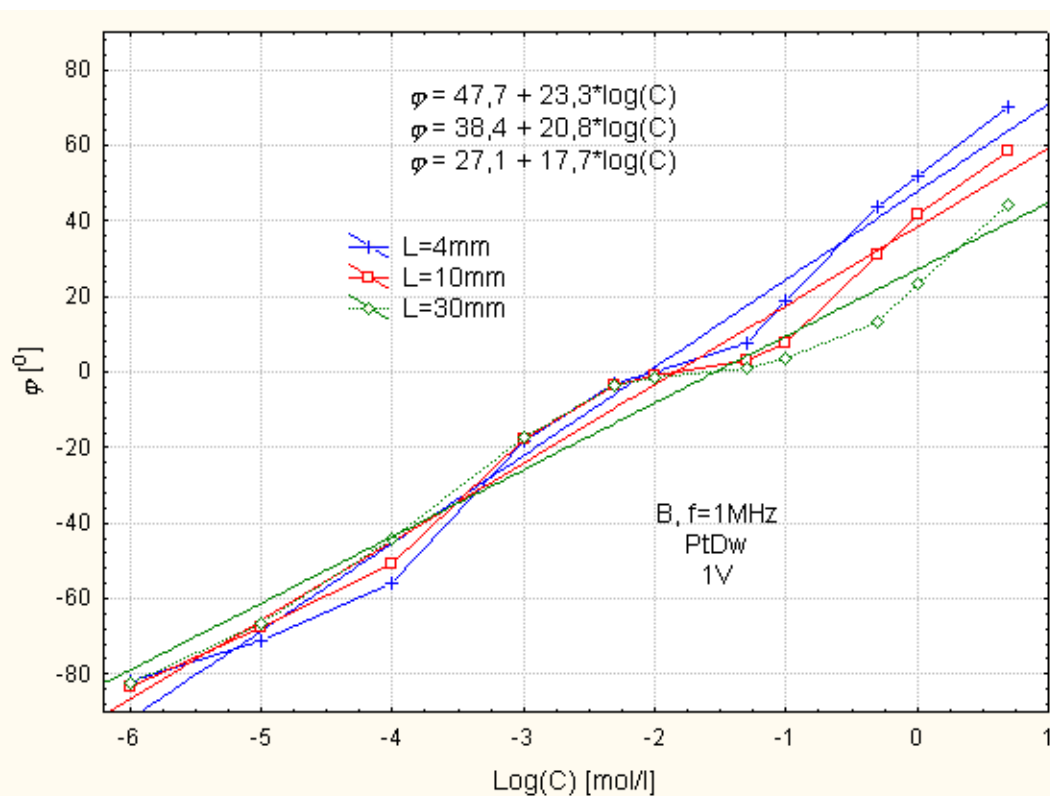
3.6.4. Wyniki pomiarów przy częstotliwości $f=1\text{MHz}$



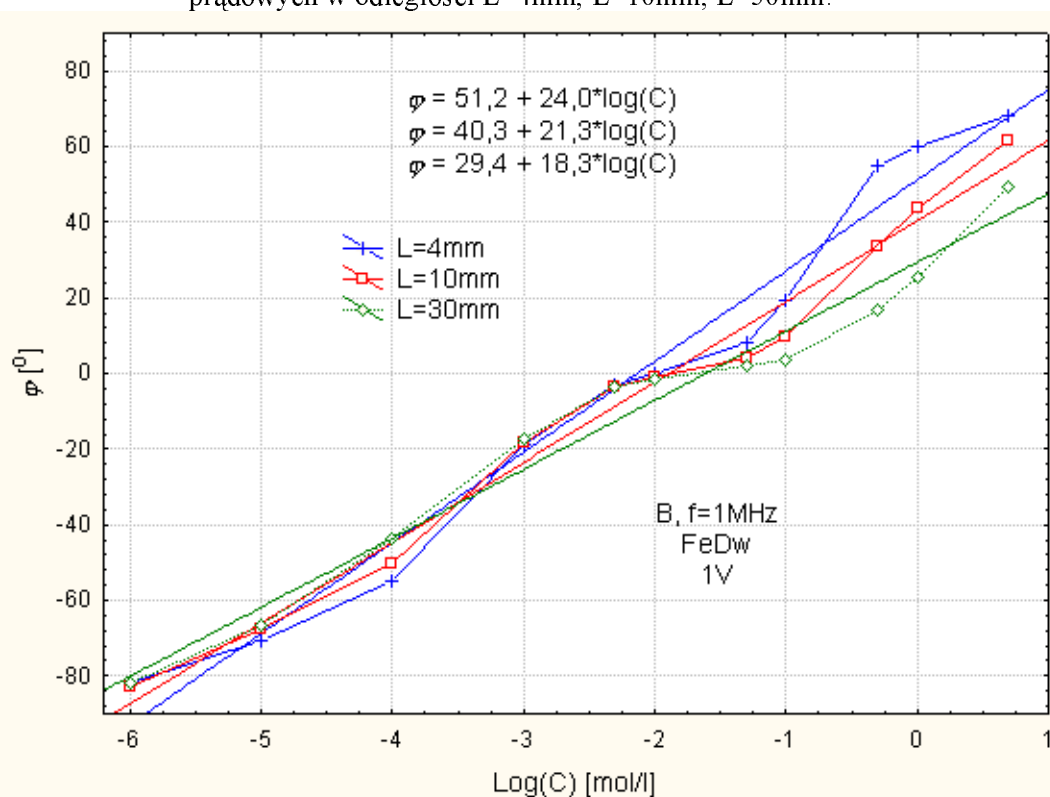
Rys. 3.6.4.1. Zmiany przesunięcia elektrycznego ϕ obserwowane na elektrodach platynowych w układzie czteroelektrodowym przy $f=1\text{MHz}$ (B na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6) dla elektrod prądowych w odległości $L=4\text{mm}$, $L=10\text{mm}$, $L=30\text{mm}$.



Rys. 3.6.4.2. Zmiany przesunięcia elektrycznego ϕ obserwowane na elektrodach ze stali nierdzewnej w układzie czteroelektrodowym przy $f=1\text{MHz}$ (B na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6) dla elektrod prądowych w odległości $L=4\text{mm}$, $L=10\text{mm}$, $L=30\text{mm}$.



Rys. 3.6.4.3. Zmiany przesunięcia elektrycznego φ obserwowane na elektrodach platynowych w układzie dwuelektrodowym przy $f=1\text{MHz}$ (B na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6) dla elektrod prądowych w odległości $L=4\text{mm}$, $L=10\text{mm}$, $L=30\text{mm}$.



Rys. 3.6.4.4. Zmiany przesunięcia elektrycznego φ obserwowane na elektrodach ze stali nierdzewnej w układzie dwuelektrodowym przy $f=1\text{MHz}$ (B na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6) dla elektrod prądowych w odległości $L=4\text{mm}$, $L=10\text{mm}$, $L=30\text{mm}$.

3.6.5. Charakterystyczne elementy wyników testowych i ich interpretacja

Pierwsze sondażowe pomiary wykonane zostały w układzie dwuelektrodowym na elektrodach ze stali nierdzewnej, natomiast w wyniku dyskusji na posiedzeniu Komisji Nauk Geologicznych PAN [43], pozostałe pomiary zostały poszerzone oprócz pomiarów na elektrodach ze stali nierdzewnej o pomiary na elektrodach platynowych, zarówno w układzie cztero- jak i dwuelektrodowym.

Powyżej przedstawione wyniki prezentują graficznie charakter zmian przesunięcia elektrycznego w funkcji zmian częstotliwości (f) oraz koncentracji soli NaCl (C) zgodnie z ustaloną zawartością omówioną w rozdziale 3.4. Pomiary te prowadzone były przy napięciu sygnału wejściowego 1V, w temperaturze pokojowej (około 20°C). W celach porównawczych rysunki obejmują stałe skale obserwowanych zmian, zależne od układu elektrod.

Najbardziej charakterystyczną uwagą z obserwacji powyższych badań, to widoczny obszar niewielkich zmian przesunięcia elektrycznego w zakresie częstotliwości od 10kHz do 50kHz, z którego wynika fakt braku czy niewielkich opóźnień rotacji ładunku. Można więc stwierdzić, że jest to swego rodzaju rezonans „zerowej rotacji ładunku”, który nie zależy od koncentracji soli, co ma istotne znaczenie w badaniach ilościowych modeli skał (rozd. 4).

Obserwacja zmian przesunięcia elektrycznego z rysunków 3.6.1.1 do 3.6.2.6, nasuwa następujące wnioski, które wynikają z sumarycznych procesów polaryzacji pola wewnętrznego na drodze obserwacji elektroda – roztwór - elektroda:

1. Układ czteroelektrodowy ma podobny charakter zmian do układu dwuelektrodowego powyżej charakterystycznej częstotliwości „zerowej rotacji ładunku”.
2. Powyżej tej częstotliwości wzrost koncentracji soli NaCl powoduje od koncentracji 0,001mol/l (5,84mg/l) liniową w skali logarytmicznej zmianę wzrostu kąta przesunięcia elektrycznego (rys. 3.6.2.7b) do koncentracji 0,01mol/l (0,584g/l), uzyskując od około 0,001mol/l dodatnie wartości tego kąta.
3. Poniżej tej częstotliwości charakterystyka zmian jest zasadniczo inna względem układów elektrodowych, przy czym dynamika tych zmian jest znacznie wyższa dla elektrod ze stali nierdzewnej niż dla elektrod z platyny oraz wyższa dla układu elektrod o niewielkiej odległości.
4. Dla układu czteroelektrodowego fluktuacja zmian do wartości „zerowej rotacji ładunku” obejmuje zarówno wartości ujemne jak i dodatnie, w układzie dwuelektrodowym obejmuje tylko wartości ujemne.
5. W układzie czteroelektrodowym zwłaszcza na elektrodach ze stali nierdzewnej przy niewielkiej odległości pomiędzy elektrodami widoczne są częstotliwości charakterystyczne (lokalne minima), których wartości minimalne przesuwają się w kierunku wyższych częstotliwości ze wzrostem koncentracji soli NaCl.
6. Woda destylowana prezentująca swobodną cząsteczkę wody do częstotliwości około 10kHz nie wykazuje żadnego opóźnienia czasowego, co świadczy o swobodnej rotacji polarnej cząstki wody, dającej „zerową rotację ładunku”.
7. Przy układzie czteroelektrodowym do częstotliwości charakterystycznej „zerowej rotacji ładunku” (10kHz do 50kHz), wzrost koncentracji soli NaCl, daje zmiany procesów polaryzacji, większe dla elektrody ze stali nierdzewnej (około $\pm 30^\circ$) względem platynowej (około $\pm 15^\circ$). Dynamika tych procesów zmniejsza się ze zwiększeniem odległości pomiędzy elektrodami. Obraz zerowych wartości rezonansowych w funkcji częstotliwości wzrasta ze wzrostem koncentracji soli NaCl (np. dla układu FeCz przy $L=4\text{mm}$ punkt węzłowy dla $C=5\text{mol/l}$ jest przy ok. 300Hz, a przy $C=0,1\text{mol/l}$ przy ok. 50Hz (rys. 3.6.1.4), natomiast dla układu PtCz przy $L=4\text{mm}$ punkty węzłowe występują dla $C=5\text{mol/l}$ przy ok. 700Hz, a przy $C=0,5\text{mol/l}$ przy około 60Hz (rys. 3.6.1.1).

Ilościowe określenie udziału składników próbki znamienne jest tym, że mierzona wartość kąta przesunięcia elektrycznego φ zależna od udziału składników próbki, pozwala określić udział składników próbki w empirycznie określonym co najmniej jednym szczególnym punkcie częstotliwościowym f , elektrodach wykonanych z określonego materiału, ich geometrii, w ustalonych warunkach fizycznych (temperatura, ciśnienie) oraz w warunkach ustalonych procesów fizykochemicznych. W układzie dwuelektrodowym przy założeniu ustalonego rodzaju elektrod, ich odległości i innych parametrów fizycznych (np. temperatura, napięcie pomiarowe), w oparciu o pomiary cechujące, istnieje możliwość oznaczenia ilości soli w wodzie. Możliwość taka zaprezentowana na rysunku 3.6.2.7 wykorzystana została do zgłoszenia takiej możliwości jako projekt wynalazczy [41].

Analizując badania w układzie dwuelektrodowym, należy zauważyć, że z punktu widzenia techniki pomiarowej, układ ten jest znacznie prostszy i wygodniejszy, a jak wynika z porównania do układu czteroelektrodowego, przy wyższej częstotliwości w dużej jego części podobny. Zasadniczą różnicę widać przy obserwacji przebiegającej do charakterystycznej częstotliwości „zerowej rotacji ładunku” (10kHz do 50kHz), od której wzwyż pojawia się przy wysokiej mineralizacji składowa indukcyjna. Analizując dynamikę zmian (czułość, rozdzielczość pomiarowa) widoczna jest przewaga układu dwuelektrodowego nad czteroelektrodowym, który w zakresie niskiej częstotliwości (do częstotliwości charakterystycznej – „zerowej rotacji ładunku”) nie wykazuje tak wysokiej dynamiki jak układ dwuelektrodowy, co jest wynikiem wielkości procesów przyelektrodowych.

W celu oceny wpływu koncentracji soli na wartość przesunięcia elektrycznego została przeprowadzona analiza w dwu wybranych charakterystycznych częstotliwościach tzn. 1kHz i 1MHz przy trzech różnych odległościach L elektrod 4mm, 10mm i 30mm (rys. 3.6.3.1. do 3.6.4.4). Na rysunkach 3.6.1.1÷6 oraz 3.6.2.1÷6 punkt częstotliwości 1kHz oznaczony został literą A, natomiast 1MHz oznaczony został literą B. Przeprowadzenie takiej analizy skróconej pozwoliło określić wpływ koncentracji soli NaCl na zachowanie się przesunięcia elektrycznego (rys. 3.6.2.7).

Obserwacja przesunięcia sygnału elektrycznego φ od zawartości soli w wodzie przy układzie czteroelektrodowym dla częstotliwości 1kHz zaprezentowana na rys 3.6.3.1 i 3.6.3.2, wykazała brak opóźnienia czasowego w obserwowanym sygnale wyjściowym do koncentracji 0,01 mola/l, którą można wytłumaczyć natychmiastową polaryzacją w strukturze cieczy - „zerową rotacją ładunku”. Powyżej tej koncentracji czyli powyżej 0,584 g/l soli NaCl, dynamika zmian wzrasta ze zmniejszeniem odległości pomiędzy elektrodami, na których zachodzą procesy przyelektrodowe oraz ze zmianą rodzaju elektrod z platynowych na elektrodę nierdzewną.

W układzie dwuelektrodowym przy 1kHz (rys. 3.6.3.3 , 3.6.3.4) powyżej koncentracji 0,01mol/l NaCl, widoczny jest spadek wartości kąta polaryzacji z koncentracją z współczynnikiem -20^0 z logarytmem koncentracji dla elektrod platynowych i około $-18,5^0$ dla elektrod ze stali.

Przy częstotliwości 1MHz zarówno w układzie cztero- jak i dwuelektrodowym przy elektrodach z platyny i stali nierdzewnej, widoczny jest przeciętny wzrost kąta przesunięcia elektrycznego φ z logarytmem koncentracji soli NaCl oraz współczynnikiem kierunkowym zawartym pomiędzy około 18^0 (przy $L=30\text{mm}$) a 23^0 do 26^0 dla niewielkiej odległości pomiędzy elektrodami (rys. 3.6.4.1 do 3.6.4.4).

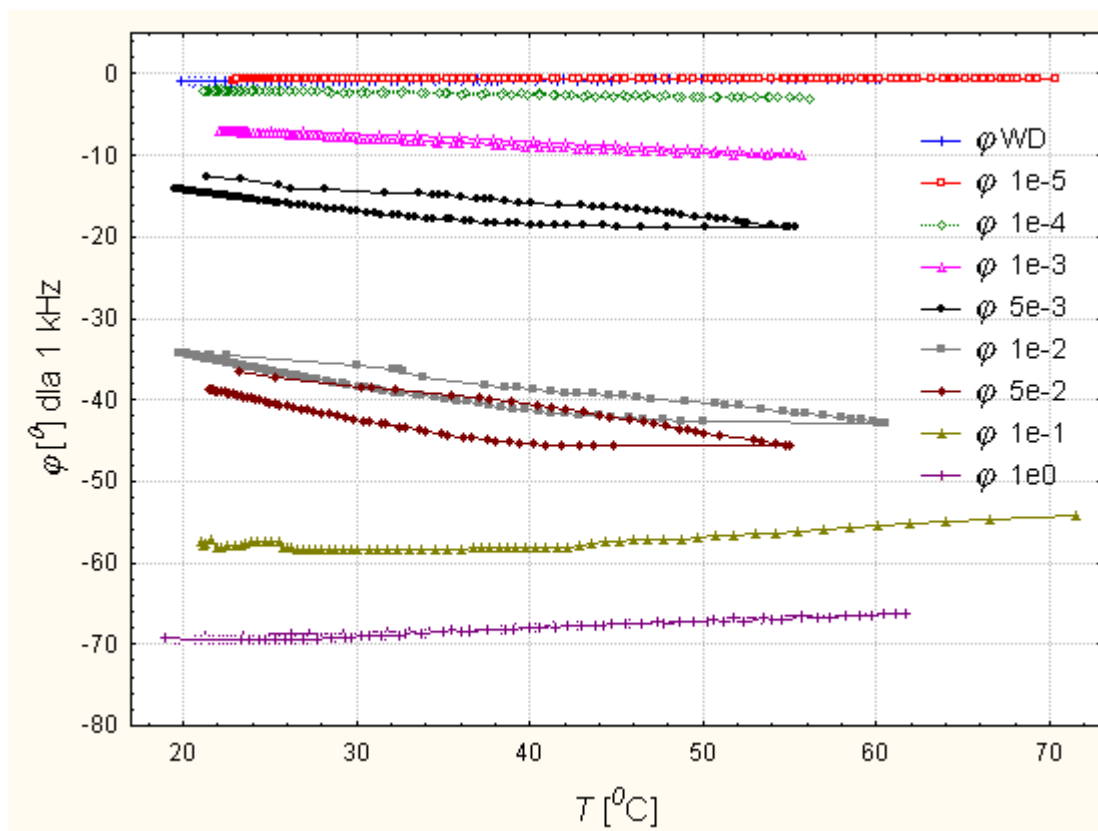
3.6.6. Wpływ temperatury na zachowanie się przesunięcia elektrycznego

Pomiary zmian parametrów elektrycznych roztworów soli NaCl ze zmianą temperatury przeprowadzone zostały w początkowym okresie badań w układzie dwuelektrodowym na elektrodach złożonych. Do jednej z nich umocowany został jako grzejnik tranzystor mocy, pozwalający na proste sterowanie wydzielaną mocą. Zasadniczym ograniczeniem wysokości maksymalnej temperatury był fakt pojawiania się bąbelczek gazu na elektrodach w wyniku wzrostu rozkładu elektrolitycznego badanego roztworu. Rejestracja parametrów elektrycznych prowadzona była ze stałym interwałem czasowym realizowanym programowo podczas podgrzewania i chłodzenia. Prezentowane niżej wyniki pochodzą z sondażowych rejestracji przesunięcia elektrycznego dla różnych stężeń soli NaCl od wody destylowanej do 1 molowego stężenia. Wpływ temperatury został poddany szczegółowej analizie przy dwóch charakterystycznych częstotliwościach 1kHz i 1MHz na rysunkach od 3.6.6.1 do 3.6.6.5.

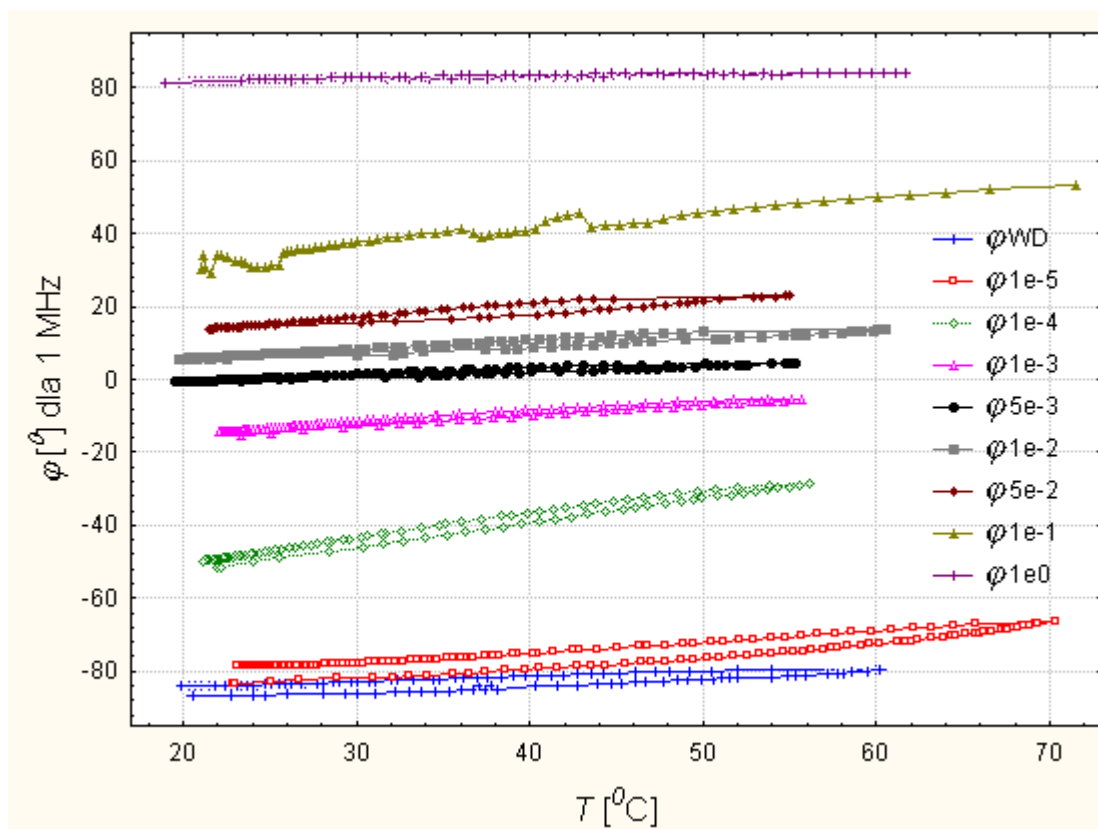
Z wykresów tych widoczne są charakterystyczne kierunki zmian przesunięcia elektrycznego obserwowanego w całym zarejestrowanym zakresie zmian temperatury (rys. 3.6.6.1 ÷ 3.6.6.2) oraz w celu bezwzględnego uściślenia tych pomiarów po przeliczeniu do dwóch temperatur występujących we wszystkich pomiarach tj. 25⁰C i 50⁰C (rys. 3.6.6.4).

W celu wykazania wielkości zmian przesunięcia elektrycznego ze zmianą temperatury wyniki zostały przeliczone na 1⁰C i zaprezentowane na rys. 3.6.6.5(L). (a w odniesieniu do przewidywanego zakresu zmian tj. 90⁰ przy 1kHz i 180⁰ przy 1MHz na rys. 3.6.6.5(P) wyrażonego w procentach tych zmian).

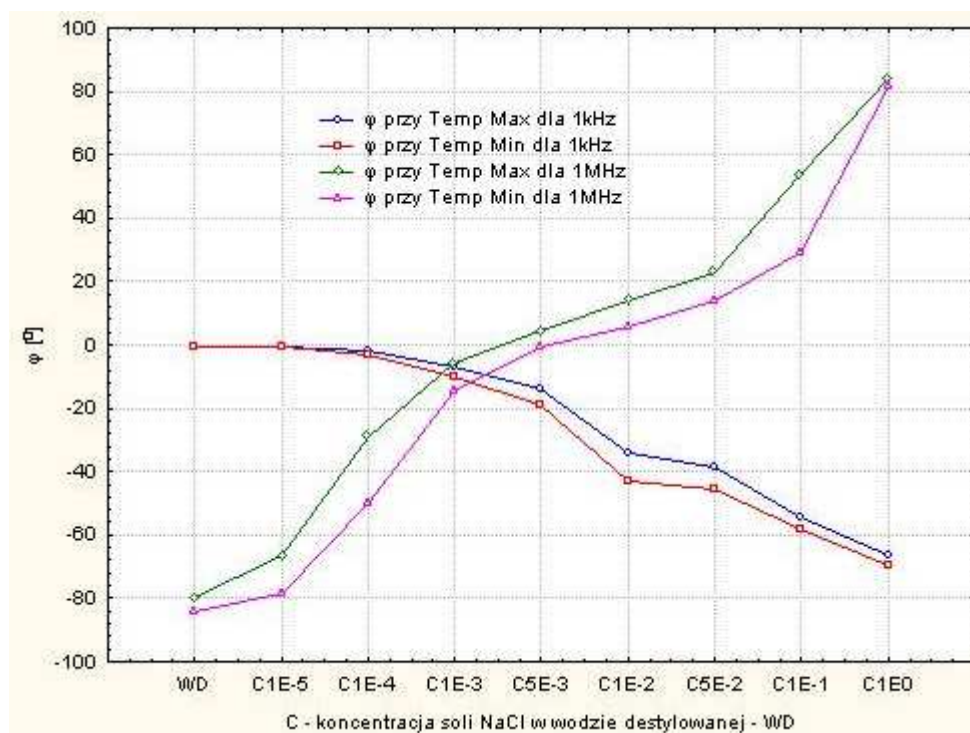
Zasadniczym spostrzeżeniem z prezentowanych badań jest stwierdzenie stosunkowo niewielkich zmian przesunięcia elektrycznego wynikających ze zmian temperatury, dlatego wszystkie pomiary prowadzone były w temperaturze pokojowej od około 19⁰C do 22⁰C.



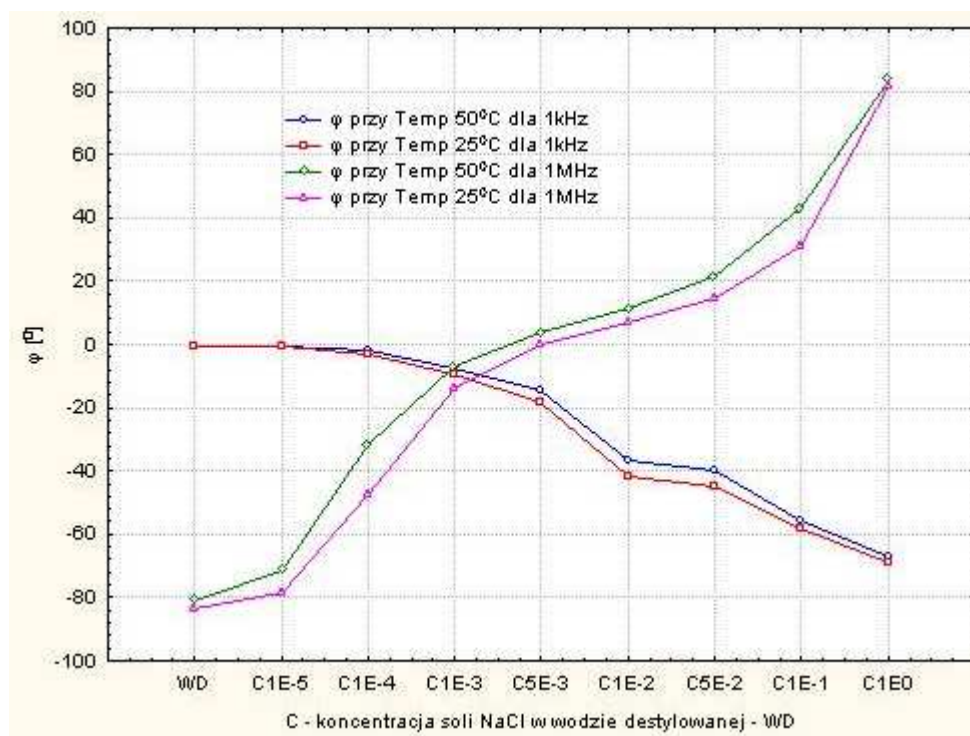
Rys. 3.6.6.1. Przesunięcie elektryczne ϕ przy różnych koncentracjach soli NaCl w wodzie [mol/l] zarejestrowane przy zmianach temperatury dla częstotliwości 1kHz.



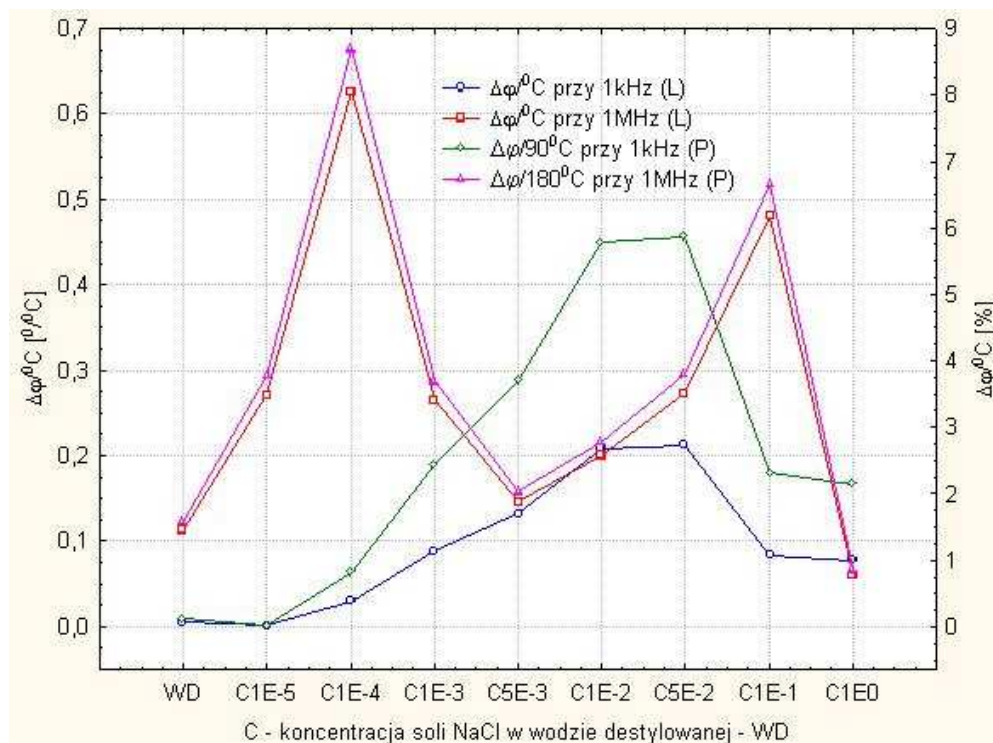
Rys. 3.6.6.2. Przesunięcie elektryczne ϕ przy różnych koncentracjach soli NaCl w wodzie [mol/l] zarejestrowane przy zmianach temperatury dla częstotliwości 1 MHz.



Rys. 3.6.6.3. Pomiary przesunięcia elektrycznego ϕ zarejestrowane dla różnych koncentracji soli NaCl w wodzie [mol/l] w całym zakresie zmian temperatury dla częstotliwości 1 kHz i 1 MHz zgodnie z rysunkami 3.6.6.1 i 3.6.6.2.



Rys. 3.6.6.4. Pomiary przesunięcia elektrycznego φ zarejestrowane dla różnych koncentracji soli NaCl w wodzie [mol/l] przeliczone do temperatury 25°C i 50°C dla częstotliwości 1kHz i 1MHz zgodnie z rysunkami 3.6.6.1 i 3.6.6.2.



Rys. 3.6.6.5. Zmiany przesunięcia elektrycznego φ zarejestrowane dla różnych koncentracji soli NaCl w wodzie [mol/l] w całym zakresie zmian temperatury przeliczone na przyrost 1°C oraz na zakres przesunięcia 90° dla 1kHz i 180° dla częstotliwości 1MHz zgodnie z rysunkami 3.6.6.1 i 3.6.6.2.

3.6.7. Wpływ rodzaju i geometrii układu pomiarowego

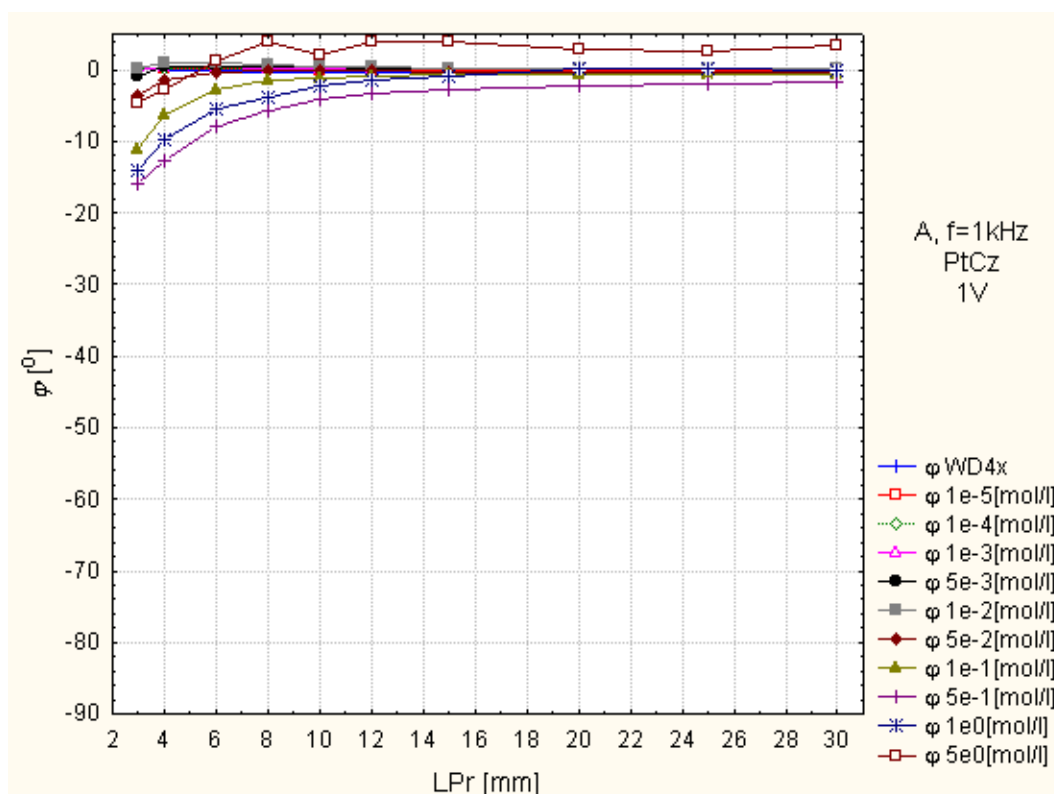
Jednym z istotnych parametrów mających wpływ na rejestrowaną wartość przesunięcia elektrycznego jest układ elektrod oraz odległość pomiędzy nimi. Uprzedzając końcowe wnioski należy zauważyć, że stosowanie układu dwuelektrodowego jako układu prostszego względem czteroelektrodowego, ma istotne znaczenie z punktu widzenia ewentualnej praktycznej realizacji pomiarów laboratoryjnych czy otworowych.

Wykonane badania obejmowały odległości elektrod od 3 mm pomiędzy elektrodami prądowymi LPr, 1 do 2 mm pomiędzy elektrodami napięciowymi i prądowymi, do 30 mm pomiędzy prądowymi LPr. Punkty pomiarowe obejmowały następujące odległości: 3, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25 i 30 mm (rys. 3.6.7.1 do 3.6.7.8).

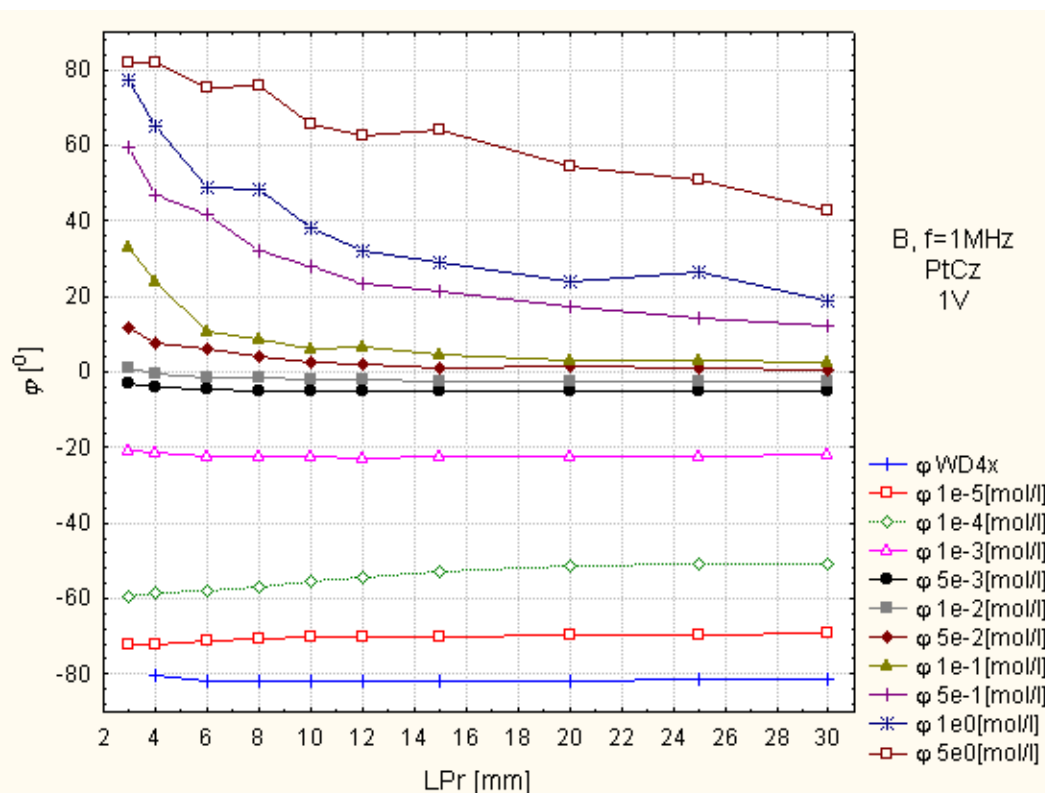
Z prezentowanych badań wynika wzrost wpływu na wartość kąta przesunięcia elektrycznego wraz ze zmniejszeniem się odległości pomiędzy elektrodami, wzrostem koncentracji soli NaCl w roztworze wodnym oraz ze wzrostem częstotliwości.

Najmniej stabilne zmiany kąta φ zaobserwowano dla koncentracji 1 mol/l soli NaCl, co świadczy o występujących zmiennych procesach przebiegających przy elektrodach charakterystycznych dla tej koncentracji.

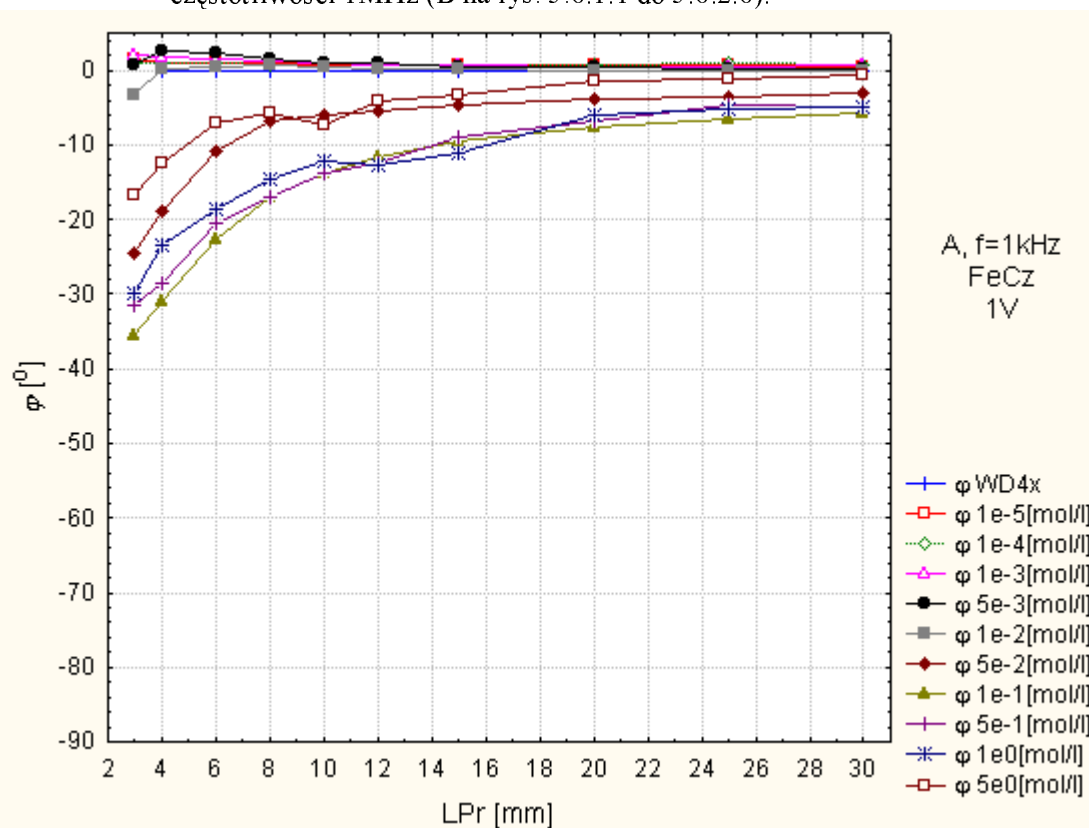
Większa dynamika procesów przebiegających na elektrodach wykonanych ze stali nierdzewnej niż na elektrodach platynowych, jest potwierdzeniem wcześniej uzyskanych wyników, podobnie jak przy innym spojrzeniu syntetycznym (rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6).



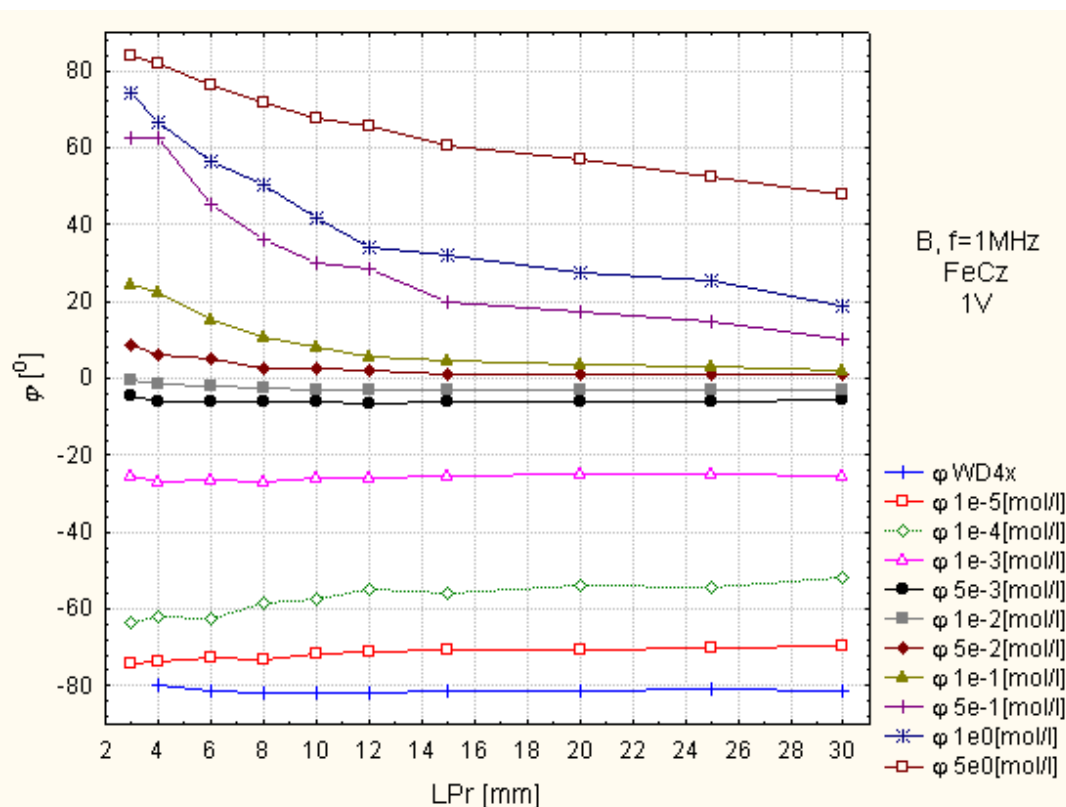
Rys. 3.6.7.1. Wpływ odległości platynowych elektrod prądowych LPr układu czteroelektrodowego na przesunięcie elektryczne φ dla różnych koncentracji soli NaCl w wodzie przy częstotliwości 1kHz (A na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6).



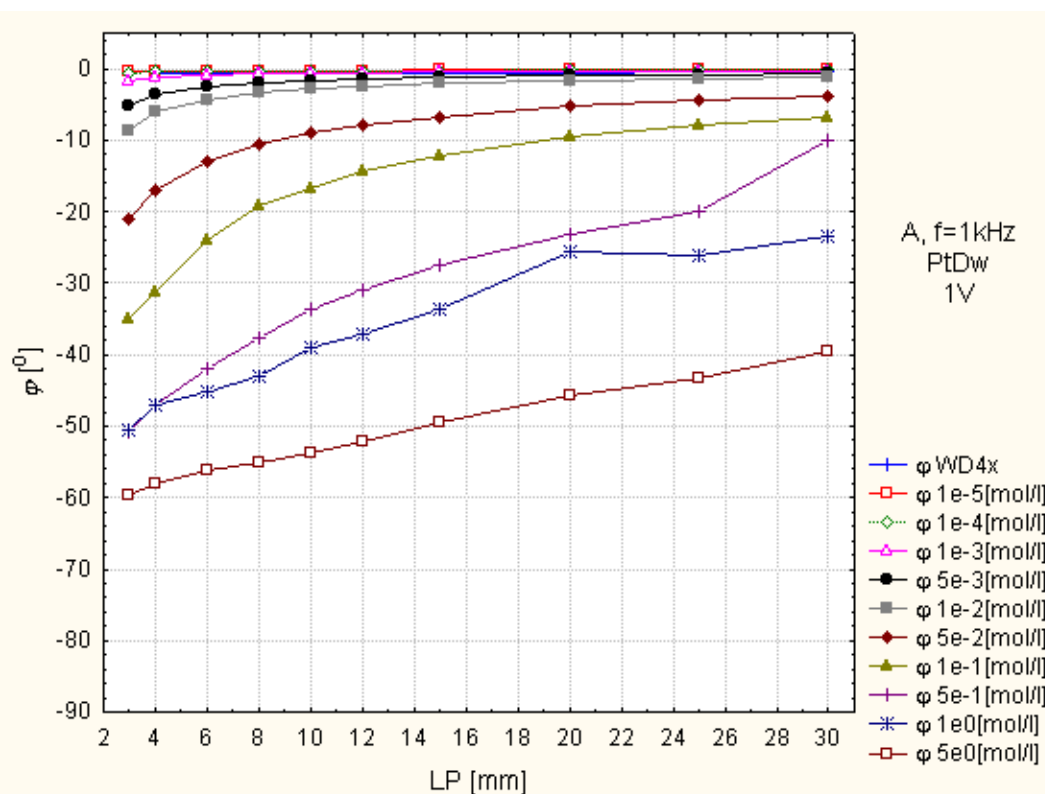
Rys. 3.6.7.2. Wpływ odległości platynowych elektrod prądowych LPr układu czteroelektrodowego na przesunięcie elektryczne φ dla różnych koncentracji soli NaCl w wodzie przy częstotliwości 1MHz (B na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6).



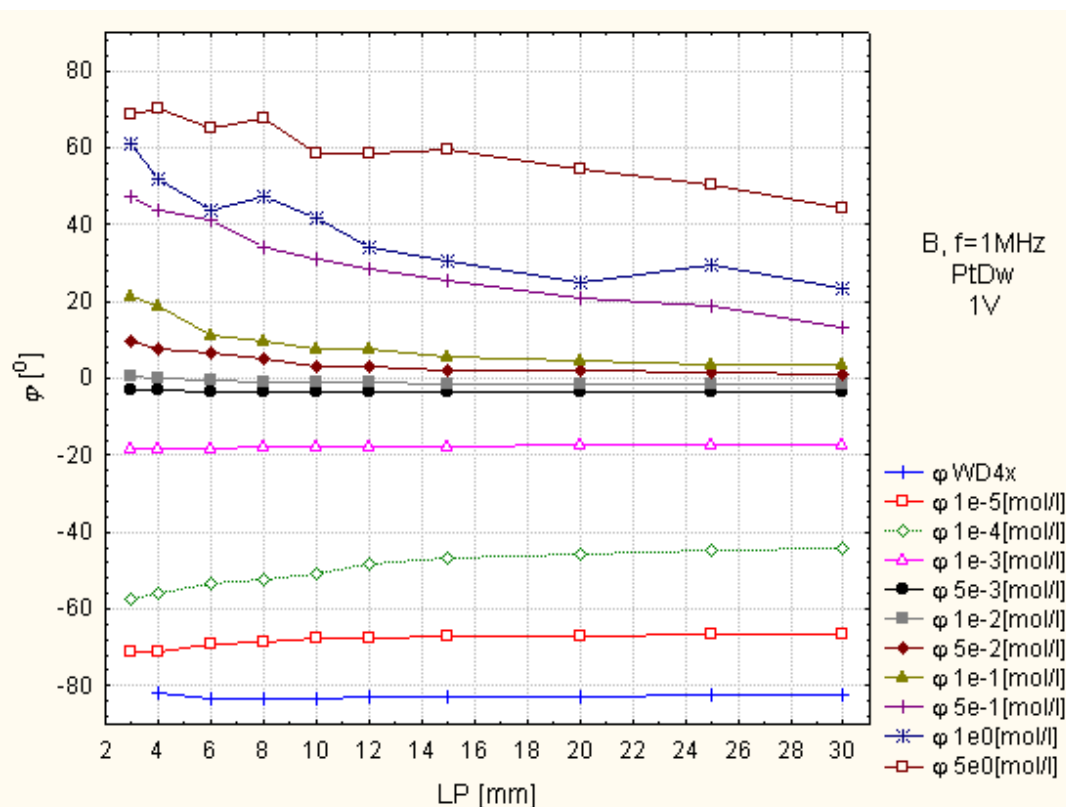
Rys. 3.6.7.3. Wpływ odległości elektrod prądowych LPr ze stali nierdzewnej układu czteroelektrodowego na przesunięcie elektryczne φ dla różnych koncentracji soli NaCl w wodzie przy częstotliwości 1kHz (A na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6).



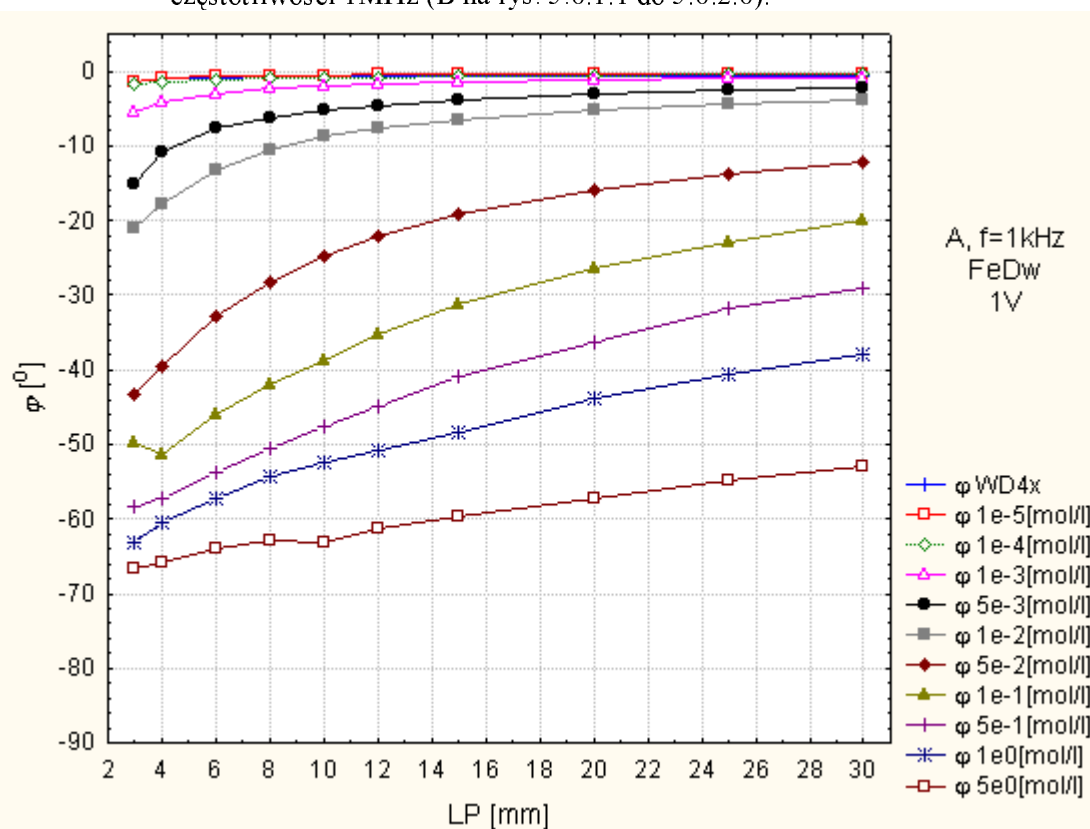
Rys. 3.6.7.4. Wpływ odległości elektrod prądowych LPr ze stali nierdzewnej układu czteroelektrodowego na przesunięcie elektryczne φ dla różnych koncentracji soli NaCl w wodzie przy częstotliwości 1MHz (B na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6).



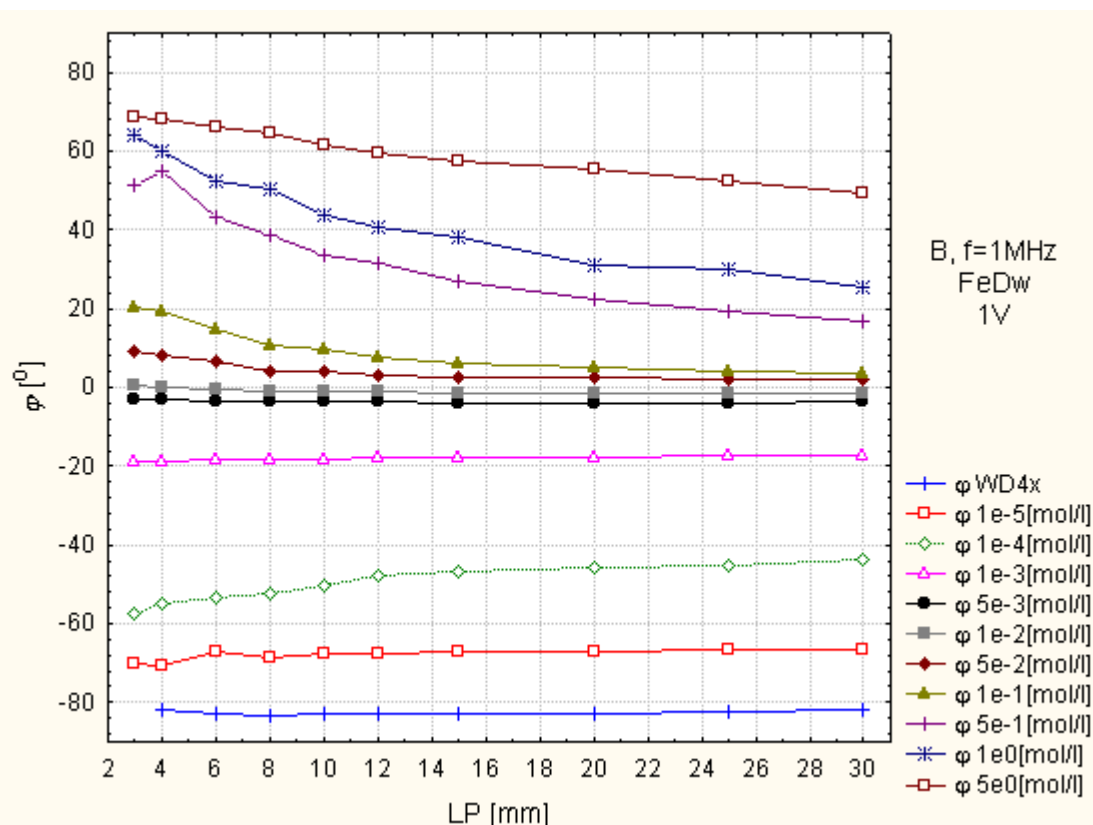
Rys. 3.6.7.5. Wpływ odległości platynowych elektrod pomiarowych LP układu dwuelektrodowego na przesunięcie elektryczne φ dla różnych koncentracji soli NaCl w wodzie przy częstotliwości 1kHz (A na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6).



Rys. 3.6.7.6. Wpływ odległości platynowych elektrod pomiarowych LP układu dwuelektrodowego na przesunięcie elektryczne φ dla różnych koncentracji soli NaCl w wodzie przy częstotliwości 1MHz (B na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6).



Rys. 3.6.7.7. Wpływ odległości elektrod pomiarowych LP ze stali nierdzewnej układu dwuelektrodowego na przesunięcie elektryczne φ dla różnych koncentracji soli NaCl w wodzie przy częstotliwości 1kHz (A na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6).



Rys. 3.6.7.8. Wpływ odległości elektrod pomiarowych LP ze stali nierdzewnej układu dwuelektrodowego na przesunięcie elektryczne ϕ dla różnych koncentracji soli NaCl w wodzie przy częstotliwości 1MHz (B na rys. 3.6.1.1 do 3.6.2.6).

3.6.8. Ogólna charakterystyka procesów przeelektrodowych

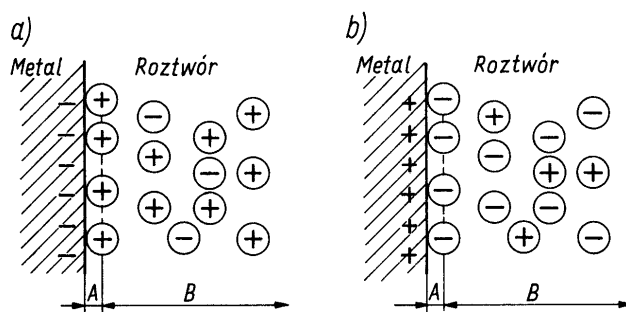
Kinetyka procesów elektrodowych różni się w istotny sposób od kinetyki reakcji przebiegających w głębi roztworu. Wynika to stąd, że proces elektrodowy jest procesem heterogenicznym, biegnącym na granicy faz: elektroda-roztwór. Na cząsteczki chemiczne i jony biorące udział w reakcji elektrodowej działają w warstwie przeelektrodowej dodatkowo siły powierzchniowe oraz pole elektryczne elektrody. Reakcje elektrodowe biegną często w kilku etapach, z których niektóre mogą być reakcjami chemicznymi, inne procesami adsorpcji-desorpcji [78].

Zwykle szybkość procesu heterogenicznego można formalnie podzielić na kilka etapów [78]:

- transport substratów z głębi roztworu do warstwy przeelektrodowej,
- adsorpcja substratów na powierzchni elektrody,
- reakcja elektrodowa (przeniesienie ładunku),
- desorpcja produktów,
- transport produktu w głąb roztworu.

Najważniejszym etapem procesu elektrodowego jest etap przeniesienia ładunku pomiędzy substratem a elektrodą metaliczną.

Na granicy metal-roztwór powstaje różnica potencjałów, wywołana istnieniem podwójnej warstwy elektrycznej. Powstaje ona z elektronów w metalu i jonów roztworu, związanych z polarnymi cząsteczkami rozpuszczalnika (rys. 3.6.8.1).

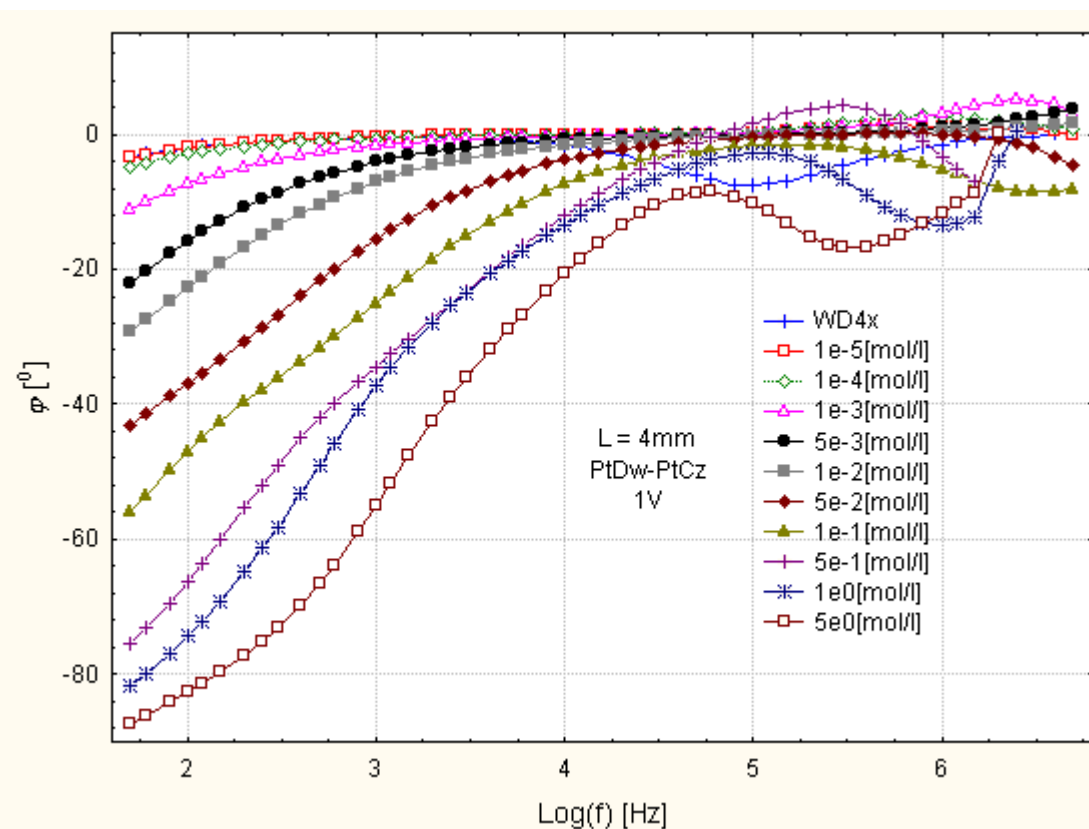


Rys. 3.6.8.1. Struktura podwójnej warstwy elektrycznej: a) gdy metal ładuje się ujemnie; b) gdy metal ładuje się dodatnio; A – warstwa sztywne, B warstwa dyfuzyjna (rozmyta), $\oplus$ kationy wraz z ich warstwą solwatacyjną, $\ominus$ aniony (nie solwatyzowane) [20].

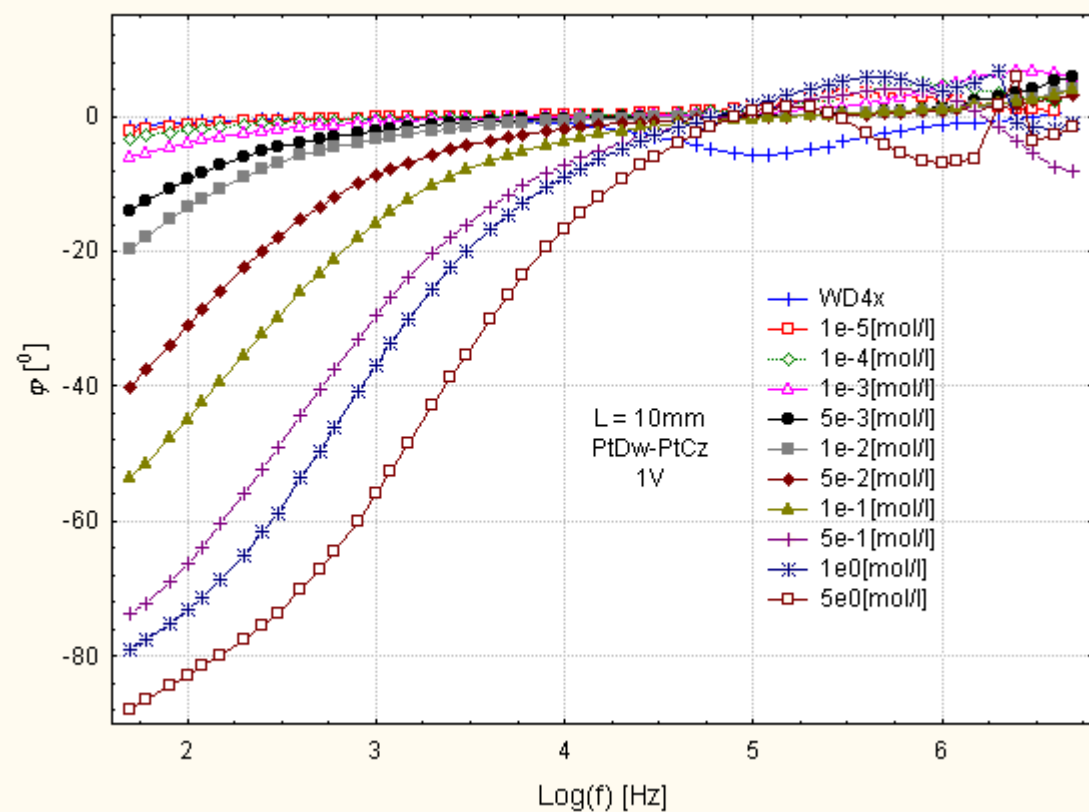
Rozpatrując wpływ elektrod na szybkość procesów przyelektrodowych oraz istnienia podwójnej warstwy elektrycznej, należy zauważyć, że procesy te mają istotne znaczenie dla układu dwuelektrodowego. Przyjmując znacząco mniejsze znaczenie wymienionych procesów dla elektrod napięciowych układu czteroelektrodowego, w którym one nie biorą udziału w tworzeniu pola elektrycznego, można założyć istotną różnicę dającą oszacowanie wielkości tych procesów łącznie. Z prezentowanych wyników a zwłaszcza rys. 3.6.3.1 i 3.6.3.2 widać wzrost tych procesów w układzie czteroelektrodowym zwłaszcza przy dużych koncentracjach soli i małej odległości między elektrodami, które to procesy istotnie zmniejszają się ze wzrostem odległości między nimi. Należy tu zauważyć, że układ elektrod o niewielkiej odległości jest układem typu pojemnościowego, natomiast wzrost odległości między elektrodami przechodzi w układ typu przewodnościowego. Uważam, że przy niewielkiej odległości między elektrodami i dużej koncentracji soli, a tym samym dużej ilości jonów w jednostce objętości następuje bocznikowanie elektrod napięciowych, bowiem mogą się znajdować w strukturze (polu elektrycznym) pogrubionej spolaryzowanej warstwy przyelektrodowej.

Z prezentowanych obserwacji rys. 3.6.8.2 – 3.6.8.7 widoczny jest istotny wzrost procesów przyelektrodowych ze wzrostem koncentracji soli NaCl, zmniejszeniem odległości L między elektrodami i zmniejszeniem częstotliwości w kierunku od 50kHz do 50Hz.

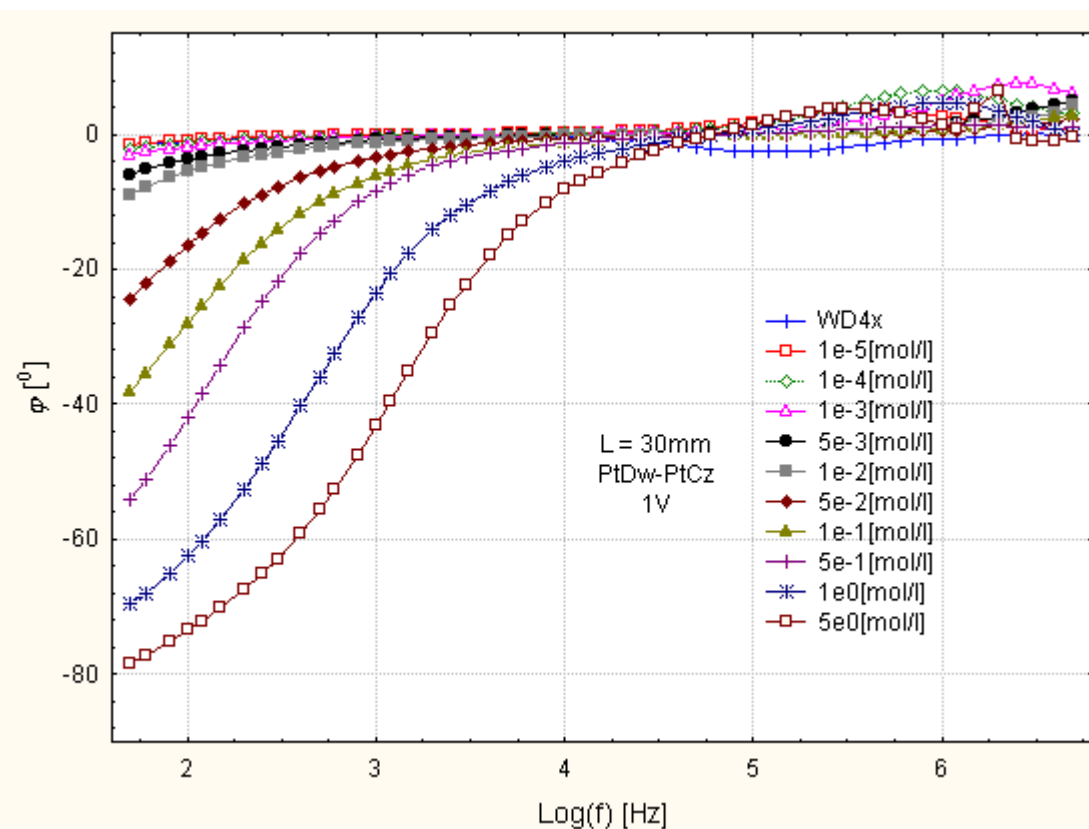
Analiza względnych zmian kąta przesunięcia elektrycznego pomiędzy elektrodami platynowymi i ze stali nierdzewnej wynika z różnic procesów przyelektrodowych rys. 3.6.8.8 ÷ 3.6.8.10 prezentowanych przy małej, średniej i dużej odległości między elektrodami. Widoczne są charakterystyczne oscylacyjne zmiany, w których ekstremalne wartości dla konkretnych koncentracji NaCl przesuwają się w kierunku mniejszych częstotliwości ze wzrostem odległości pomiędzy elektrodami. I tak przykładowo z rys. 3.6.8.8 ÷ 3.6.8.10 dla 5moli/l NaCl wartość maksymalna obserwowana jest przy 40kHz dla L=4mm, 15kHz dla L=10mm i 2,5kHz dla L=30mm.



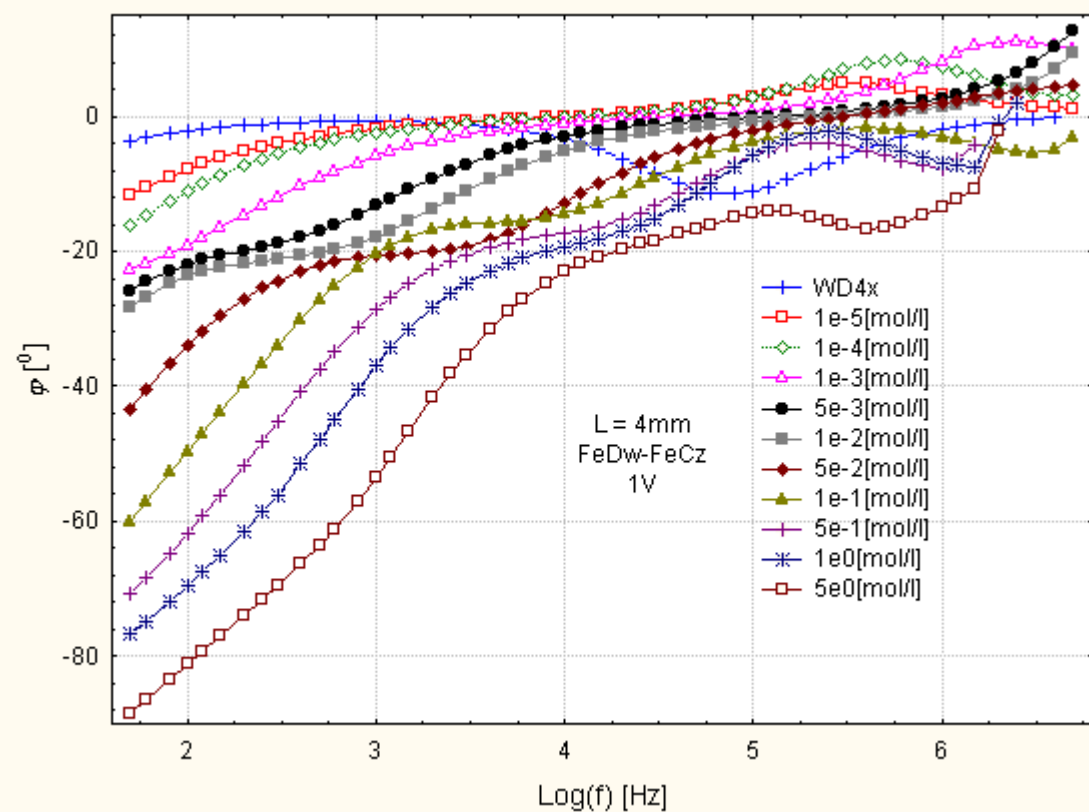
Rys. 3.6.8.2. Różnica przesunięcia elektrycznego ϕ obserwowanego na elektrodach platynowych układu dwuelektrodowego i cztero elektrodowego przy niewielkiej odległości elektrod $L=4\text{mm}$ dla różnych koncentracji soli NaCl.



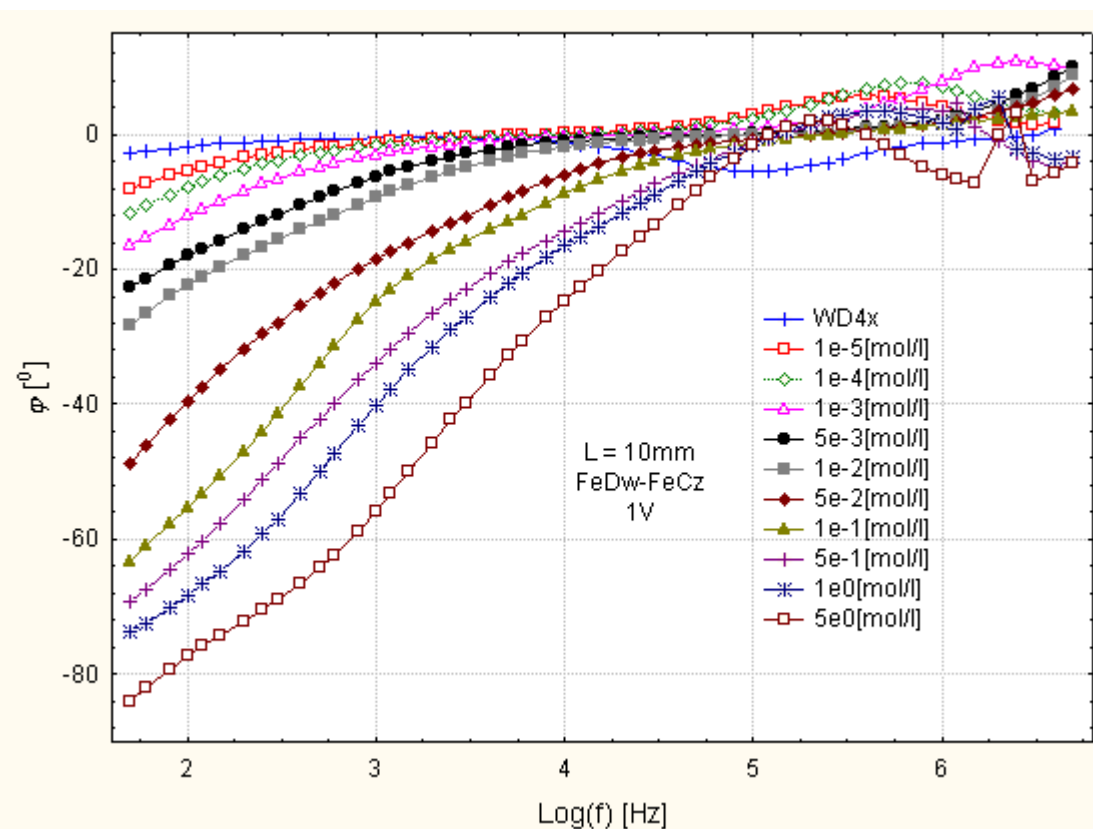
Rys. 3.6.8.3. Różnica przesunięcia elektrycznego ϕ obserwowanego na elektrodach platynowych układu dwuelektrodowego i cztero elektrodowego przy średniej odległości elektrod $L=10\text{mm}$ dla różnych koncentracji soli NaCl.



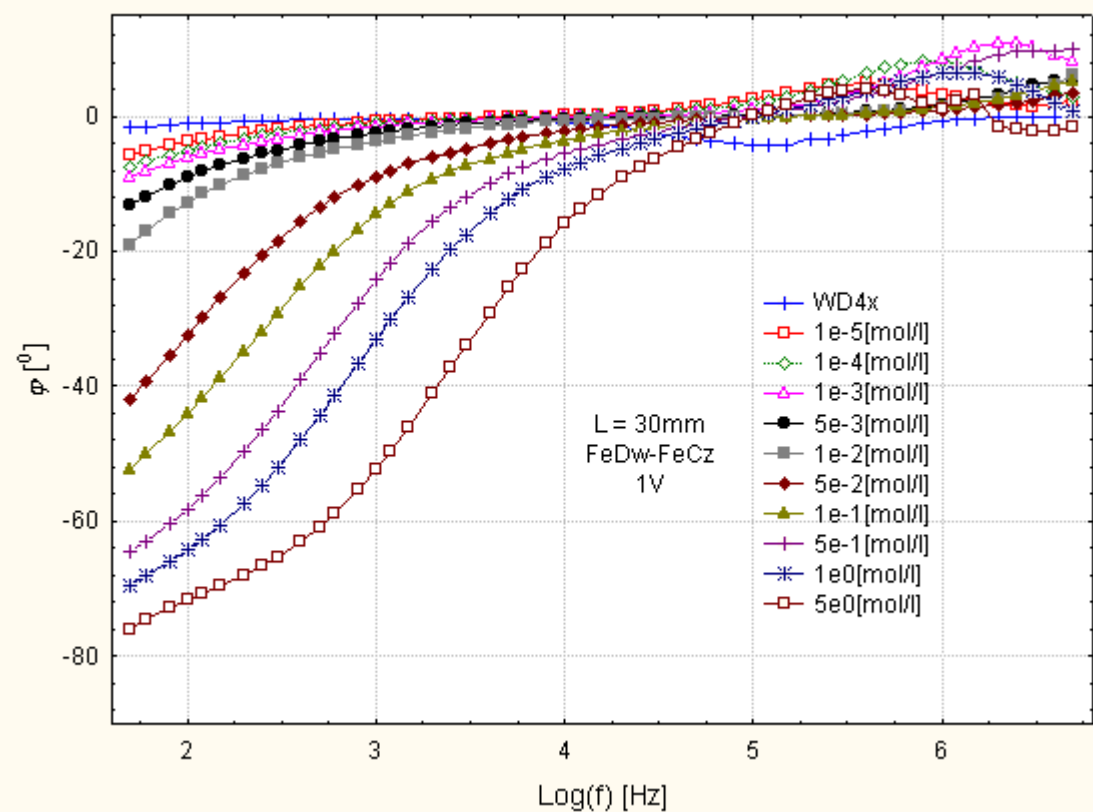
Rys. 3.6.8.4. Różnica przesunięcia elektrycznego φ obserwowanego na elektrodach platynowych układu dwuelektrodowego i czteroelektrodowego przy dużej odległości elektrod $L=30\text{mm}$ dla różnych koncentracji soli NaCl.



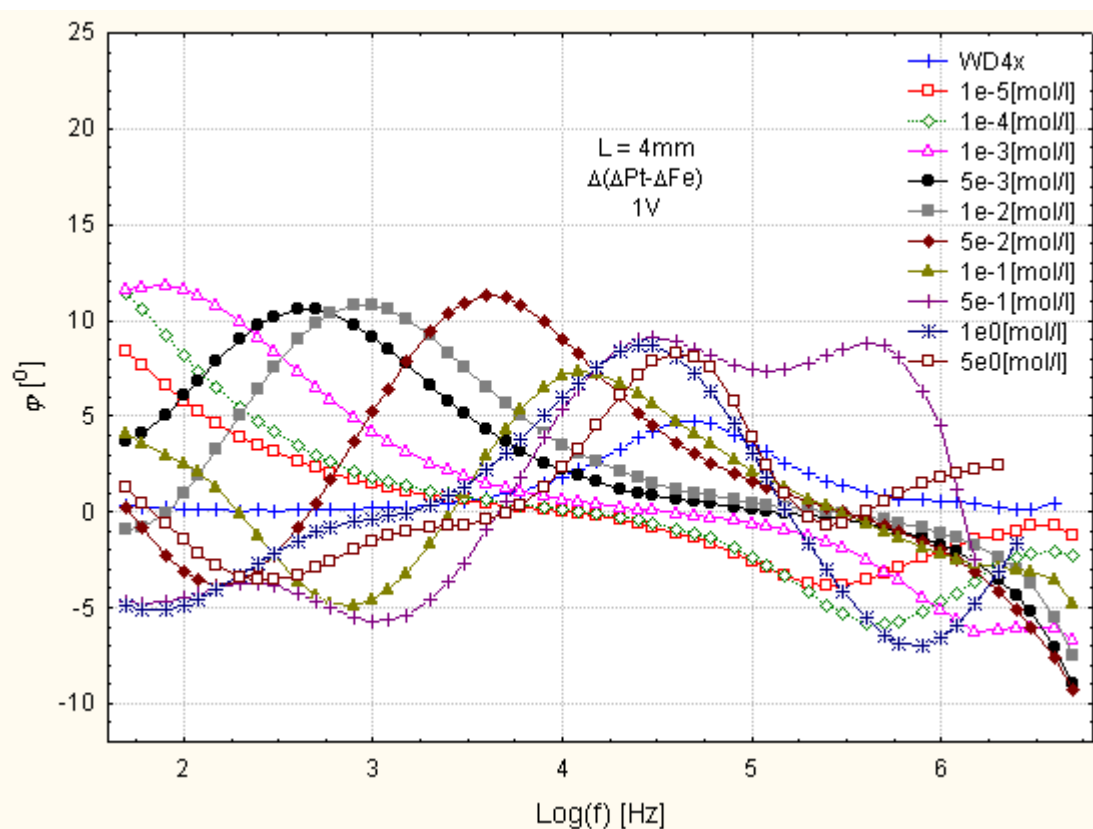
Rys. 3.6.8.5. Różnica przesunięcia elektrycznego φ obserwowanego na elektrodach ze stali nierdzewnej układu dwuelektrodowego i czteroelektrodowego przy małej odległości elektrod $L=4\text{mm}$ dla różnych koncentracji soli NaCl.



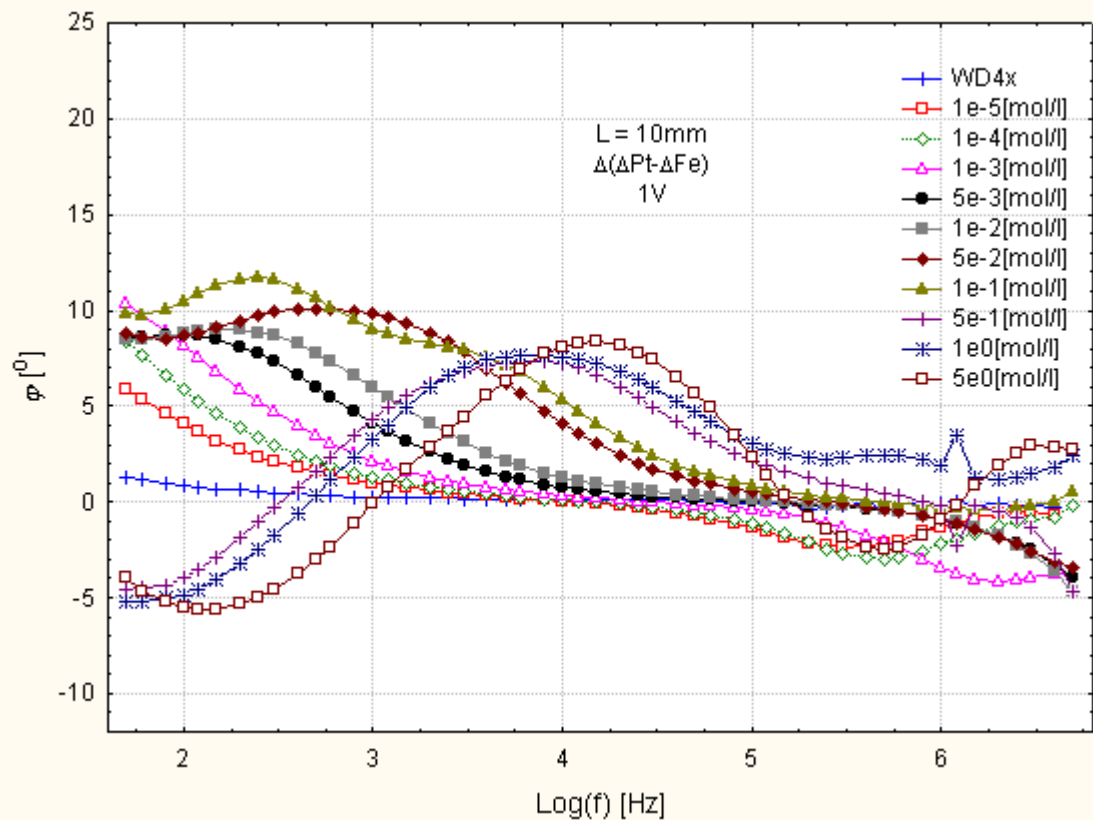
Rys. 3.6.8.6. Różnica przesunięcia elektrycznego ϕ obserwowanego na elektrodach ze stali nierdzewnej układu dwuelektrodowego i cztero-elektrodowego przy średniej odległości elektrod $L=4\text{mm}$ dla różnych koncentracji soli NaCl.



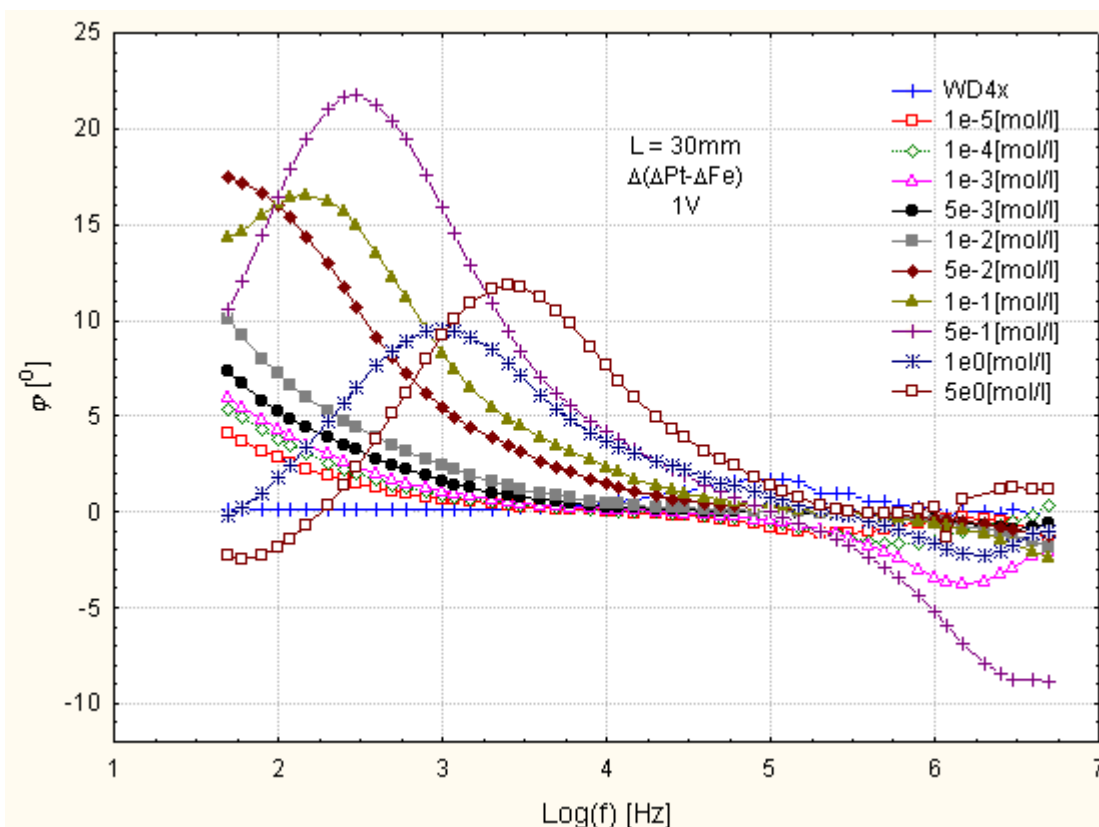
Rys. 3.6.8.7. Różnica przesunięcia elektrycznego ϕ obserwowanego na elektrodach ze stali nierdzewnej układu dwuelektrodowego i cztero-elektrodowego przy dużej odległości elektrod $L=30\text{mm}$ dla różnych koncentracji soli NaCl.



Rys. 3.6.8.8. Różnica różnic przesunięcia elektrycznego φ obserwowanego pomiędzy elektrodami z platyny i ze stali nierdzewnej układu dwuelektrodowego i czteroelektrodowego przy małej odległości elektrod $L=4\text{mm}$ dla różnych koncentracji soli NaCl.



Rys. 3.6.8.9. Różnica różnic przesunięcia elektrycznego φ obserwowanego pomiędzy elektrodami z platyny i ze stali nierdzewnej układu dwuelektrodowego i czteroelektrodowego przy średniej odległości elektrod $L=10\text{mm}$ dla różnych koncentracji soli NaCl.



Rys. 3.6.8.10. Różnica różnic przesunięcia elektrycznego φ obserwowanego pomiędzy elektrodami z platyny i ze stali nierdzewnej układu dwuelektrodowego i czteroelektrodowego przy dużej odległości elektrod $L=30\text{mm}$ dla różnych koncentracji soli NaCl.

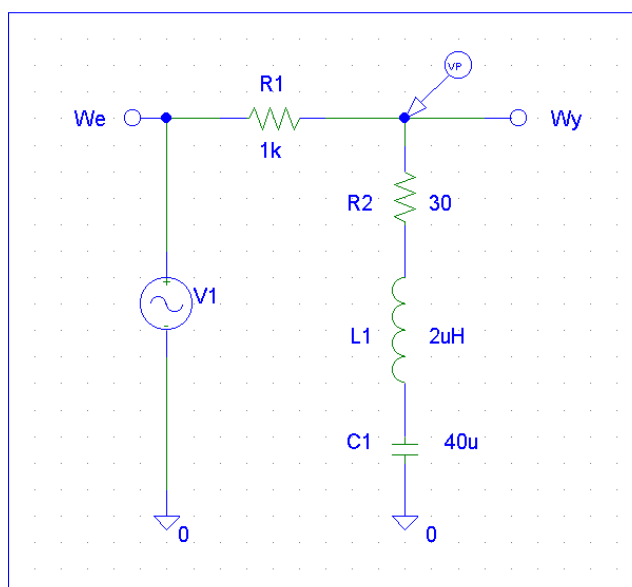
Uwagę, którą pragnę wyrazić po analizie literaturowej w tym elektronicznej (internetowej) [4, 7, 8, 10, 13÷16, 18, 19, 21, 24, 27÷31, 34÷36, 38, 40, 46, 47, 50÷54, 59÷62, 64, 70÷75, 77, 81, 84, 86] jest fakt prezentowania symulacji ilościowej głównie związanej z istnieniem warstw elektrycznych, prezentujących efekt typu pojemnościowego. Natomiast w przypadku środowiska o silnych własnościach polarnych jakim jest badany roztwór soli NaCl w wodzie, jak widać z prezentowanych wyników badań, opóźnienie to, przy wyższych częstotliwościach posiada również składową indukcyjną. Potwierdzeniem tego faktu jest przykładowa prezentacja symulacji programem Pspice Student v.9.1 [69], zachowania się przesunięcia elektrycznego w funkcji zmian częstotliwości, poprzez typowy zestaw elementów reprezentujących oporność, pojemność i indukcyjność, układem dopasowanym do zmian sygnału zgodnych z rysunkiem 3.6.8.11.

Wynik symulacji układu z rys. 3.6.8.11 źródłem sygnału sinusoidalnego V_1 na wejściu We prezentuje rys. 3.6.8.12. Kształt zmian sygnału na wyjściu Wy widoczny na tym rysunku metodą prób został zbliżony do zmian zaprezentowanych dla układu PtDw i koncentracji $C=0,1\text{ mol/l}$ na rys. 3.6.2.1, który prezentuje wyniki badań dla odległości między elektrodami 4mm. Schemat z rys. 3.6.8.11 potwierdza fakt istnienia dużej składowej pojemności $C1=40\mu\text{F}$ wynikającej z polaryzacji warstw elektrycznych u układzie dwuelektrodowym w strefie przeelektrodowej, niskiej rezystancji roztworu $R2=30\Omega$ zawierającego 5,8g/l NaCl oraz istnienia składowej indukcyjnej $L1=2\text{mH}$, mającej wpływ przy wzroście częstotliwości powyżej kilkudziesięciu kHz.

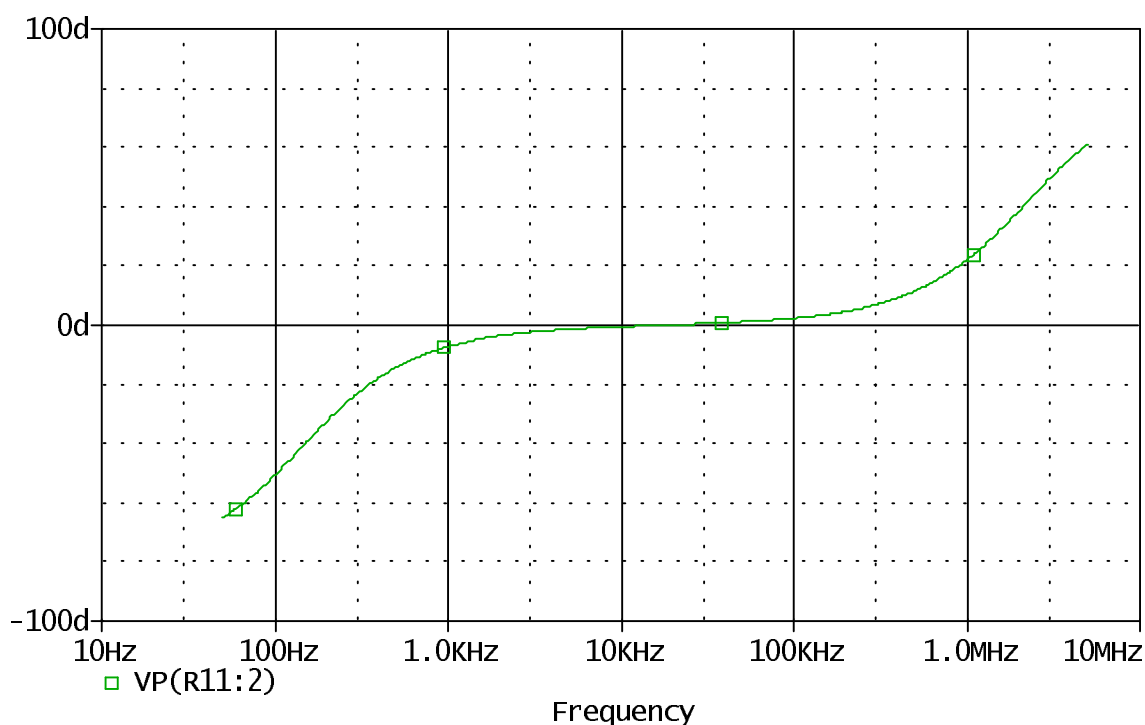
Obserwując wpływ koncentracji na przesunięcie elektryczne z rozdziału 3.6.1 i 3.6.2 widoczne jest przesunięcie elektryczne typu indukcyjnego pojawiające się od częstotliwości

kilkudziesięciu kHz przy koncentracji od około ponad 0,01 mol/l dla Pt i odległości międzyelektrodowej 4mm (rys. 3.6.1.1, 3.6.2.1).

Przy wzroście odległości pomiędzy elektrodami minimalna koncentracja pojawiająca się przesunięcia typu indukcyjnego wzrasta (0,01 mol/l rys.3.6.1.1 do 0,05 mol/l rys. 3.6.1.3), co można wytłumaczyć zmniejszeniem wpływu procesów przyelektrodowych. Od tej minimalnej koncentracji, a w każdym przypadku od 0,05 mol/l NaCl charakter przesunięcia typu indukcyjnego silnie wzrasta z koncentracją, osiągając 80° przy 4mm odległości pomiędzy elektrodami (rys. 3.6.1.1, 3.6.1.4).



Rys. 3.6.8.11. Schemat układu elektrycznego poddanego testowaniu programem PSpice Student v.9.1 [69] w zakresie częstotliwości sygnałem sinusoidalnym od 50Hz do 5MHz.



Rys. 3.6.8.12. Prezentacja wyniku symulacji układu z rys. 3.6.8.11 programem PROBE pakietu PSpice Student v.9.1[69].

3.6.9. Analiza niepewności wyników

3.6.9.1. Błędy pomiaru miernika impedancji HIOKI 3532

Zgodnie z instrukcją fabryczną [2] błędy pomiaru miernika impedancji HIOKI 3532 zależą od zakresu pomiaru, częstotliwości, napięcia sygnału pomiarowego, przystawki pomiarowej i szybkości pomiaru.

Podstawowe warunki eksploatacji to: temperatura $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, wilgotność względna max. 80% (bez kondensacji).

W tabeli 3.6.9.1.1 umieszczone są wartości błędu podstawowego A i współczynnika B zależnego od wielkości impedancji w badanym zakresie.

Przy wyznaczaniu błędu pomiaru dla zakresu $1\text{k}\Omega$ i wyższych (powyżej podwójnej linii w tabeli 3.6.9.1.1) stosuje się zależność

$$\text{dokładność} = A + (B * |10 * Z_x - \text{zakres}|) / \text{zakres} \quad (3.6.9.1.1)$$

natomiast dla zakresu 100Ω i niższych (poniżej podwójnej linii w tab. 3.6.9.1.1) stosuje się inną zależność:

$$\text{dokładność} = A + (B * |\text{zakres} - Z_x| * 10) / \text{zakres} \quad (3.6.9.1.2)$$

gdzie: Z_x jest wartością modułu badanego elementu.

Wartość A w wierszach górnych: podstawowa dokładność pomiaru $|Z|(\pm\%)$

Wartość A w wierszach dolnych: podstawowa dokładność pomiaru $\varphi(\pm^{\circ})$

W instrukcji fabrycznej kąt φ oznaczony jest jako θ .

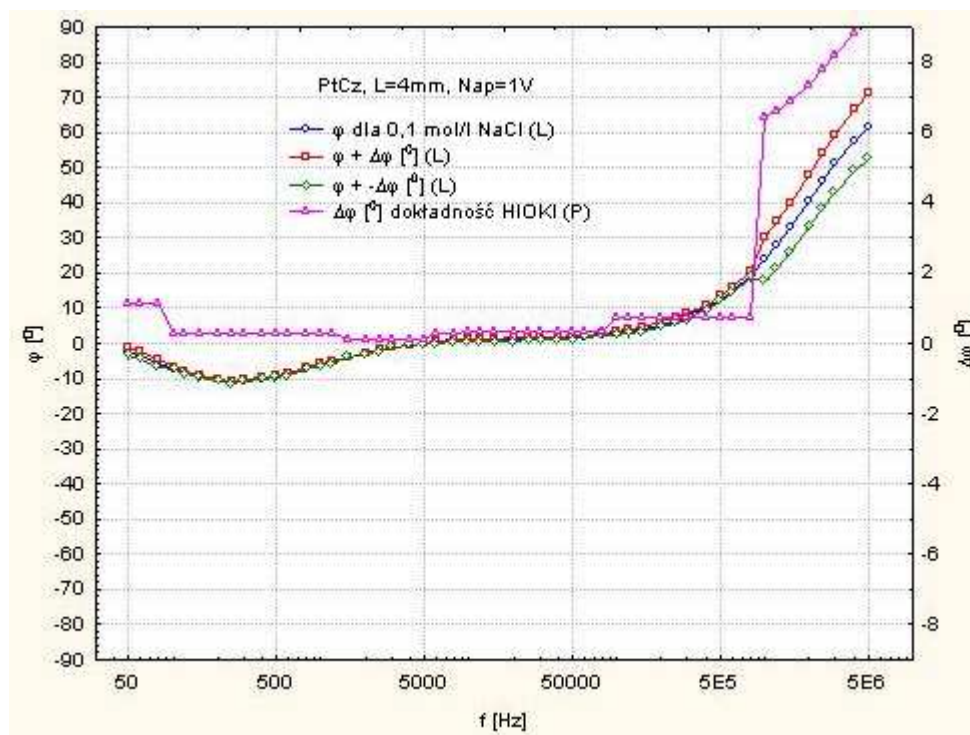
Gdy częstotliwość jest wysoka 1,001MHz i wyżej

$$\text{dokładność} = \text{dokładność} * (f[\text{MHz}] + 3) / 4 \quad (3.6.9.1.3)$$

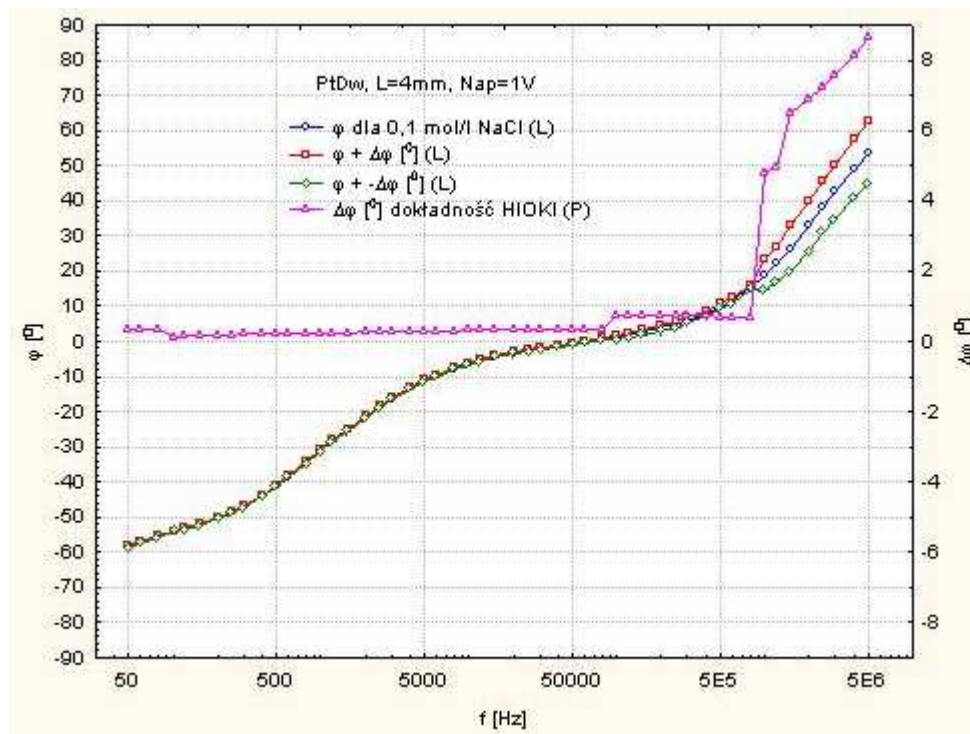
Rysunki 3.6.9.1.1 do 3.6.9.1.4 prezentują obszar zmian mierzonego przesunięcia elektrycznego $\pm$ wartość liczona worem 3.6.9.1.2 (niskie wartości Z_x) dla przykładowej koncentracji soli $1\text{e}-1 \text{ mol/l}$ tj. 5,844 g/l NaCl. Z rysunków tych widoczny jest istotny wzrost błędu pomiaru dla częstotliwości większych od 1,001MHz.

Tabela 3.6.9.1.1. Tabela współczynników A i B koniecznych do oszacowania błędu przy napięciu sygnału pomiarowego 0,46V do 1,0V

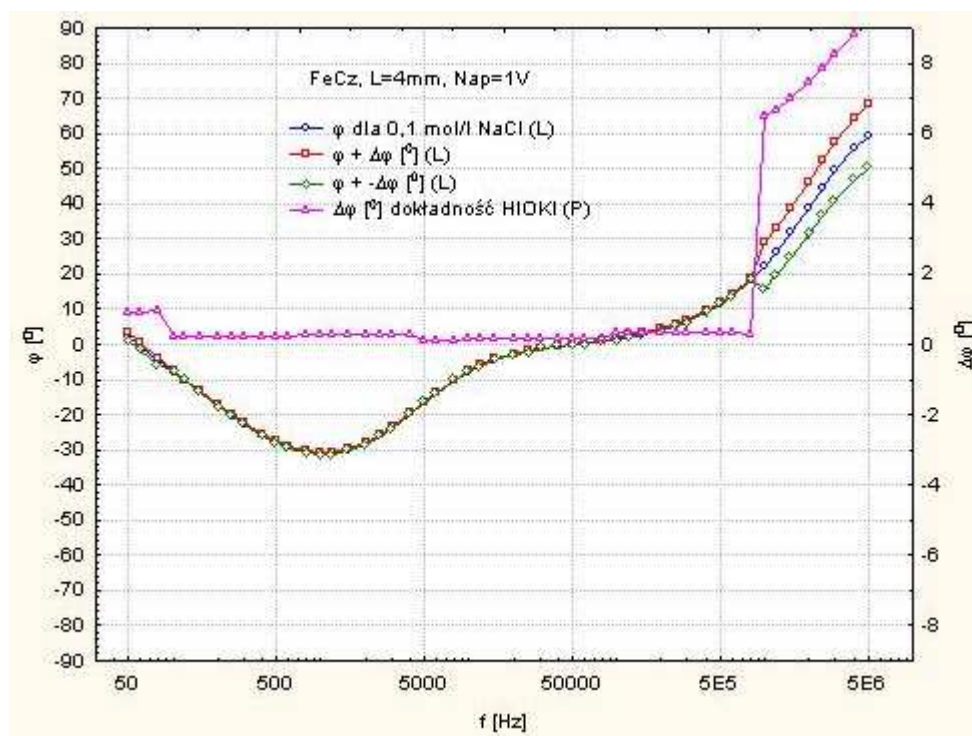
Zakres	Impe- dancja	42Hz do		100Hz do		1.001kHz do		10,01kHz do		100,1kHz do		1,001 MHz do 5MHz									
100MΩ	200MΩ 10MΩ	A=4 A=2,5	B=4 B=2	A=2 A=1		B=2 B=1,5															
10MΩ	10MΩ 1MΩ	A=0,8 A=1	B=0,4 B=0,2	A=0,4 A=0,25		B=0,2 B=0,1		A=1 A=1		B=0,5 B=0,5											
1MΩ	1MΩ 100kΩ	A=0,4 A=0,3	B=0,05 B=0,1	A=0,15 A=0,15		B=0,05 B=0,02		A=0,3 A=0,3		B=0,08 B=0,08		A=3 A=3									
100kΩ	100kΩ 10kΩ	A=0,35 A=0,25	B=0,01 B=0,01	A=0,08 A=0,05	B=0,01 B=0,01	A=0,15 A=0,08	B=0,01 B=0,01	A=0,25 A=0,15	B=0,04 B=0,02	A=0,4 A=0,3	B=0,3 B=0,3	A=2 A=2	B=0,5 B=0,3								
10kΩ	10kΩ 1kΩ	A=0,35 A=0,25		B=0,01 B=,005		A=0,08 A=0,05		B=0,01 B=0,005		A=0,2 A=0,08		B=0,02 B=0,02		A=0,3 A=0,15		B=0,03 B=0,02		A=1,5 A=1		B=0,2 B=0,2	
1kΩ	1kΩ 100Ω																				
100Ω	100Ω 10Ω	A0,35 A=0,25	B=0,02 B=0,01	A=0,08 A=0,05		B=0,02 B=0,01		A=0,2 A=0,08		B=0,02 B=0,02		A=0,3 A=0,15		B=0,03 B=0,02		A=1,5 A=1		B=0,2 B=0,2			
10Ω	10Ω 1Ω	A=0,4 A=0,3	B=0,04 B=0,1	A=0,2 A=0,1		B=0,03 B=0,02		A=0,2 A=0,15		B=0,03 B=0,02		A=0,4 A=0,3		B=0,1 B=0,05		A=2 A=2		B=1 B=0,5			
1Ω	1Ω 100mΩ	A=0,7 A=1	B=0,4 B=0,2			A=0,4 A=0,25		B=0,3 B=0,2				A=1 A=0,7		B=1 B=0,5							
100mΩ	100mΩ 10mΩ	A=4 A=2,5	B=4 B=2			A=3 A=2		B=2 B=1													



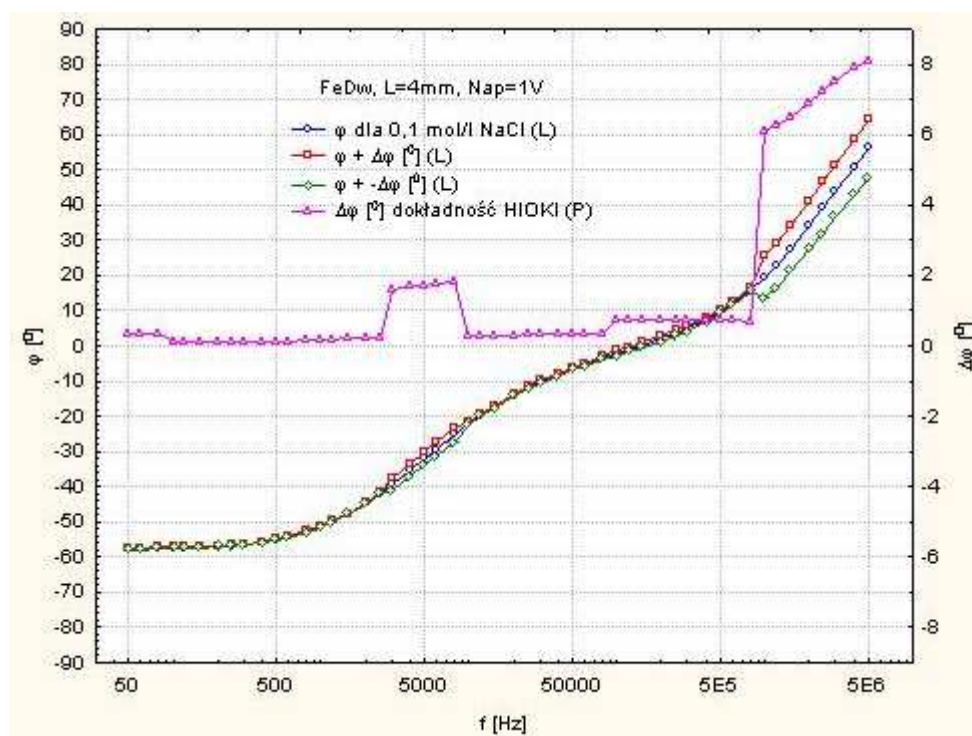
Rys. 3.6.9.1.1. Błędy pomiaru prezentowane zgodnie z fabrycznym oszacowaniem w tab. 3.6.9.1.1 (skala prawa) dla układu czteroelektrodowego z platyny, odległości międzyelektrodowej 4mm dla koncentracji 0,1 mol/l NaCl.



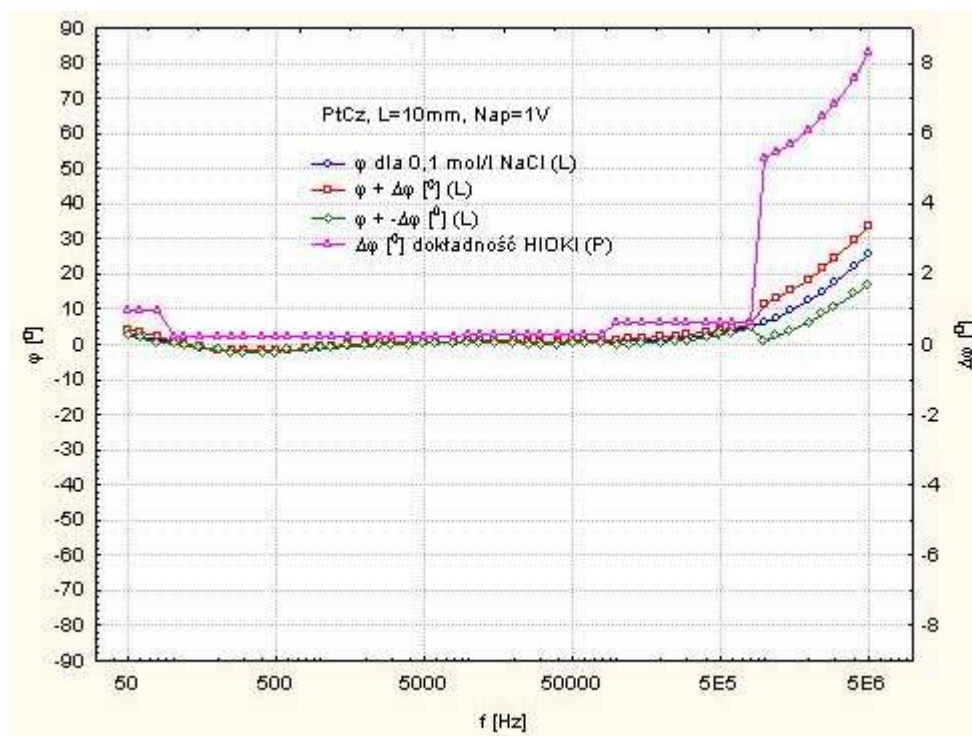
Rys. 3.6.9.1.2. Błędy pomiaru prezentowane zgodnie z fabrycznym oszacowaniem w tab. 3.6.9.1.1 (skala prawa) z nałożonym zakresem zmian na wyniki badań dla układu dwuelektrodowego z platyny, odległości międzyelektrodowej 4mm dla koncentracji 0,1 mol/l NaCl.



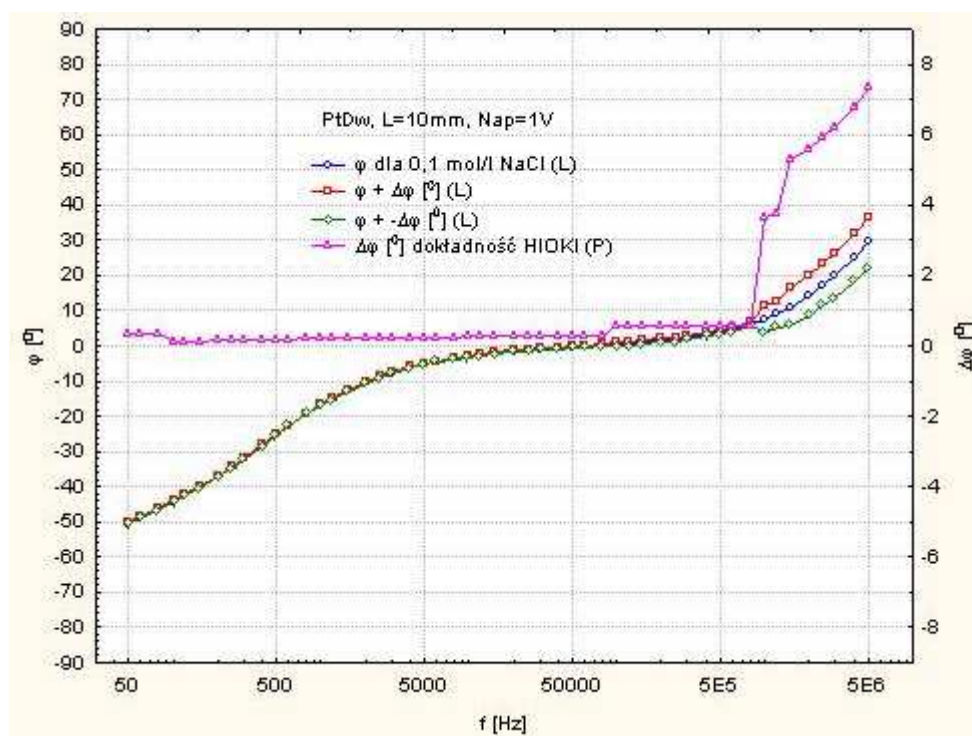
Rys. 3.6.9.1.3. Błędy pomiaru prezentowane zgodnie z fabrycznym oszacowaniem w tab. 3.6.9.1.1 (skala prawa) dla układu czteroelektrodowego ze stali nierdzewnej, odległości międzyelektrodowej 4mm, dla koncentracji 0,1 mol/l NaCl (FeCz1e-1L04).



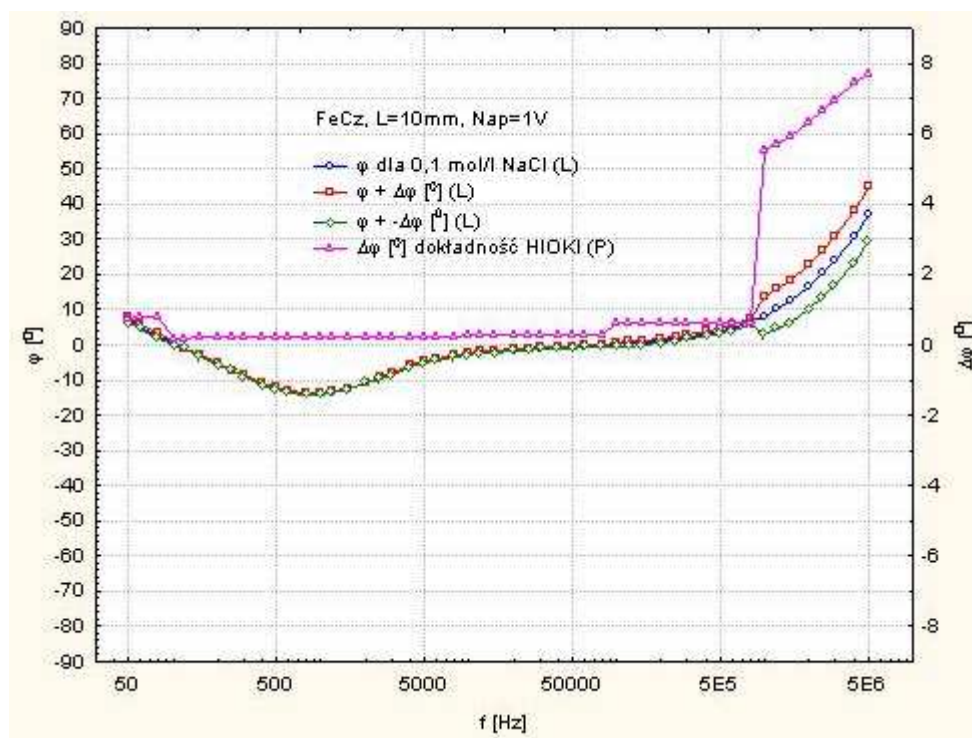
Rys. 3.6.9.1.4. Błędy pomiaru prezentowane zgodnie z fabrycznym oszacowaniem w tab. 3.6.9.1.1 (skala prawa) z nałożonym zakresem zmian na wyniki badań dla układu dwuelektrodowego z platyny, odległości międzyelektrodowej 4mm dla koncentracji 0,1 mol/l NaCl (FeDw1e-1L04).



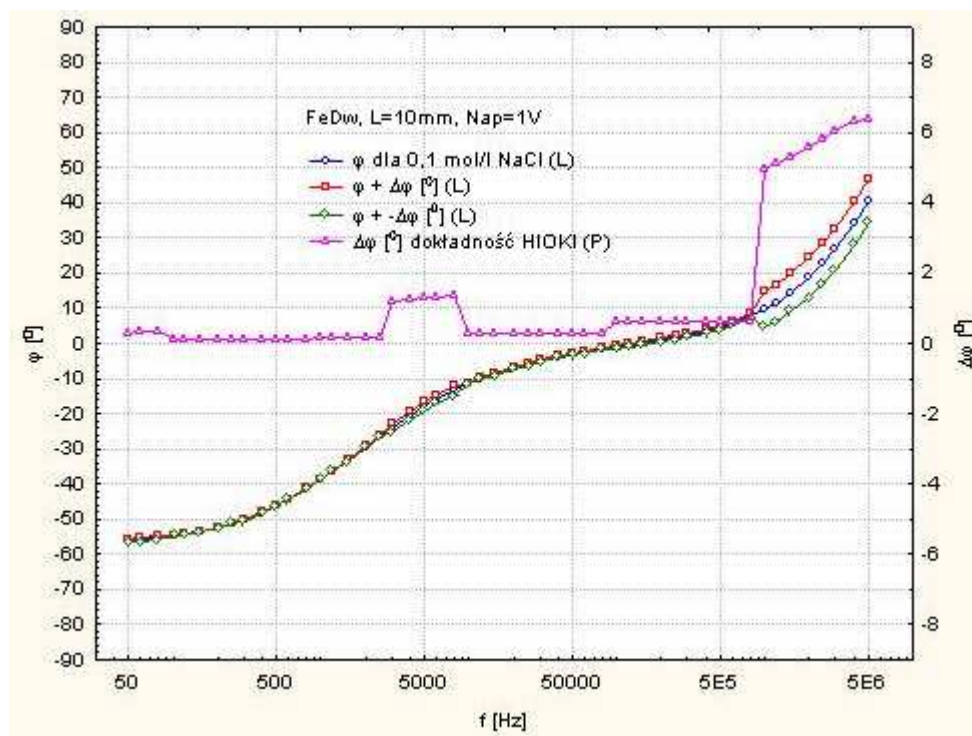
Rys. 3.6.9.1.5. Błędy pomiaru prezentowane zgodnie z fabrycznym oszacowaniem w tab. 3.6.9.1.1 (skala prawa) dla układu czteroelektrodowego z platyny, odległości międzyelektrodowej 10mm dla koncentracji 0,1 mol/l NaCl.



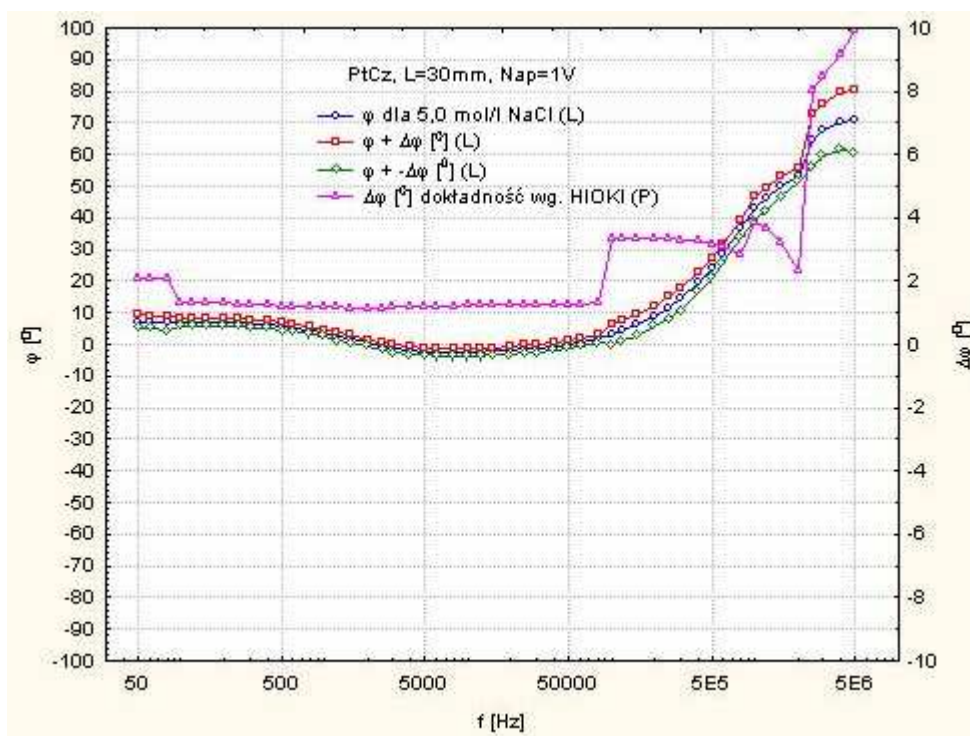
Rys. 3.6.9.1.6. Błędy pomiaru prezentowane zgodnie z fabrycznym oszacowaniem w tab. 3.6.9.1.1 (skala prawa) z nałożonym zakresem zmian na wyniki badań dla układu dwuelektrodowego z platyny, odległości międzyelektrodowej 10mm dla koncentracji 0,1 mol/l NaCl.



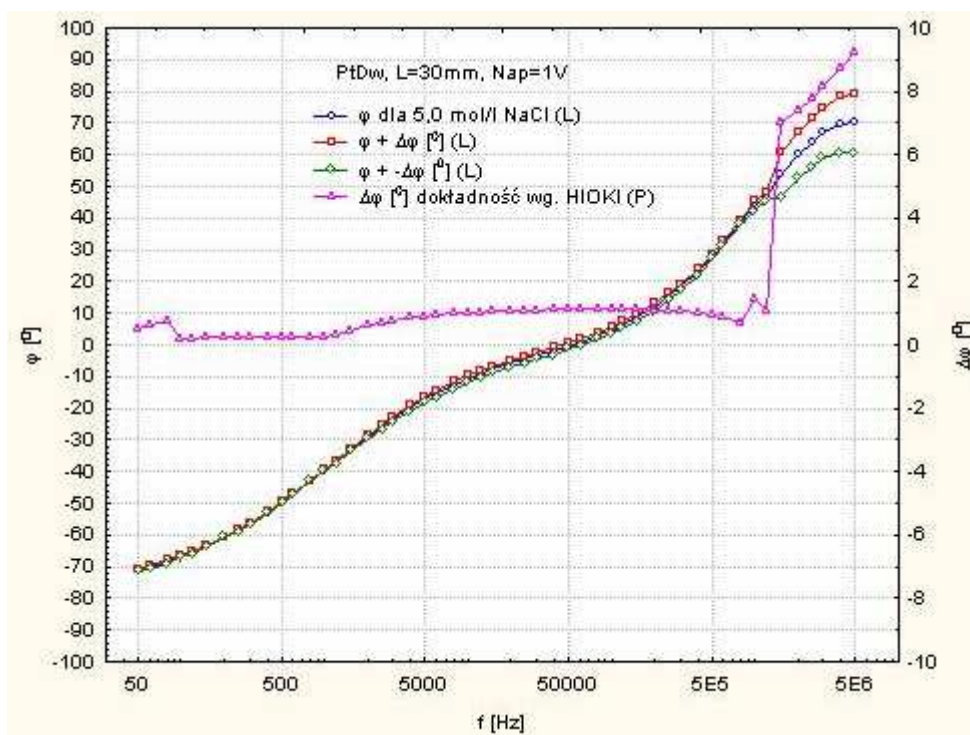
Rys. 3.6.9.1.7. Błędy pomiaru prezentowane zgodnie z fabrycznym oszacowaniem w tab. 3.6.9.1.1 (skala prawa) dla układu cztero-elektrodowego ze stali nierdzewnej, odległości międzyelektrodowej 10mm dla koncentracji 0,1 mol/l NaCl.



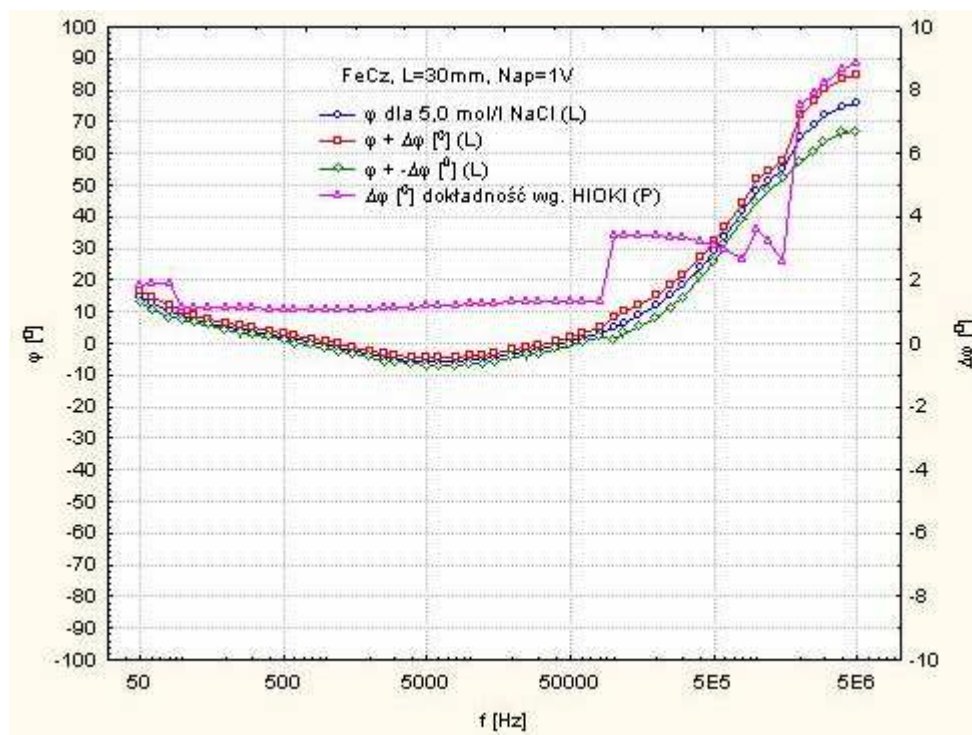
Rys. 3.6.9.1.8. Błędy pomiaru prezentowane zgodnie z fabrycznym oszacowaniem w tab. 3.6.9.1.1 (skala prawa) z nałożonym zakresem zmian na wyniki badań dla układu dwuelektrodowego ze stali nierdzewnej, odległości międzyelektrodowej 10mm dla koncentracji 0,1 mol/l NaCl.



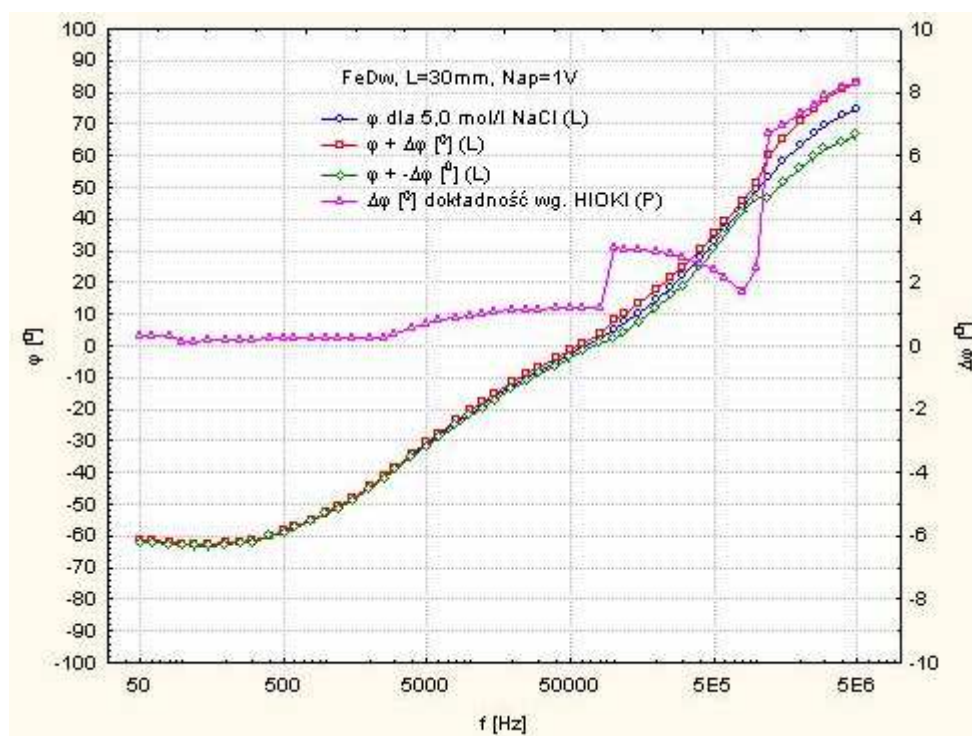
Rys. 3.6.9.1.9. Błędy pomiaru prezentowane zgodnie z fabrycznym oszacowaniem w tab. 3.6.9.1.1 (skala prawa) z nałożonym zakresem zmian na wyniki badań dla układu czteroelektrodowego z platyny, odległości międzyelektrodowej 30mm dla koncentracji 5 mol/l NaCl.



Rys. 3.6.9.1.10. Błędy pomiaru prezentowane zgodnie z fabrycznym oszacowaniem w tab. 3.6.9.1.1 (skala prawa) dla układu dwuelektrodowego z platyny, odległości międzyelektrodowej 30mm dla koncentracji 5 mol/l NaCl.



Rys. 3.6.9.1.11. Błędy pomiaru prezentowane zgodnie z fabrycznym oszacowaniem w tab. 3.6.9.1.1 (skala prawa) z nałożonym zakresem zmian na wyniki badań dla układu czteroelektrodowego ze stali nierdzewnej, odległości międzyelektrodowej 30mm dla koncentracji 5 mol/l NaCl.

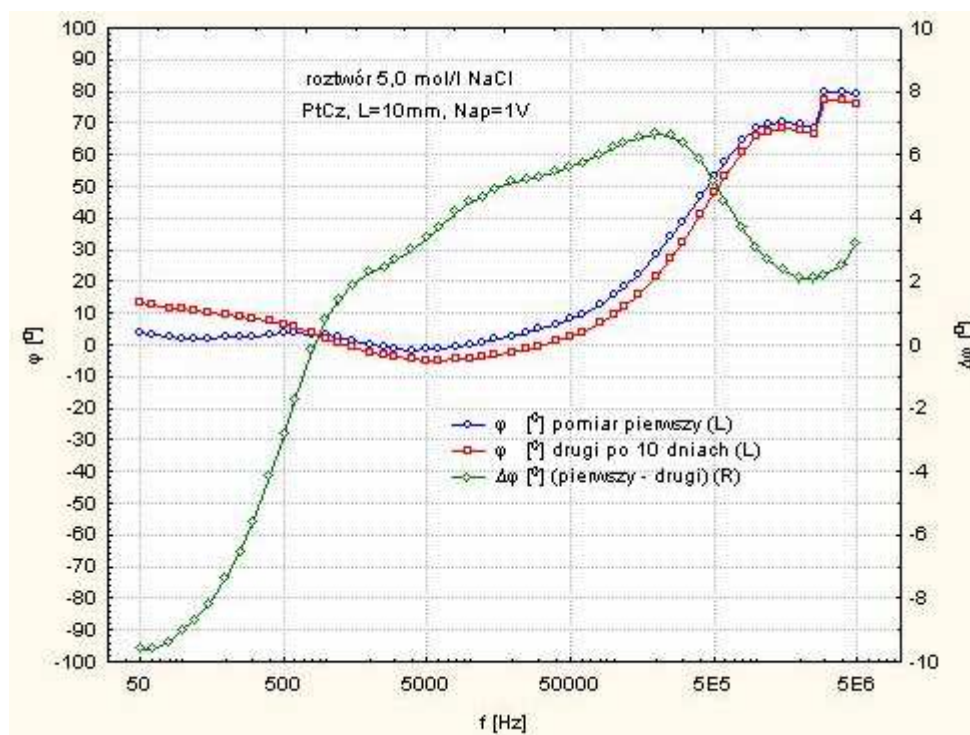


Rys. 3.6.9.1.12. Błędy pomiaru prezentowane zgodnie z fabrycznym oszacowaniem w tab. 3.6.9.1.1 (skala prawa) z nałożonym zakresem zmian na wyniki badań dla układu dwuelektrodowego ze stali nierdzewnej, odległości międzyelektrodowej 10mm dla koncentracji 5 mol/l NaCl.

3.6.9.2. Zagadnienie powtarzalności i odtwarzalności pomiarów roztworów wodnych

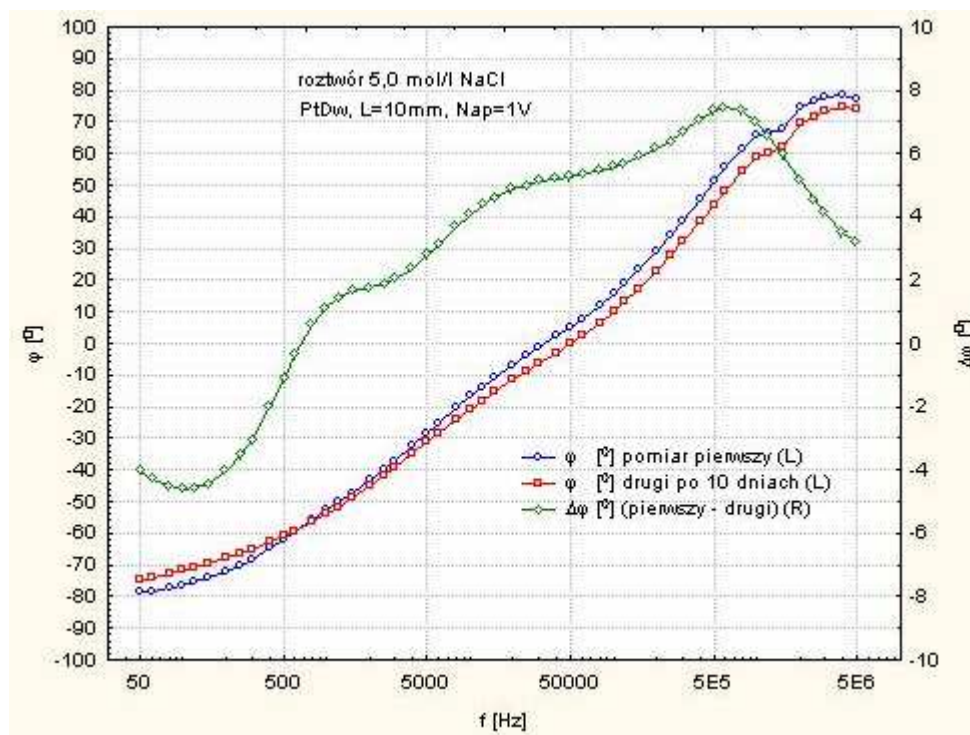
Powtarzalność pomiarów parametrów elektrycznych w roztworach wodnych jest zasadniczo związana z niepewnością pomiaru omówioną w poprzednim podrozdziale. Natomiast odtwarzalność, której wyniki badania nie były prowadzone w warunkach powtarzalności [83], jest związana z szeregiem procesów fizykochemicznych zachodzących w tym roztworze w funkcji czasu, od procesów przebiegających, migracji jonów elektrod do roztworu wodnego oraz parametrów pomiaru.

Proces ten uwidocznił się przy testowych pomiarach wykonanych po upływie 10 dni wykonanych w roztworze o wysokiej koncentracji soli (rys. 3.6.9.2.1, 3.6.9.2.2).



Rys. 3.6.9.2.1. Przykładowy zakres niepewności pomiaru (skala prawa) uzyskany w wyniku powtórzenia pomiaru roztworu soli 5 mol/l NaCl. Pomiary wykonane po 10 dniach dla układu czteroelektrodowego z platyny, przy odległości międzyelektrodowej 10mm.

Z prezentowanych na rysunku 3.6.9.2.1 i 3.6.9.2.2 powtórzonych pomiarów po 10 dniach widoczna jest zmiana procesów polaryzacji zależnie od częstotliwości. W zakresie do około 600Hz obserwuje się przyrost procesów polaryzacji o ponad 9° w przypadku układu czteroelektrodowego, natomiast spadek o 5° w układzie dwuelektrodowym. Powyżej tej częstotliwości największe zmiany spadku procesów polaryzacji zarejestrowane zostały przy 120kHz w układzie czteroelektrodowym o prawie 7° , a przy dwuelektrodowym o ponad 7° przy 600kHz.



Rys. 3.6.9.2.2. Przykładowy zakres niepewności pomiaru (skala prawa) uzyskany w wyniku powtórzenia pomiaru roztworu soli 5 mol/l NaCl. Pomiary wykonane po 10 dniach dla układu dwuelektrodowego z platyny, przy odległości międzyelektrodowej 10mm.

Rozważając wpływ funkcji czasu na zmiany parametru polaryzacji, należy zauważyć wpływ kontaktu wody czterokrotnie destylowanej z powietrzem, zawierającej niewielkie ilości soli NaCl, ze względu na obecność w powietrzu CO_2 (rys. 3.2.1 i 3.2.2).

4. Testowe badania modeli skał osadowych

Przeprowadzone badania testowe na próbce 30A były inspiracją szczegółowych badań roztworów wodnych soli NaCl zaprezentowanych w poprzednim rozdziale, ponieważ z wyników badań próbki suchej czy powietrzno-suchej po nasyceniu wodą destylowaną czy roztworem soli, kąt przesunięcia sygnału elektrycznego ϕ zmienił się radykalnie (rys. 1.2.3.2). Szczegółowe badania roztworów soli NaCl o różnej koncentracji potwierdziły wynik zachowania się tego kąta po nasyceniu próbki wodą o wysokiej koncentracji soli NaCl (rys. 1.2.3.2 i 1.2.3.5).

Logiczne założenie zmiany przesunięcia elektrycznego z porowatością skał zbiornikowych, było przyczynkiem badań testowych na cylindrycznych próbkach skał piaskowców o różnej porowatości. Przeprowadzone badania testowe w układzie dwuelektrodowym cylindrycznych skał piaskowców o różnej porowatości dostarczonych z Instytutu Naftowego w Krakowie, wykazały zbyt szerokie spektrum zmian parametrów elektrycznych, które nie dawały podstaw do wyciągnięcia szczegółowych sformułowań wiążących stan fizyczny, w tym porowatość tych próbek, z parametrami elektrycznymi a zwłaszcza kątem fazowym w stanie suchym, powietrzno-suchym i nasyconym wodą. W wyniku braku efektywnych rezultatów tych eksperymentów postanowione zostało przejście na modele skalne w stanie sypkim, umożliwiającym łatwe badanie w układzie dwuelektrodowym i w układzie czteroelektrodowym. Do badań tych wytypowane zostały następujące skały: piasek kwarcowy w postaci kulek szklanych (średnicy ok. 1mm), płuczkowy piasek (PP) wiertniczy (średnicy ok. 0,5mm), piasek stosowany w modelach ceramicznych, piasek zwykły (rzeczny), a ze strony glinokrzemianów materiał płuczkowy: bentonit bułgarski (BB), Bentopol oraz ił wiertniczy.

Założeniem badań próbek skał była obserwacja zmian parametrów elektrycznych, w tym przesunięcia sygnału elektrycznego, i zmian fizycznych ze zmianą ilości wody związanej chemicznie i fizycznie w przestrzeni porowej.

Wstępne badania wymienionych modeli skał wykazały zasadniczą różnicę w procesie polaryzacji skał kwarcowych (o lepszemu kwarcowym) względem ilastych (o lepszemu uwodnionych glinokrzemianów jakim jest montmorillonit). Zasadniczą różnicą z punktu widzenia polaryzacji elektrycznej jest fakt ilości możliwej do zaadsorbowania wody w strukturze skały. Minerale ilaste są uwodnionymi krzemianami warstwowymi lub wstęgowymi [66], pomiędzy którymi może być przyjmowana woda. W miarę zwiększania się liczby warstw wody zwiększają się odległości pomiędzy pakietami. Struktura montmorillonitów jest więc pęczniejąca [80], a obecność wody istotnym czynnikiem wielkości polaryzacji elektrycznej.

Wynikający z rozdziału 3 istotny wniosek stwierdzający najmniejszy wpływ mineralizacji wody na kąt przesunięcia elektrycznego w zakresie od około 10kHz do 100kHz, jest podstawowym warunkiem ilościowej analizy przesunięcia sygnału elektrycznego prezentowanych wyników badań na próbkach modeli skalnych.

4.1. Wyniki badań modeli skały kwarcowej

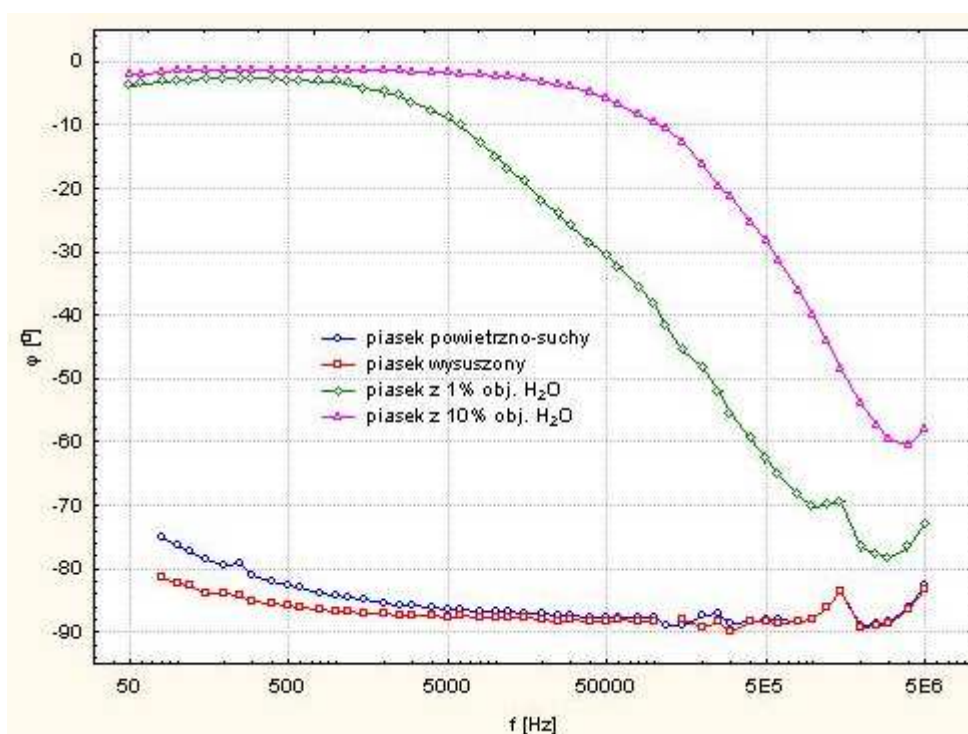
Jak wyżej wspomniano jako modele skały o strukturze kwarcowej zastosowano: piasek kwarcowy w postaci kulek szklanych (średnicy około 1mm), piasek wiertniczy (płuczkowy) (średnicy około 0,5mm), piasek stosowany w modelach ceramicznych oraz piasek zwykły (rzeczny).

Biorąc pod uwagę istotną informację uzyskaną z badań przeprowadzonych na płynach (rozdz. 3), z których wynika fakt możliwości eliminowania wpływu zawartości soli typu NaCl na wyniki w zakresie częstotliwości leżącej od 10kHz do 100kHz, została wybrana do celów korelacji ilościowej częstotliwość 30kHz (rozdział 4.3).

Z obserwacji poniższych wyników należy zauważyć niski stopień polaryzacji skały kwarcowej zarówno w stanie suchym jak i powietrzno-suchym w układzie dwuelektrodowym i czteroelektrodowym.

Widoczny jest niewielki zakres zmienności wartości kąta φ obserwowanego przy częstotliwości 30kHz dla czystych piasków kwarcowych (kulki szklane, piasek wiertniczy, piasek ceramiczny) na poziomie -87° do -89° dla układu dwuelektrodowego, a dla układu czteroelektrodowego od -118° do około -100° po procesie suszenia (rys. 4.1.4, 4.2.2) do około -95° bez procesu suszenia (rys. 4.1.2). W przypadku piasku zwykłego (rzecznego), widoczny jest wzrost kąta φ względem wartości odpowiadającej piaskom czystym w stanie suchym, co jest wynikiem jego zanieczyszczenia

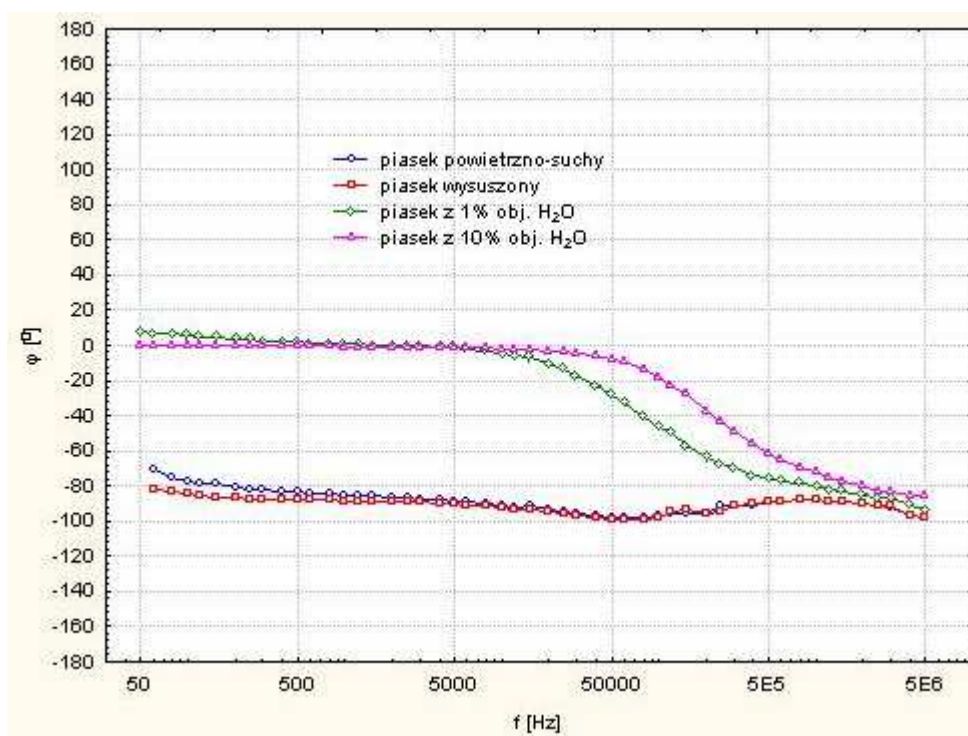
Z przeprowadzonych badań testowych stwierdzono silny wpływ wody dostarczonej do próbki skały, wskazujący na fakt, że wprowadzenie tylko 1% objętościowej ilości wody do piasku (rys. 4.1.1 i 4.1.2) wprowadza istotną zmianę przesunięcia elektrycznego, dlatego w celu uniknięcia tak istotnych zmian, dalsze badania prowadzone były tylko dla próbek w stanie powietrzno-suchym i suchym.



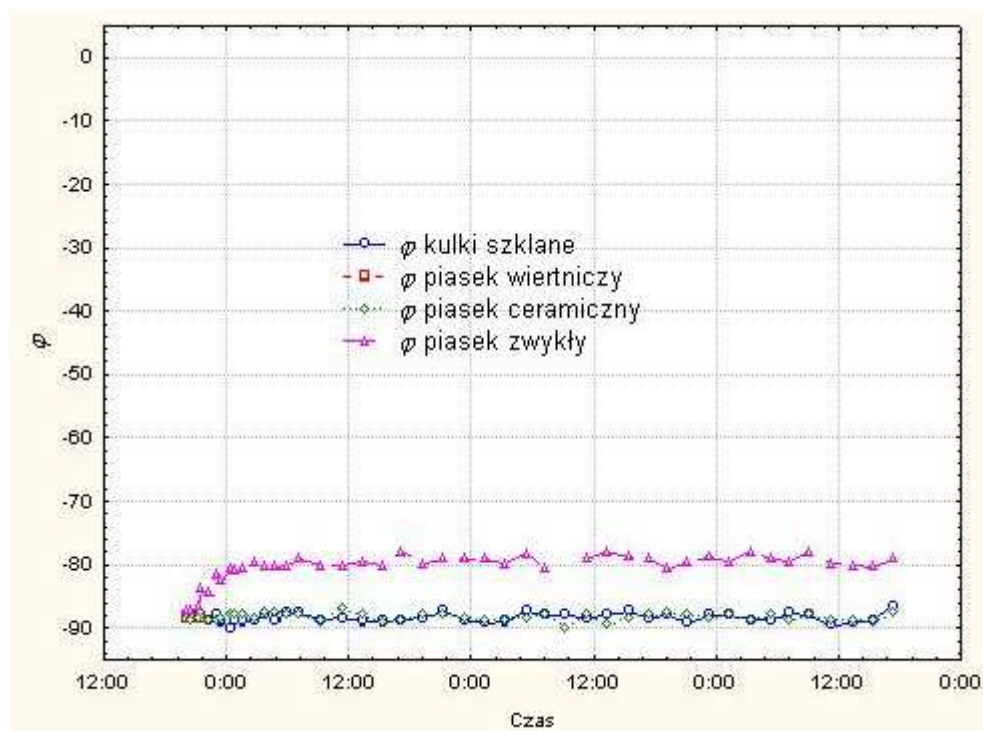
Rys. 4.1.1. Zmiany kąta przesunięcia elektrycznego φ od stanu zawartości wody w piasku płuczkowym w układzie dwuelektrodowym.

Badania długookresowe (wielodobowe) obserwacji zmian kąta przesunięcia elektrycznego próbek skał kwarcowych od stanu suchego do powietrzno-suchego, wykazały stosunkowo (względem skał ilastych rys. 4.2.4) szybki powrót do stanu powietrzno-suchego, w wyniku adsorpcji niewielkiej ilości wody z powietrza (rys. 4.1.3, 4.1.4).

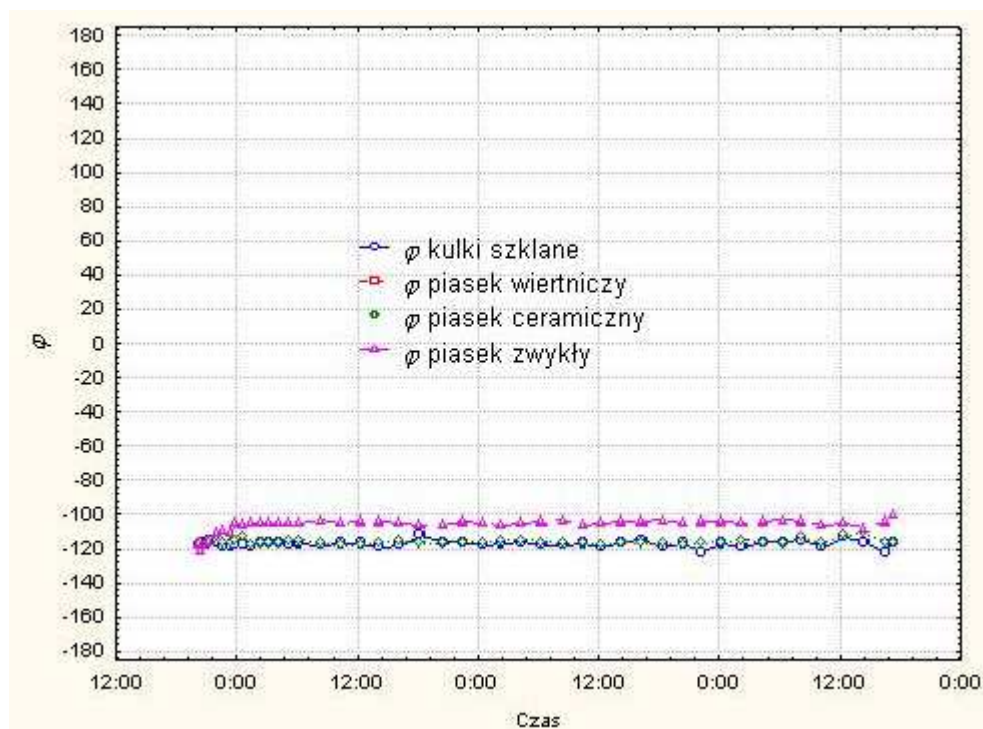
Prezentowane wyniki otrzymane dla czystej skały kwarcowej, którą reprezentował piasek płuczkowy drobnoziarnisty (oznaczony PP) sprawiły trudności przy rejestracji pomiarów z powodu niestabilnych wyników w zakresie 100kHz do 600kHz, ponieważ w zakresie tym przyrząd rejestrował wyniki w sposób niestabilny (duży rozrzut wyników przekraczający często poprawny zakres) np. poniżej -90^0 w układzie dwuelektrodowym. Dlatego prezentowane wyniki na rysunku 4.1.3 dla układu dwuelektrodowego i 4.1.4 dla układu czteroelektrodowego, są po korekcie wybranych 23 rejestracji prowadzonych w funkcji czasu, poprzez uśrednienie wartości realnych.



Rys. 4.1.2. Zmiany kąta przesunięcia elektrycznego φ od stanu zawartości wody w piasku płuczkowym w układzie czteroelektrodowym.



Rys. 4.1.3. Zmiany kąta przesunięcia elektrycznego φ skał kwarcowych w funkcji czasu, od stanu suchego do stanu powietrzno-suchego, obserwowane w układzie dwuelektrodowym przy częstotliwości 30kHz.



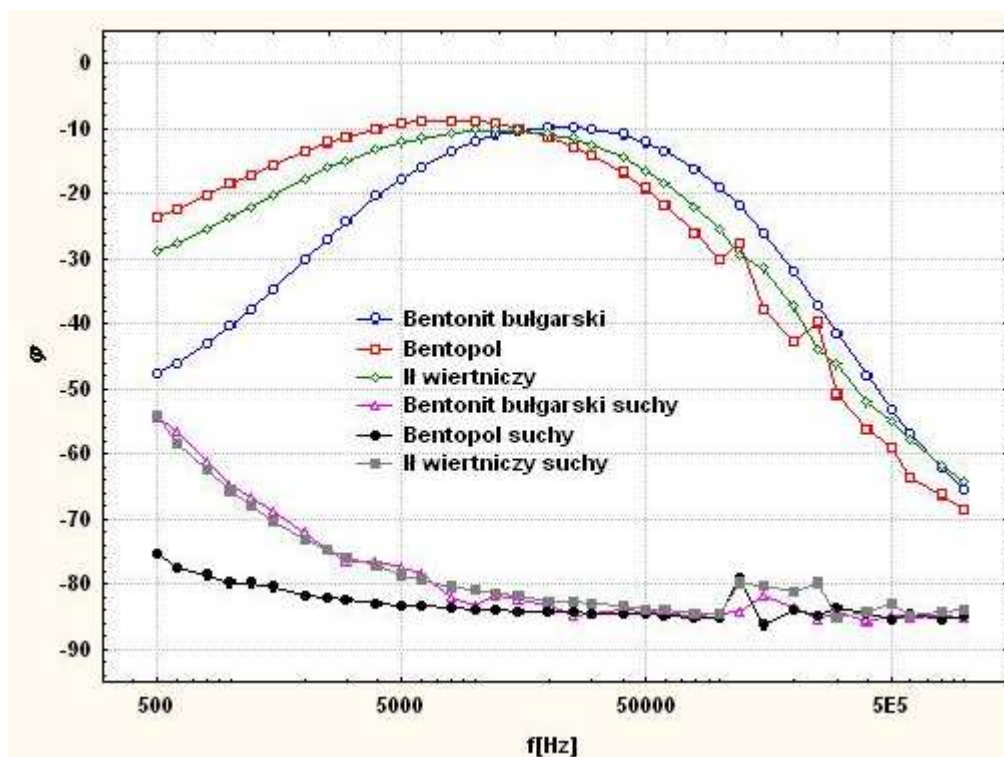
Rys. 4.1.4. Zmiany kąta przesunięcia elektrycznego φ skał piaskowcowych w funkcji czasu, od stanu suchego do stanu powietrzno-suchego, obserwowane w układzie czteroelektrodowym przy częstotliwości 30kHz.

4.2. Wyniki badań modeli skały ilastej

Jako modele skały o strukturze ilastej wykorzystano sypkie materiały wiertnicze: bentonit bułgarski, il wiertniczy i Bentopol. Wszystkie te materiały cechują się wysoką zawartością materiału ilastego, którego głównym składnikiem jest montmorillonit.

Prezentowane wyniki ograniczone zostały do zakresu częstotliwości od 500Hz do 1MHz, ze względu na dość silne zakłócenia poza tym zakresem. Ponadto w celu uzyskania w miarę stabilnych wartości pomiarów, wyniki badań zostały uśrednione z pierwszych pięciu lub sześciu zarejestrowanych cykli rejestrujących. Ponieważ w trakcie pomiarów trafiały się zakłócenia rejestrujące przekroczenie zakresu pomiarowego przyrządu, dlatego takie przypadki zostały wyeliminowane.

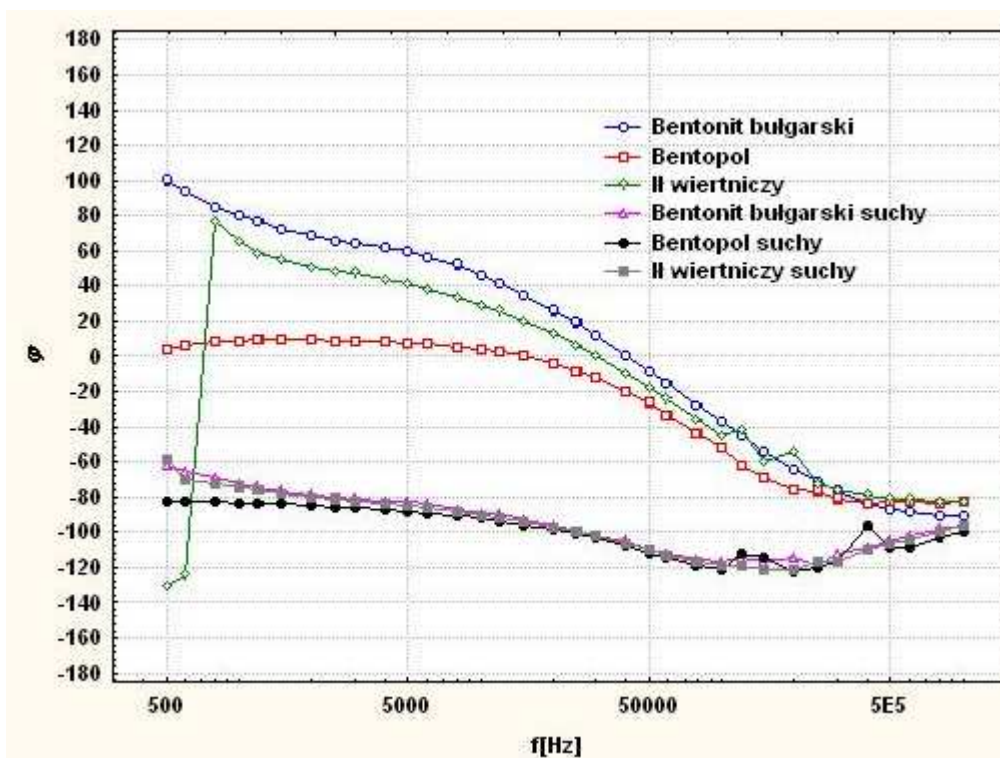
Z przedstawionych zestawień na rys. 4.2.1 i 4.2.2 można zauważyć, że najczystszy materiałem ilastym jest bentonit bułgarski, mniejszej jakości jest il wiertniczy, a Bentopol posiada największą ilość innych domieszek oprócz podstawowego materiału ilastego jakim jest montmorillonit.



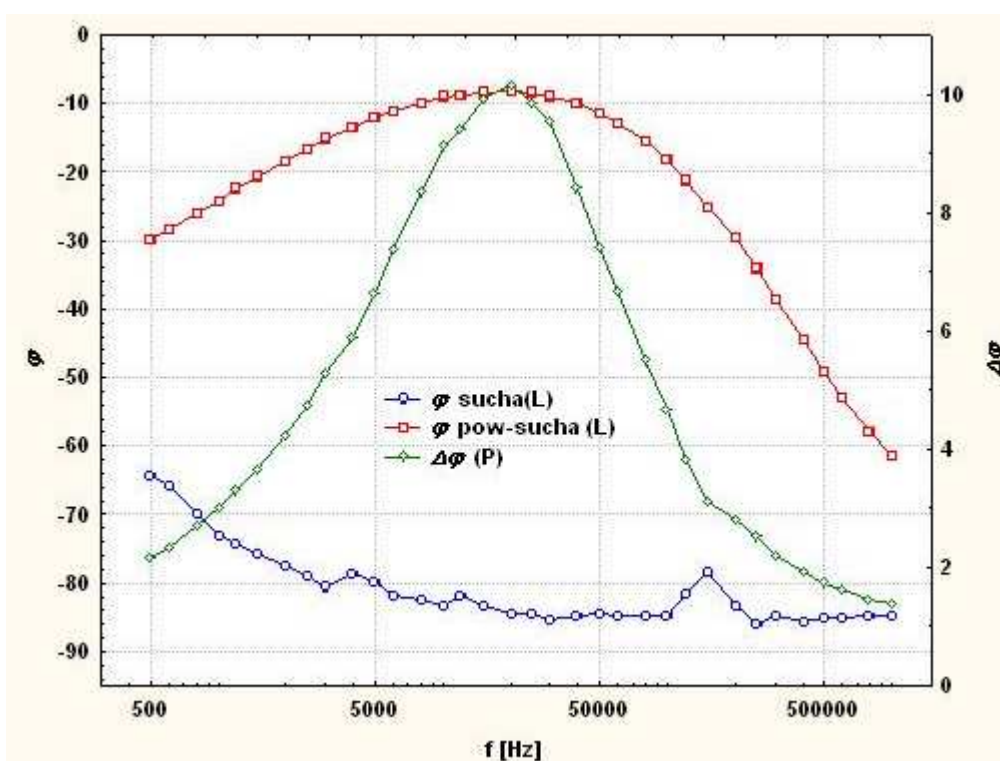
Rys. 4.2.1. Zmiany kąta φ w zależności od częstotliwości dla bentonitu bułgarskiego, Bentopolu i łu wiertniczego w stanie powietrzno-suchym oraz suchym dla układu dwuelektrodowego

Z prezentowanych modeli do dalszych badań wybrany został bentonit bułgarski, który okazał się najlepszym reprezentantem skały ilastej, ponieważ w układzie dwuelektrodowym w stanie powietrzno-suchym widoczna jest najwyższa (ekstremalna) wartość kąta przesunięcia elektrycznego zachodząca przy stosunkowo najwyższej częstotliwości (rys. 4.2.1).

Analizując zachowanie się kąta przesunięcia elektrycznego w zależności od układu elektrodowego widoczna jest przewaga informacji uzyskanych z układu dwuelektrodowego względem układu czteroelektrodowego, w którym widoczna jest mniejsza zmienność tego kąta z częstotliwością (rys. 4.2.1 względem rys. 4.2.2).



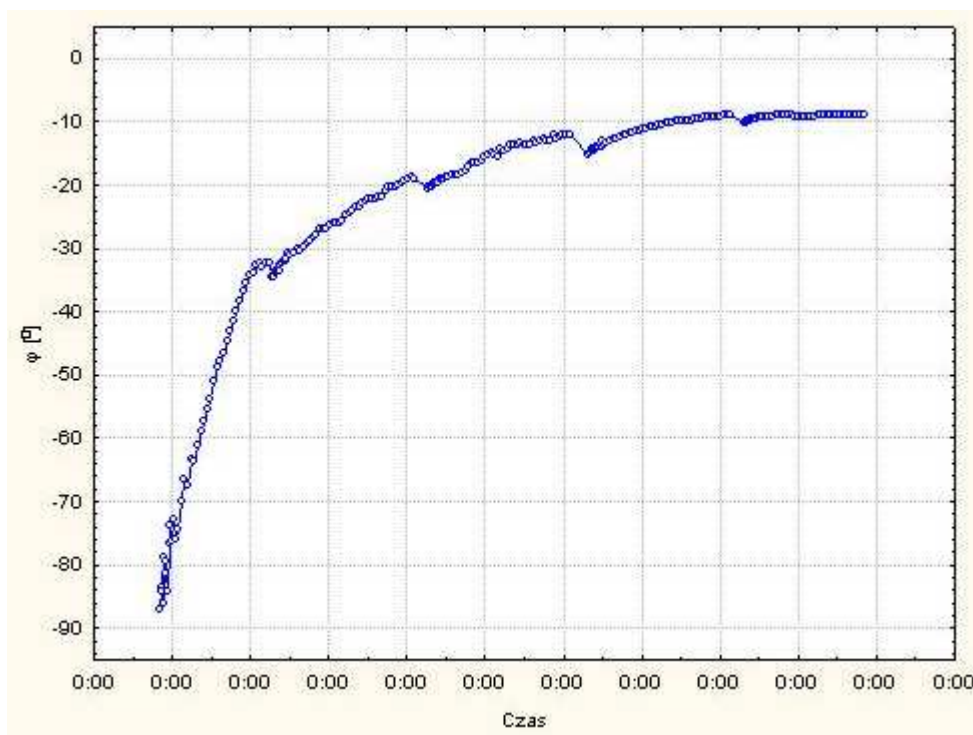
Rys. 4.2.2. Zmiany kąta φ w zależności od częstotliwości dla bentonitu bułgarskiego, Bentopolu i łu wiertniczego w stanie powietrzno-suchym oraz suchym dla układu czteroelektrodowego



Rys. 4.2.3. Wyniki pomiarów kąta przesunięcia elektrycznego φ obserwowanego w bentonicie bułgarskim w stanie suchym oraz po 19 dobach, odpowiadającym stanowi powietrzno-suchemu oraz stosunek tych zmian $\Delta\varphi$ w układzie dwuelektrodowym.

Jak wynika z prezentacji badań po 19 dniach (rys. 4.2.3), bentonit bułgarski praktycznie powrócił do pierwotnego stanu powietrzno-suchego, a ekstremalna wartość kąta przesunięcia sygnału elektrycznego osiągnęła 20kHz, co jest niewielką różnicą względem początkowej wartości tj. 25kHz z rysunku 4.2.1.

Obserwacja zmian kąta przesunięcia elektrycznego w bentonicie bułgarskim od stanu suchego do powietrzno-suchego (rys. 4.2.4) wykazała, że największa chłonność pary wodnej z powietrza nastąpiła w okresie pierwszej doby (około 70%).



Rys. 4.2.4. Wyniki pomiarów kąta przesunięcia elektrycznego φ obserwowanego w układzie dwuelektrodowym w bentonicie bułgarskim od stanu suchego do stanu powietrzno-suchego obserwowane przez 9 dni.

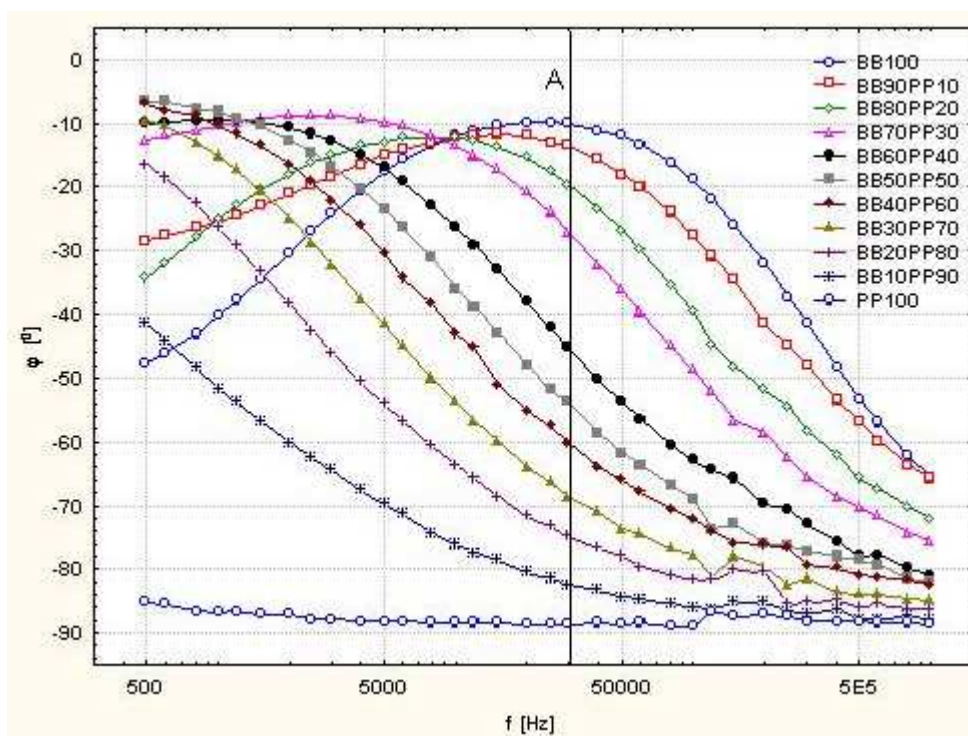
4.3. Wyniki badań udziału skały ilastej i kwarcowej

Obserwując wyniki badań modelu skały kwarcowej w stanie powietrzno-suchym i suchym (rys. 4.1.1 i 4.1.2) można stwierdzić (zauważyć) niewielkie zmiany kąta przesunięcia elektrycznego w całym spektrum częstotliwości, wynikającego z niewielkiej ilości wody zaadsorbowanej, która to obserwacja w przypadku skały typu montmorillonit ilastej różni się zasadniczo (rys. 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3. Pakietowa budowa skały ilastej daje możliwość adsorpcji znacznych ilości wody. Fakt ten istotnie widoczny przy obserwacji kąta przesunięcia elektrycznego był inspiracją do zbadania korelacji pomiędzy zawartością piasku w materiale ilastym czy odwrotnie iłu w materiale krzemionkowym. W tym celu zostały wykonane próbki badawcze tych materiałów w udziale procentowym co 10%.

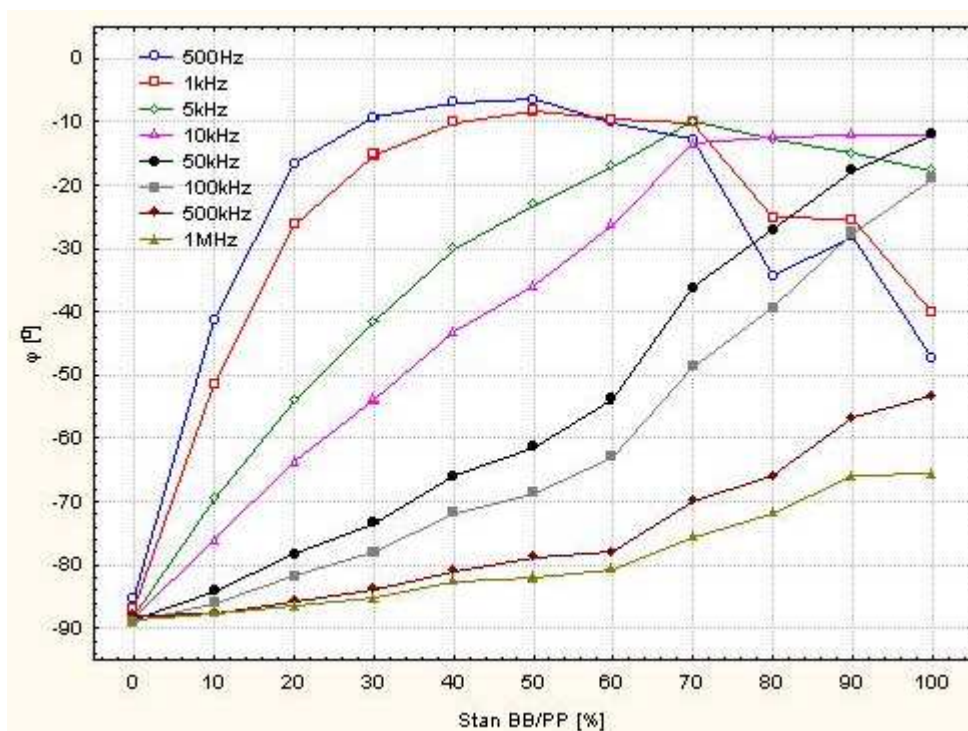
Zasadnicze trudności i obraz niepewności wykonanych badań wiązał się faktem zależności ilości zaadsorbowanej wody od warunków meteorologicznych. Ponieważ istotnym brakiem stabilności wykonywanych pomiarów był brak komory klimatyzacyjnej, dlatego wykonane badania prowadzone były wielokrotnie, a uzyskane wyniki korelowane zgodnie z przewidywanymi zmianami. Wynik końcowy pomimo takiej korelacji, zawierając wyselekcjonowane zestawy wielodobowych badań, uwiadamia fluktuacje prezentowanych wyników. W sumie wykonanych zostało 36 wielodobowych analiz, których wyniki są prezentowane w poniższych wykresach.

Badania prowadzone były w układzie dwu- i cztero-elektrodowym.

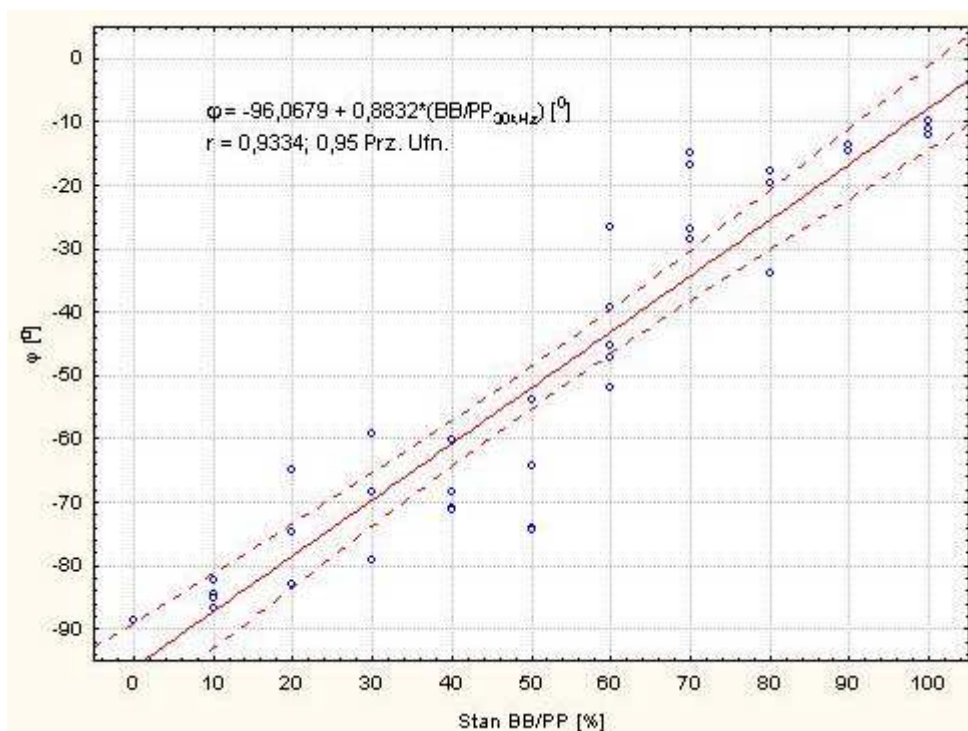
4.3.1. Udział skały ilastej i kwarcowej w układzie dwuelektrodowym



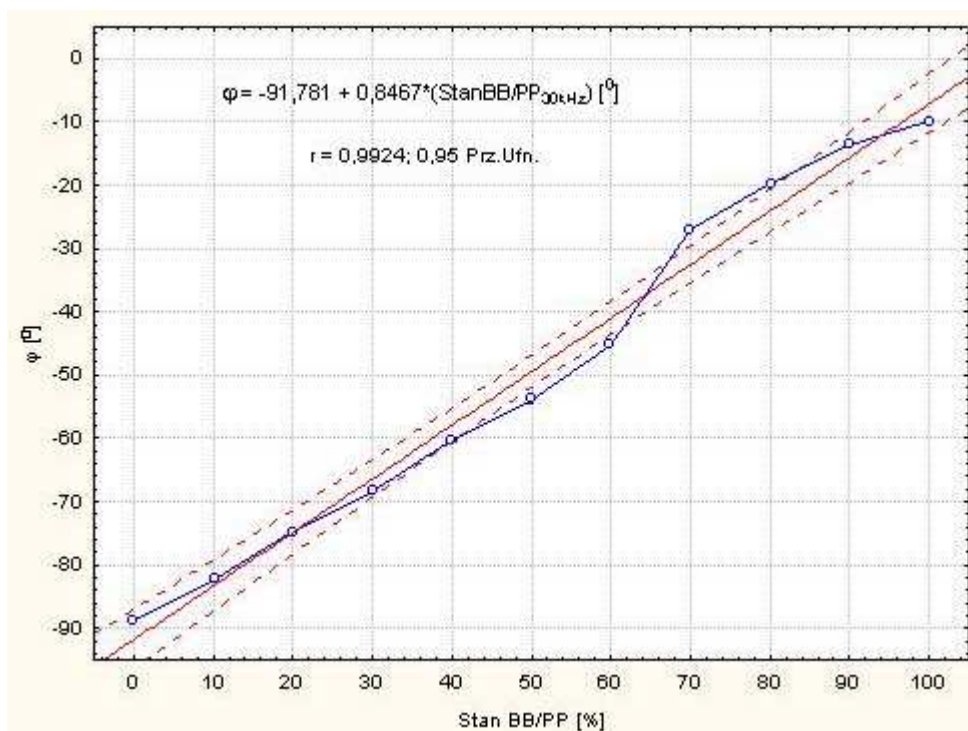
Rys. 4.3.1.1. Zmiany kąta φ w zależności od częstotliwości i procentowej zawartości materiału ilastego względem piaszczystego co 10% w stanie powietrzno-suchym oraz suchym dla układu dwuelektrodowego, gdzie BB oznacza bentonit bułgarski a PP piaskowiec płuczkowy.



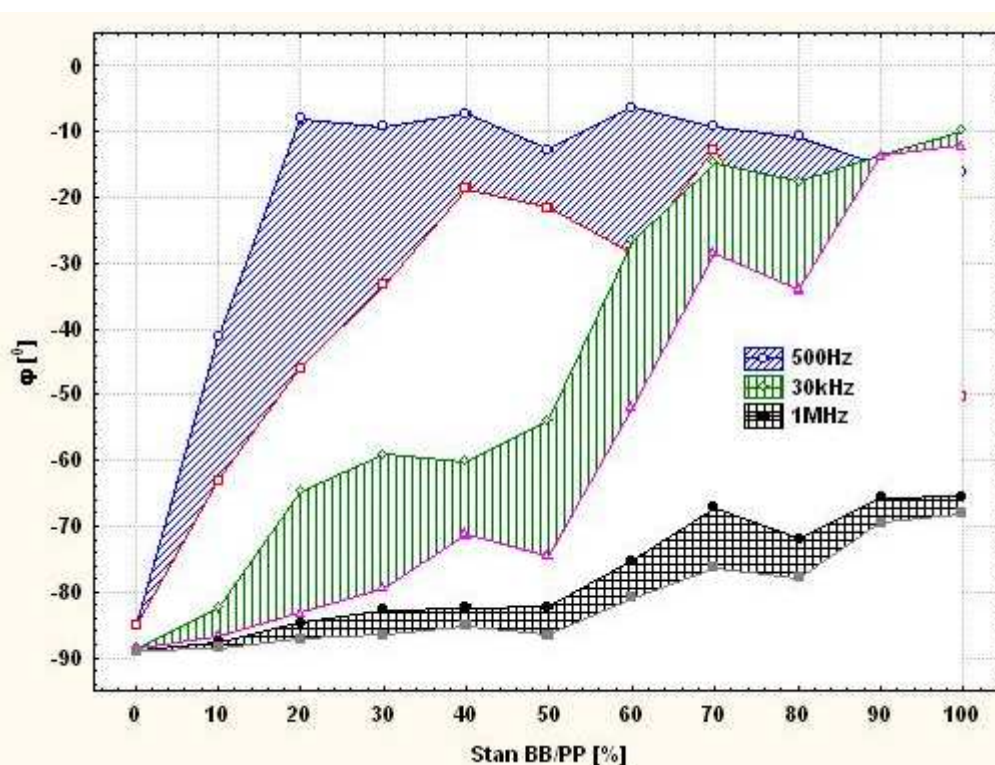
Rys. 4.3.1.2. Zmiany kąta φ w wybranych częstotliwościach od procentowej zawartości materiału ilastego względem piaszczystego w stanie powietrzno-suchym dla układu dwuelektrodowego, gdzie BB oznacza bentonit bułgarski a PP piaskowiec płuckowy.



Rys. 4.3.1.3. Zależność kąta φ od procentowej zawartości materiału ilastego względem piaszczystego w stanie powietrzno-suchym dla układu dwuelektrodowego dla wszystkich wykonanych 36 obserwacji. Wybrana częstotliwość 30kHz odpowiada linii A z rysunku 4.3.1.1.

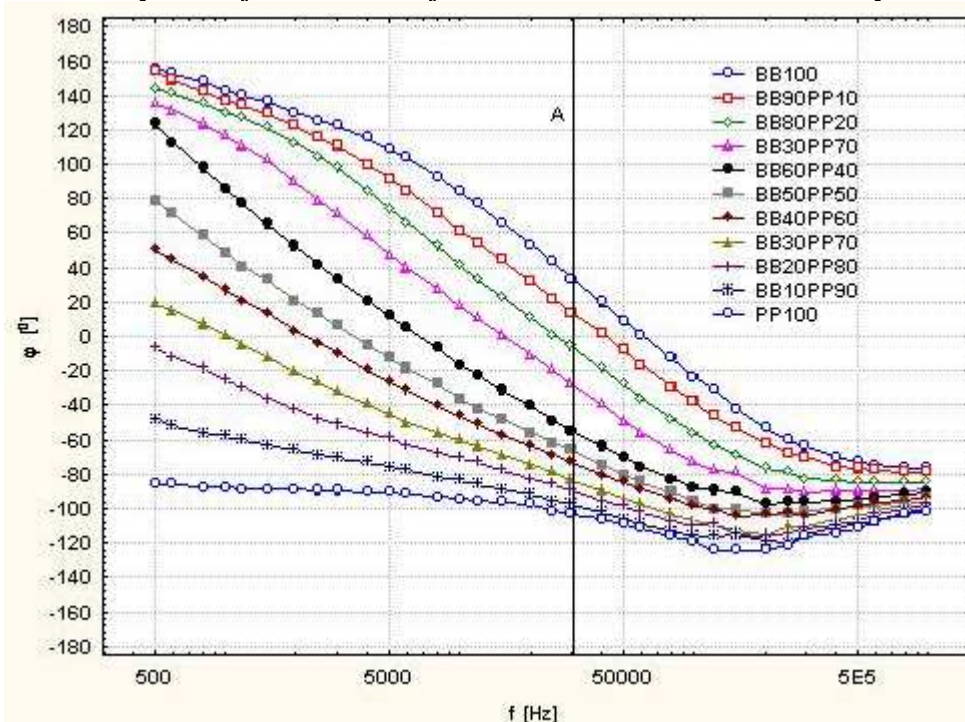


Rys. 4.3.1.4. Zależność kąta φ od procentowej zawartości materiału ilastego względem piaszczystego w stanie powietrzno-suchym dla układu dwuelektrodowego, wybranych pojedynczych obserwacji dla stanu BB/PP z przewidywanymi zmianami. Wybrana częstotliwość 30kHz odpowiada linii A z rysunku 4.3.1.1.

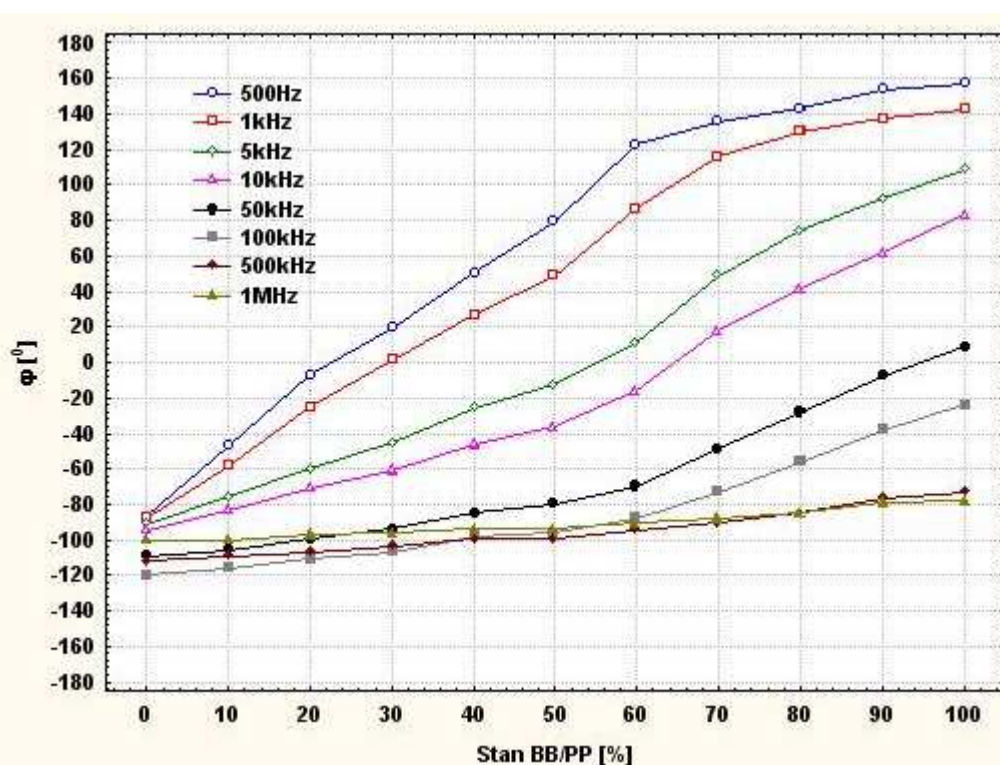


Rys. 7.4.1.5. Zakres obszaru rozrzutu powtarzanych pomiarów kąta φ w wybranych częstotliwościach: 500Hz, 30kHz i 1MHz jako obszar niepewności pomiarów od procentowej zawartości materiału ilastego względem piaszczystego w stanie powietrzno-suchym dla układu dwuelektrodowego.

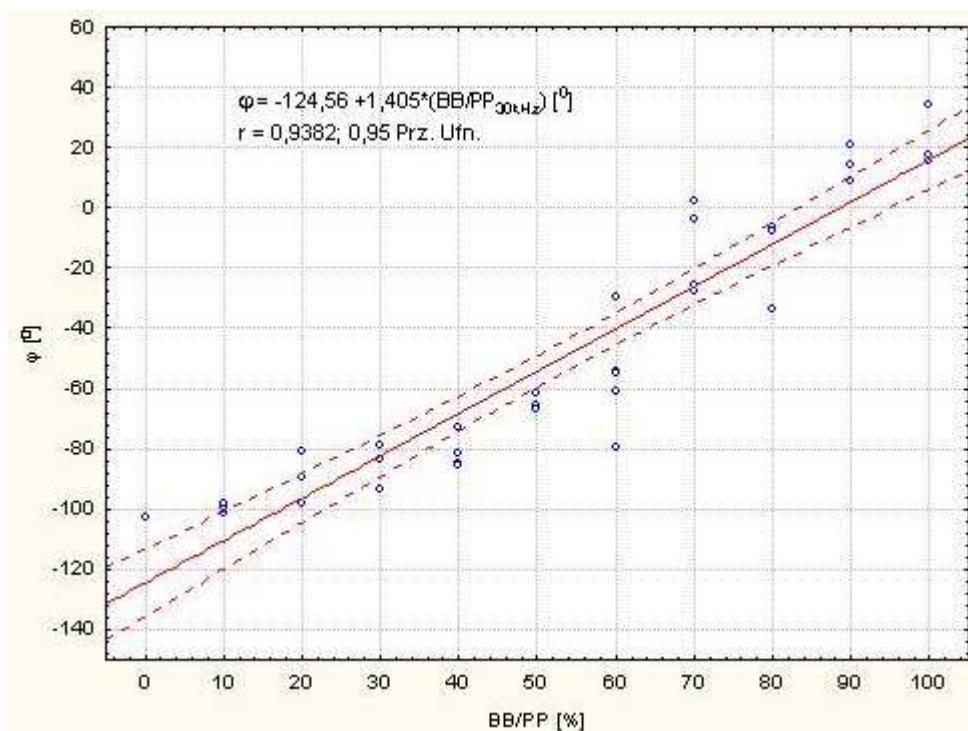
4.3.2. Udział skały ilastej i kwarcowej w układzie czteroelektrodowym



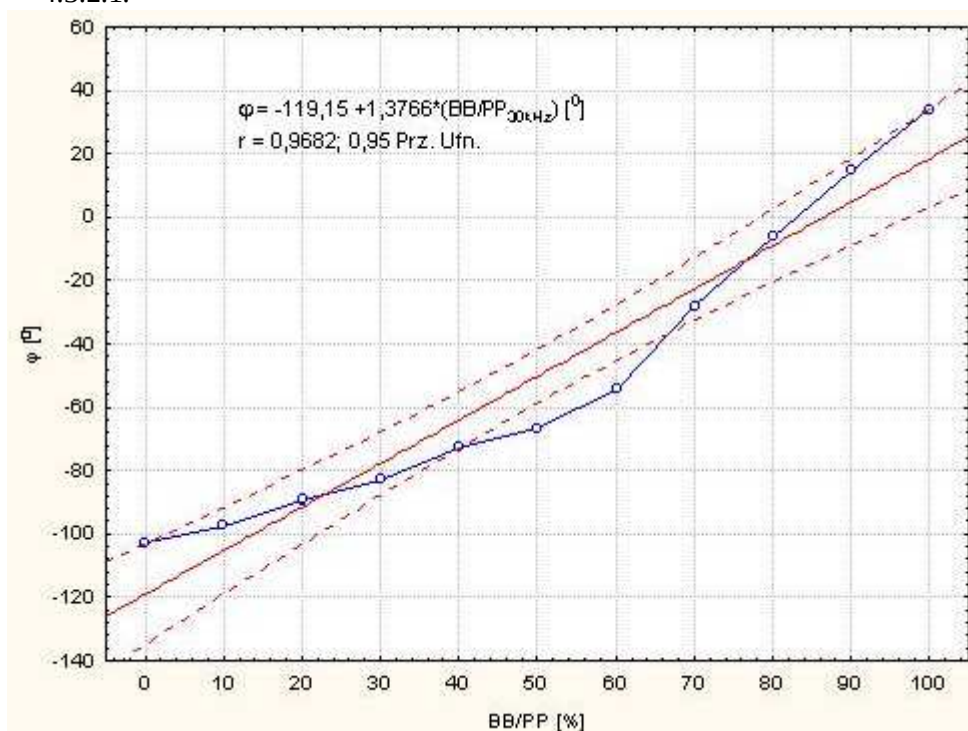
Rys. 4.3.2.1. Zmiany kąta φ w zależności od procentowej zawartości materiału ilastego co 10% względem piaszczystego w stanie powietrzno-suchym dla układu czteroelektrodowego, gdzie BB oznacza bentonit bułgarski, PP – piasek płuczkowy.



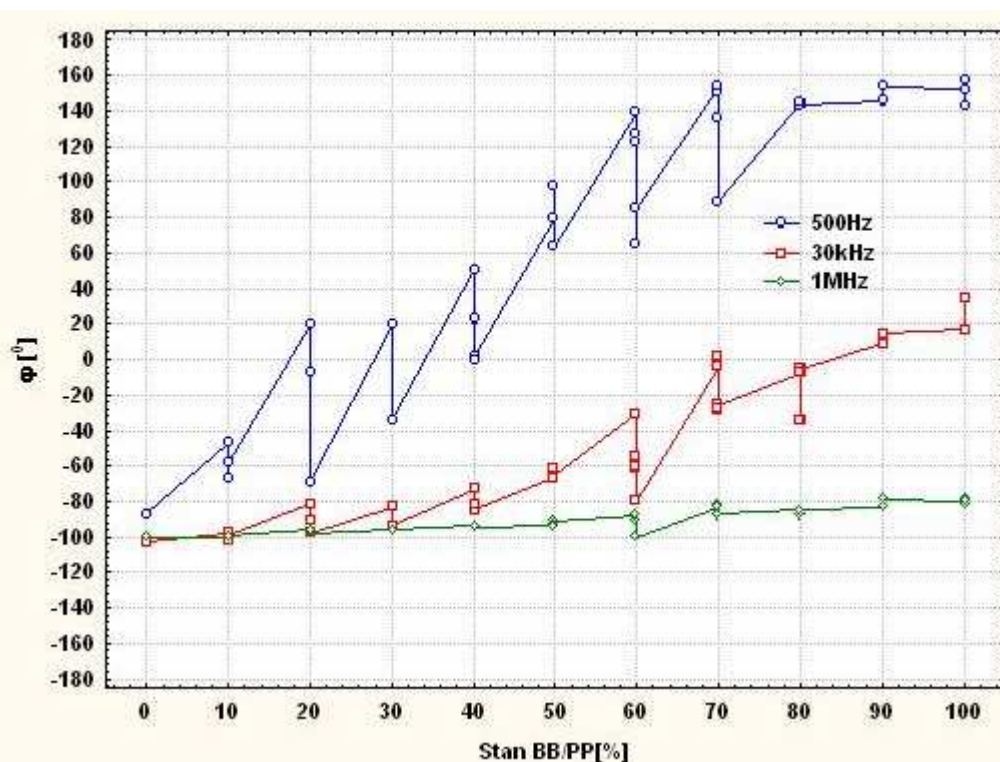
Rys. 4.3.2.2. Zmiany kąta φ w wybranych częstotliwościach od procentowej zawartości materiału ilastego względem piaszczystego w stanie powietrzno-suchym dla układu czteroelektrodowego, gdzie BB oznacza bentonit bułgarski, PP – piasek płuczkowy.



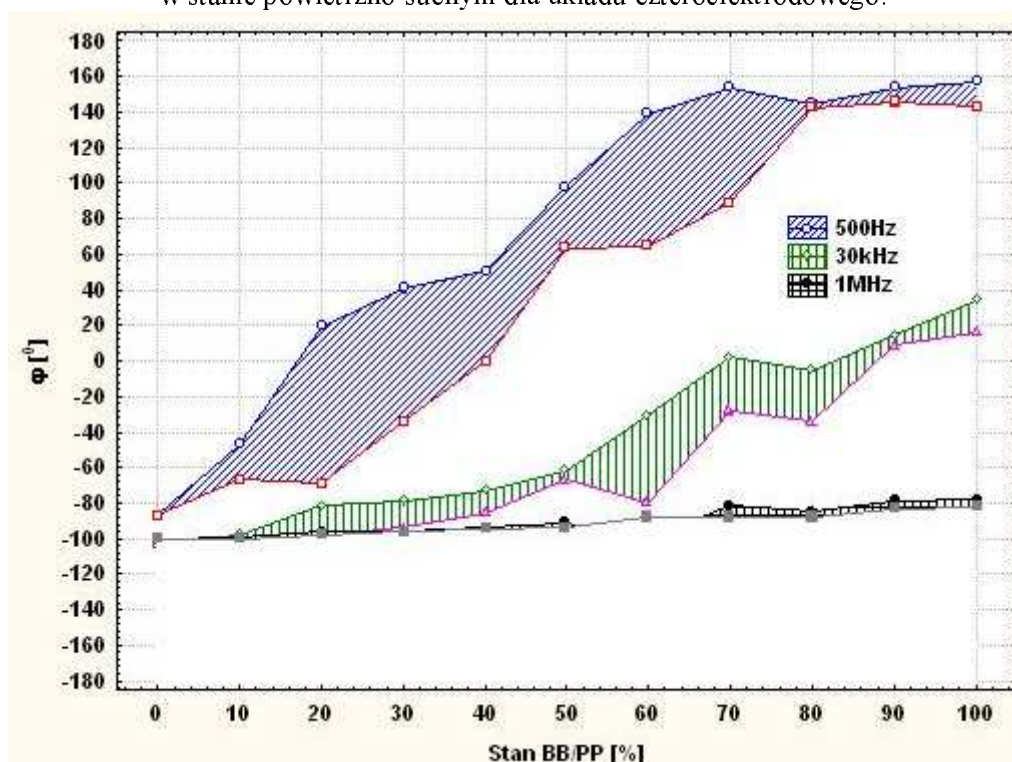
Rys. 4.3.2.3. Zależność kąta φ od procentowej zawartości materiału ilastego względem piaszczystego w stanie powietrzno-suchym dla układu czteroelektrodowego dla wszystkich wykonanych obserwacji. Wybrana częstotliwość 30kHz odpowiada linii A z rysunku 4.3.2.1.



Rys. 4.3.2.4. Zależność kąta φ od procentowej zawartości materiału ilastego względem piaszczystego w stanie powietrzno-suchym dla układu dwuelektrodowego wybranych pojedynczych obserwacji dla stanu BB/PP z przewidywanymi zmianami. Wybrana częstotliwość 30kHz odpowiada linii A z rysunku 4.3.2.1.



Rys. 4.3.2.5. Zakres rozrzutu powtarzanych pomiarów kąta φ w wybranych częstotliwościach: 500Hz, 30kHz i 1MHz jako obraz niepewności pomiarów z zaznaczonymi punktami wyników pomiarów od procentowej zawartości materiału ilastego względem piaszczystego w stanie powietrzno-suchym dla układu czteroelektrodowego.



Rys. 4.3.2.6. Zakres obszaru rozrzutu powtarzanych pomiarów kąta φ w wybranych częstotliwościach: 500Hz, 30kHz i 1MHz jako obszar niepewności pomiarów od procentowej zawartości materiału ilastego względem piaszczystego w stanie powietrzno-suchym dla układu czteroelektrodowego.

4.4. Praktyczne rezultaty testów modeli skał

Podsumowując prezentowane wyniki należy stwierdzić kilka uwag, które wynikają z wykonanych badań zaprezentowanych w niniejszym rozdziale:

1. Wykorzystanie kąta przesunięcia elektrycznego φ do ilościowej oceny zawartości materiału ilastego zawierającego w swojej strukturze wodę zawiązaną (montmorillonit) względem materiału nie posiadającego takiej własności (frakcja piaszczysta) w warunkach powietrzno-suchych, jest możliwe pod warunkiem wykonania takich pomiarów w zakresie częstotliwości, przy której wpływ mineralizacji wody zawartej w przestrzeni skały jest najmniejszy (30 kHz).
2. Wysuszona skała ilasta posiada niewielką polaryzację, która kształtuje się na poziomie $-85^0 \div -83^0$ dla układu dwuelektrodowego (rys. 4.2.1, 4.2.3) przy 30kHz, a dla układu czteroelektrodowego na poziomie około -100^0 (rys. 4.2.2). Jest to dowodem, że struktura czystej skały ilastej bez zaadsorbowanej wody odpowiada dielektrykom.
3. Wybrana częstotliwość 30kHz w ocenie ilościowej jest wynikiem uśrednienia obszaru minimalnych wartości kąta przesunięcia elektrycznego φ niezależnie od zawartości soli w wodzie zmineralizowanej co wynika z syntezy rozdziału 3. Obszar ten mieści się od 10kHz do 100kHz, a wartość 30kHz jest przybliżoną średnią w skali logarytmicznej.
4. Z obserwacji rozrzutu wyników pomiarów należy stwierdzić w oparciu o prezentowane równania regresji liniowej, że w warunkach terenowych najmniejsze błędy mogą być popełnione przy krańcowych zawartościach wymienionych materiałów (czysty il, czysty piaskowiec), natomiast największe w obszarze 50% do 70% zailenia.
5. Wykonanie takich badań z wykorzystaniem komory klimatyzacyjnej umożliwiłoby skorelowanie wpływu wilgotności i temperatury (przy zachowaniu niewielkich zmian ciśnienia atmosferycznego) w celu uzyskania większej pewności końcowych zależności,
6. Oszacowanie zawartości materiału posiadającego możliwość wiązania wody w swojej przestrzeni, względem materiału nie posiadającego takiej możliwości, przy wykorzystaniu kąta przesunięcia sygnału elektrycznego φ , została zgłoszona jako wniosek projektu wynalazczego w UP RP.

5. Ogólne uwagi i wnioski końcowe

Wykonane badania są konsekwencją rozwoju (techniki i technologii) mikroelektroniki, dzięki której w latach 90-tych XX wieku, stało się możliwe skonstruowanie przyrządu z programowo sterowanym źródłem napięcia sinusoidalnego, kształtowanym w oparciu o zakodowany w pamięci kształt tego sygnału oraz programowanym sterowaniem spektrometrycznych pomiarów, w oparciu o komputerowe sterowanie, rejestrowanie i syntezę.

Jednym z istotnych etapów prezentowanej pracy był wybór parametru do opisu polaryzacji w polu elektrycznym. Z rozważań przeprowadzonych w rozdziale pierwszym wynika istotna uwaga, że lepszym parametrem, jest kąt fazowy φ pomiędzy impedancją Z i rezystancją R , który w odniesieniu do środowiska silnie polarnego, proponuje się nazwać kątem przesunięcia sygnału elektrycznego, logicznie objaśnionego obserwacją istotnego przesunięcia czasowego sinusoidalnego sygnału pomiarowego na próbce względem sygnału wejściowego (rys. 2.1.1), przy określonej (ustalonej) częstotliwości.

Badania polaryzacji elektrycznej prowadzone były w modelach płynów złożowych i skał.

I. Badania w modelach płynów złożowych.

Na podstawie wykonanych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Polaryzacja elektryczna obserwowana w niskich częstotliwościach uzależniona jest od dużej ilości czynników, do których można zaliczyć:
 - A. Czynniki zewnętrzne takie jak: temperatura, odległość pomiędzy elektrodami, rodzaj elektrod, potencjał występujący na elektrodach, częstotliwość pola elektrycznego:
 - a) Wzrost temperatury powoduje zmniejszanie się kąta przesunięcia dla częstotliwości niskich (1kHz) oraz wzrost dla wyższych częstotliwości (1MHz), przy czym zmiany te nie przekraczały $0,15^{\circ}/1^{\circ}\text{C}$ dla stężenia $0,292\text{ g/l}$ oraz $0,7^{\circ}/1^{\circ}\text{C}$ dla najbardziej niekorzystnego stężenia $5,84\text{ mg/l}$ soli NaCl (rys. 3.6.6.5).
 - b) Odległość pomiędzy elektrodami ma istotne znaczenie na dynamikę procesów przeelektrodowych, która wzrasta wraz ze zmniejszeniem się odległości pomiędzy tymi elektrodami oraz ze wzrostem częstotliwości (rozdz. 3.6.7).
 - c) Rodzaj elektrod utożsamiany z ich reaktywnością wykazał oczekiwaną większą dynamikę procesów przeelektrodowych występujących na elektrodach ze stali nierdzewnej nad elektrodami z platyny.
 - d) Rejestracje badań prowadzone były przy najwyższym napięciu pomiarowym przyrządu tzn. 1V, przy którym obserwuje się najlepszą stabilność wyników (zwłaszcza przy mierzonych krańcowych wartościach zakresu pomiarowego).
 - e) Częstotliwość jest podstawowym parametrem spektrometrycznych obserwacji zmian kąta przesunięcia elektrycznego, którego dotyczy prezentowana praca. Możliwości zmian częstotliwości posiadanego przyrządu japońskiej firmy HIOKI typu 3532, zawierają się od 42Hz do 5MHz. Badania prowadzone były w skali logarytmicznej w 10 punktach pomiarowych: 50, 60, 80, 100, 120, 150, 200, 250, 300, 400. W przypadku silnych zakłóceń pola elektrycznego, dotyczy to pomiarów w modelach skał, zakres częstotliwości ograniczono od 500Hz do 1MHz.

- B. Do czynników wewnętrznych należy przede wszystkim zaliczyć rodzaj płynu oraz jego skład:
- a) Wykonanie badania polaryzacji elektrycznej węglowodorów (rozdział 3.5) wykazały ich niewielką polaryzację w całym badanym zakresie częstotliwości, co pozwala zakwalifikować je do dielektryków, dlatego nie były szczegółowo badane jako płyny polarne.
 - b) Uzyskane wyniki badania wody, która z racji swej budowy jest silnie polarna - od wody czterokrotnie destylowanej do 5 molowej koncentracji soli NaCl - są podstawowym elementem prezentowanej pracy.
2. Z uzyskanych wyników spektrometrycznych badań kąta przesunięcia elektrycznego w wodzie destylowanej z różną zawartością soli NaCl, wynika istnienie charakterystycznego obszaru częstotliwości od 10kHz do 100kHz, który można określić zakresem „zerowej rotacji ładunku”, przy którym wpływ koncentracji soli ma najmniejszy wpływ na wynikowe przesunięcie elektryczne.
 3. Analiza ilościowa procesów polaryzacji została przeprowadzona przy ustalonych częstotliwościach 1kHz i 1MHz, które są charakterystyczne z punktu widzenia różnic zachowania się kąta przesunięcia elektrycznego ze zmianą mineralizacji solą NaCl. Pozwoliło to na możliwość analizy odwrotnej, czyli możliwość oceny koncentracji soli z wyniku wartości kąta przesunięcia elektrycznego, co było zgłoszeniem wniosku projektu wynalazczego w UP RP.
 4. Analiza niepewności wyników przy ich powtarzaniu w funkcji czasu, bez stabilizacji czynników fizycznych i fizykochemicznych, wykazała maksymalne zmiany wartości kąta przesunięcia elektrycznego w funkcji częstotliwości, dla wody silnie zmineralizowanej na poziomie poniżej 10^0 , co odpowiada kilkunastoprocentowym zmianom względnym dla tych wartości.

II. Badania w modelach skał.

1. Po ponad półrocznym okresie badań 12 próbek piaskowców dostarczonych z Instytutu Naftowego w Krakowie o różnej porowatości, w celu uzyskania korelacji pomiędzy porowatością tych próbek a elektrycznymi parametrami, w tym kątem przesunięcia elektrycznego, takiej korelacji nie udało się uzyskać. Zbyt duża ilość parametrów struktury skalnej, mających wpływ na polaryzację elektryczną, wykazała szerokie spektrum zmian parametrów elektrycznych, które nie dawały podstaw do wyciągnięcia szczegółowych sformułowań wiążących stan fizyczny, w tym porowatość tych próbek, z parametrami elektrycznymi, a zwłaszcza kątem przesunięcia elektrycznego w stanie suchym, powietrzno-suchym i nasyconym wodą. W wyniku braku efektywnych rezultatów tych eksperymentów postanowione zostało przejście na modele skalne w stanie sypkim, umożliwiającym łatwe badanie w układzie dwu i czteroelektrodowym.
2. W wyniku przeprowadzonego testu nasycenia wodą piasku płuczkowego tylko w 1% (objętościowo), uzyskano wysoki wzrost kąta przesunięcia elektrycznego względem stanu suchego czy powietrzno-suchego, dlatego pomiary szczegółowe na wymienionych modelach skał, prowadzono w stanie powietrzno-suchym.
3. Jako modele skał wybrane zostały: piasek kwarcowy w postaci kulek szklanych (średnicy około 1mm), płuczkowy piasek wiertniczy (PP) (średnicy około 0,5mm), piasek stosowany w modelach ceramicznych, piasek zwykły (rzeczny), a ze strony glinokrzemianów materiał płuczkowy: bentonit bułgarski (BB), Bentopol oraz il wiertniczy. Po badaniach testowych wymienionych modeli, szczegółowe badania kąta przesunięcia elektrycznego prowadzone były w odniesieniu do udziału objętościowego bentonitu bułgarskiego i droбноziarnistego piasku płuczkowego.

4. Wniosek wynikający z przeprowadzonych badań w wodzie, gdzie zaobserwowano najmniejszy wpływ mineralizacji wody w zakresie częstotliwości od 10kHz do 100kHz, wybrano częstotliwość 30kHz jako reprezentatywną do analizy ilościowej kąta przesunięcia sygnału elektrycznego, do której będą się odnosiły dalsze rozważania ilościowe, zakładając że jest to wartość zbliżona do średniej wartości w skali logarytmicznej.
5. Skała kwarcowa cechująca się niską adsorpcją wody zawartej w powietrzu, w stanie powietrzno-suchym ma niewielką polaryzację w polu elektrycznym, kształtującą się na poziomie -89° – -87° w układzie dwuelektrodowym oraz około -100° w układzie czteroelektrodowym.
6. Skała ilasta o dużych zdolnościach sorpcyjnych wody, taka jak montmorillonit, będący podstawowym składnikiem materiału płuczkowego, jest skałą o dużej polaryzacji w stanie powietrzno-suchym.
7. Charakterystyczną cechą takiej skały jest obserwowana w spektrum częstotliwości maksymalna wartość obserwowanego kąta przesunięcia elektrycznego przy pomiarach w układzie dwuelektrodowym, która zależy od czystości skały ilastej zdolnej do sorpcji. Może to być wskaźnikiem oceny materiału płuczkowego.
8. Wysuszona skała ilasta posiada niewielką polaryzację, która kształtuje się na poziomie -85° – -83° dla układu dwuelektrodowego, a dla układu czteroelektrodowego na poziomie około -100° . Jest to dowodem zasadniczego wpływu wody zaadsorbowanej w swej strukturze na wzrost tego kąta.
9. Tak duże poziomy polaryzacji istniejące pomiędzy skałą kwarcową i ilastą były przyczynkiem szczegółowych badań, z uwzględnieniem udziału objętościowego tych skał. Do badań przygotowane zostały próbki co 10% udziału objętościowego bentonitu bułgarskiego względem drobnoziarnistego piasku płuczkowego.
10. W wyniku 36 wielodobowych pomiarów, których ilość związana była z brakiem komory klimatyzacyjnej, uzyskano możliwość oceny udziału objętościowego zawartości skały ilastej względem piaszczystej.
11. Uzyskane równania regresji liniowej przy częstotliwości 30kHz są wynikiem wybranych pomiarów zgodnie z przewidywanymi zmianami, względem powtarzanych pomiarów.
12. Z obserwacji rozrzutu wyników pomiarów należy stwierdzić w oparciu o prezentowane równania regresji liniowej, że w warunkach terenowych najmniejsze błędy mogą być popełnione przy krańcowych zawartościach wymienionych materiałów (czysty ił, czysty piaskowiec), natomiast największe w obszarze 50% do 70% zailenia.
13. Możliwość oceny udziału objętościowego skały ilastej względem piaszczystej z wyniku otrzymanej wartości kąta przesunięcia elektrycznego, było zgłoszeniem wniosku projektu wynalazczego w UP RP.
14. Określenie zawartości materiału ilastego w piaskowcu, prostą metodą - laboratoryjnego pomiaru kąta przesunięcia elektrycznego - może być wykorzystane do oceny jakości piaskowca, z punktu widzenia eksploatacji kopalin płynnych.

Przeprowadzone badania przesunięcia sygnału elektrycznego w modelach płynów złożowych i skał są próbą wykazania możliwości wykorzystania nowej techniki binarnej do spektrometrycznej analizy procesów polaryzacji, zwłaszcza w środowisku silnie polarnym, który istnieje nie tylko w materii nieożywionej (prezentowane badania) ale i w wielu innych dziedzinach nauki związanej z materią ożywioną, w której woda jest istotnym składnikiem.

8. Literatura

- [1] „Balneochemia, chemia wód mineralnych i peloidów w Polsce” Praca pod red. Szmyłówny Marii, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1970.
- [2] 3532 LCR HiTESTER, Instruction Manual, HIOKI E.E. CORPORATION.
- [3] 9593-01 RS-232C INTERFACE, 3532/3522 LCR HiTESTER, INSTRUCTION MANUAL, HIOKI E.E. CORPORATION.
- [4] Alves V.A., Brett C.M.A., Cavaleiro A. – “Influence of heat treatment on corrosion of high speed steel”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 31 (65-72), 2001.
- [5] Antoniewicz J. – „Własności dielektryków, tablice i wykresy”. – Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1971.
- [6] Atkins P. W.: „Podstawy chemii fizycznej”. Tłum. z ang. Pigoń K. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 1999.
- [7] Badawy W.A., Al-Kharafi F.M., Al-Ajmi J.R. – “Electrochemical behaviour of cobalt in aqueous solutions of different pH”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 30 (693-704), 2000.
- [8] Barceló G., Garcia E., Sarret M., Müller C., Pregonas J. – “Characterization of zinc-nickel alloys obtained from an industrial chloride bath”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 28 (1113-1120), 1998.
- [9] Baudoux P.: „Precis d’électricité fondamentale”. Presses Universitaires de Brukselles, 1970, str. 233.
- [10] Biaggio S.R., Oliveira C.L.F., Aguirre M.J., Zagal J.H. – „Electrical properties of polyaniline films formed in acid with and without Cs^+ ions in the electrolyte”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 24 (1059-1065), 1994.
- [11] Bidhop J.: Turbo Pascal Programowanie(), Wyd. RM, Warszawa, 1999
- [12] Bielenin M.: Współpraca przetwornika A/C z komputerem. *Radioelektronik Audio HiFi-Video* Nr 11, 1999r., str. 14-15.
- [13] Brett C.M., Melo P.I.C. – “Influence of anions on the corrosion of high speed steel”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 27 (959-964), 1997.
- [14] Buchheit R.G. – “Copper removal during formation of corrosion resistant alkaline oxide coatings on Al.-Cu-Mg alloys”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 28 (503-510), 1998.
- [15] Carbonini P., Monetta T., Mitton D.B., Bellucci F., Mastronardi P., Scatteia B. – “Degradation behaviour of 6013-T6, 2024-T3 alloys and pure aluminium in different aqueous media”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 27 (1135-1142), 1997.
- [16] Cavigliasso G.E., Esplandiu M.J., Macagno V.A. – “Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 28 (1213-1219), 1998.
- [17] Chelkowski A.: „Fizyka dielektryków”. PWN Warszawa, 1979.
- [18] Cordeiro G., Mattos O.R., Barcia O., Beaunier L., Deslouis C., Tribollet B. – “Anodic dissolution of nickel in concentrated sulfuric acid solutions”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 26 (1083-1092), 1996.
- [19] Coster Hans G.L., Chilcott Terry C., Coster Adelle C.F. - „Impedance spectroscopy of interfaces, membranes and ultrastructures”. - *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 40 (1966) 79-98.
- [20] Cygański A. – „Podstawy metod elektroanalitycznych”, Wyd. Nauk-Techn., Warszawa, 1999
- [21] Dabo P., Brossard L., Ménard H., Tremblay P. – “Hydrogen activation of spectroscopic graphite surface by argon plasma etching”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 28 (601-606), 1998.

- [22] Dieudonné de Houblon: Obsługa portu szeregowego – biblioteka Turbo Asynch PLUS, Oficyna Wydawnicza READ ME, Warszawa 1992
- [23] Dojlido J.: „Chemia wody”, Arkady, Warszawa 1987.
- [24] Drogowska M., Ménard H., Lasia A., Brossard L. – “Impedance study of the passive film on stainless steel 304 in pH 8 carbonate solution”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 26 (1169-1177), 1996.
- [25] Fröhlich H. – “Theory of Dielectrics. Dielectric constant and Dielectric Loss”. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. Oxford, 1958.
- [26] Gałęcki J.: „Preparatyka nieorganiczna”, Wyd. Nauk.-Techn., Warszawa, 1964.
- [27] González J.A., Feliu S., Bautista A., Otero E., Feliu S. – “Changes in cold sealed aluminium oxide films during ageing”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 29 (845-854), 1999.
- [28] González J.A., López V., Bautista A., Otero E., Nóvoa X.R. – “Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 29 (229-238), 1999.
- [29] Gonzalez Y., Lafont M.C., Pebere N., Moran F. – “A synergistic effect between zinc salt and phosphonic acid for corrosion inhibition of a carbon steel”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 26 (1259-1265), 1996.
- [30] Gudić S., Radošević J., Kliškić M. – “Impedance and transient study of aluminium barrier-type oxide films”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 26 (1027-1035), 1996.
- [31] Hamdy A.S., El-Shenawy E., El-Bitar T. – „Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Behavior of Some Niobium Bearing Stainless Steels in 3.5% NaCl”. *International Journal of Elektrochemical Science*, 1 (171-180), 2006, www.electrochemsci.org
- [32] Hasted J.B.: „Aqueous Dielectrics”. Studies in Chemical Physics. Department of Physics Birkbeck College. London 1973.
- [33] Instrukcja ćwiczenia laboratoryjnego „Szeregowe i równoległe obwody RLC zasilane prądem zmiennym”, Politechnika Warszawska, Instytut Maszyn Elektrycznych, Zakład Konstrukcji Urządzeń Elektrycznych, Warszawa 2003.
- [34] Ismail K.M., Badawy W.A. – “Electrochemical and XPS investigations of cobalt in KOH solutions”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 30 (1303-1311), 2000.
- [35] Jenkins A.T.A., Armstrong R.D. – “Comments on the article ‘Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coating’ by F. Mansfeld”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 25 (1143-1144), 1995.
- [36] Karimi Shervedani R., Lasia A. – “Evaluation of the surface roughness of microporous Ni-Zn-P electrodes by in situ methods”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 29, 1999.
- [37] Kilen N.: Z Turbo Pascalem w głąb systemu, Wyd. Lynx-SFT, Warszawa, 1994
- [38] Kisa A., Kaźmierczak J., Børresen B., Haarberg G.M., Tunold R.- “Kinetics and mechanism of the magnesium electrode reaction in molten magnesium chloride” - *Journal of Applied Elektrochemistry* 25 (940-946), 1995.
- [39] Kleszczewski Z. – „Fizyka kwantowa, atomowa i ciała stałego” – Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1998.
- [40] Krause S., McNeil C.J., Armstrong R.D., Ho W.O. – “Behaviour of pH sensitive polymers on metal electrodes”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 27, 1997.
- [41] Krochmal J.K. – „Sposób określania składu substancji” – Zgłoszenie projektu wynalazczego w UP RP, Kraków, 2000.
- [42] Krochmal J.K., Rychlicki St., Twardowski K., Traple J. – „Sposób określania składu materiałów stałych metodą elektryczną” – Zgłoszenie projektu wynalazczego w UP RP, Kraków, 2007.

- [43] Krochmal J.K.: „Badanie przesunięcia elektrycznego na modelach płynów złożowych”. Komisja Nauk Geologicznych O/PAN, AGH, Kraków, 20.06.2001.
- [44] Krochmal J.K.: „Modernizacja stanowiska laboratoryjnego do badania własności dielektrycznych skał”, Sprawozdanie z badań własnych WWNiG, 1997.
- [45] Krochmal J.K.: „Badanie laboratoryjne polaryzacji elektrycznej skał zbiornikowych”. Komisja Nauk Geologicznych PAN, Kraków 5.05.2000
- [46] Lin H.K., Say W.C. – “Study of pyrolite oxidation by cyclic voltammetric, impedance spectroscopic and potential step techniques”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 29 (987-994), 1999.
- [47] Ljinović L.J., Gudić S., Šmith M. – “Inhibition of CuNi10Fe corrosion in seawater by sodium-diethyl-dithiocarbamate: an electrochemical and analytical study”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 30 (973-979), 2000.
- [48] Łętowski Fr.: „Podstawy hydrometalurgii”, WNT Warszawa, 1975
- [49] Macioszczyk Al.: „Hydrogeochemia”, Wyd. Geologiczne, Warszawa, 1987.
- [50] Mansfeld F. – “Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 25(187-202), 1995.
- [51] Metikoš-Huković, Babić R., Grubač Z. – „Corrosion protection of aluminium in acidic chloride solutions with nontoxic inhibitors”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 28 (433-439), 1998.
- [52] Metikoš-Huković, Babić R., Grubač Z., Brinač S. – „Impedance investigation of corrosion inhibition of armco iron by thiourea”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 26 (443-449), 1996.
- [53] Metikoš-Huković, Babić R., Grubač Z., Brinač S. – „Impedance spectroscopic study of aluminium and Al.-alloys in acid solution: inhibitory action of nitrogen containing compounds”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 24 (772-778), 1994.
- [54] Metikoš-Huković M., Babić R., Paic I. – “Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 30 (617-624), 2000.
- [55] Metzger P.: *Anatomia PC*, Wyd. Helion, Gliwice, 1993
- [56] Microsoft® Excel 97 SR1 – Arkusz kalkulacyjny pakietu Microsoft Office 97.
- [57] Miczulski W. – “Pomiary impedancji metodą przetwarzania kątów przesunięć fazowych” – Wyd. Politechniki Zielonogórskiej, Zielona Góra, 2000.
- [58] Mielczarek W.: *Szeregowe interfejsy cyfrowe*, Wyd. Helion, Gliwice, 1993
- [59] Mitton, D.B., Wallace S.L., Cantini N.J., Bellucci F., Thompson G.E., Eliaz N., Latanisiona R. M. – „The Correlation Between Substrate Mass Loss and Electrochemical Impedance Spectroscopy Data for a Polymer-Coated Metal”. *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (6) (B265-B271), 2002.
- [60] Munichandratah N. – “Electrochemical impedance studies of a decade-aged magnesium/manganese dioxide primary cell”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 29 (463-471), 1999.
- [61] Nascimento G.G., Mattos O.R., dos Santos J.L., Margarit I.C.P. – “Impedance measurements on lacquered tinplate: fitting with equivalent circuits”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 29 (383-392), 1999.
- [62] O'Donoghue M., Garrett R., Datta V., Roberts P., Aben T. – „Impedance Spectroscopy Testing Coatings for Rapid Immersion”. NACE International, Houston, Texas, 2003.
- [63] Panelowy miernik napięcia z układem C520D. *Elektronika Praktyczna* nr 8, 1996 r.
- [64] Pauporté Th., Durand R. – “Impedance spectroscopy study of electrochromism in sputtered iridium oxide films”. *Journal of Applied Elektrochemistry* 30 (35-41), 2000.
- [65] Pazdro Z.: „Hydrogeologia ogólna”, Wyd. Geologiczne, Warszawa, 1983.
- [66] Plewa M., Plewa S. – „Petrofizyka”- Wyd. Geologiczne, Warszawa, 1992.

- [67] Plewa S.: „Geofizyka wiertnicza”, część 5 dla techników geologicznych, Wyd. Geologiczne, Warszawa, 1970
- [68] Plewa S.: „Geofizyka wiertnicza”, Wyd. Śląsk, 1972.
- [69] PSPICE – Pakiet *public domain* symulacji układów elektronicznych. Pierwotnie College of Engineering University of California, Berkeley.
- [70] Qafsaoui W., Blanc Ch., Pébéré N., Srhiri A., Mankowski G. – “Study of different triazole derivative inhibitors to protect copper against pitting corrosion”. Journal of Applied Elektrochemistry 30 (959-966), 2000.
- [71] Roberge P.R., Trethewey K.R. – “The fractal dimension of corroded aluminium surfaces”. Journal of Applied Elektrochemistry 25 (962-966), 1995.
- [72] Rodrigues S., Munichandraiah N., Shukla A.K. – “AC impedance and state-of-charge analysis of alkaline zinc/manganese dioxide primary cells”. Journal of Applied Elektrochemistry 30 (371-377), 2000.
- [73] Root M.J. – „Elektrochemical impedance of alkaline zinc/manganese dioxide cells containing no added mercury”. Journal of Applied Elektrochemistry 25, Short Communication, 1995.
- [74] Rotemberg Z.A., Martynowa T.W., Batrakov W.W. – «Impedans i fotoadmittans passywnego żelaznego elektrody w szczelonych pastworach siarczka sodu». Elektrochimija 8 (1018-1021), 2000.
- [75] Rotenberg Z.A., Dribinskij A.W., Łukobcew W.P., Chozjainowa N.S. – «Ocobiennosti elektrochimiceskogo impedansa na mikroelektrodach». Elektrochimija 8 (996), 2000.
- [76] Rychlicki S., Twardowski K., Traple J., Krochmal J.: „Wybrane materiały do ćwiczeń laboratoryjnych z inżynierii złożowej i geofizyki wiertniczej”. Skrypty Uczelniane AGH nr 686, Kraków 1979.
- [77] Šimpraga R., Bai L., Conway B.E. – “Real area and electrocatalysis factors in hydrogen evolution kinetics at electrodeposited Ni-Mo and Ni-Mo-Cd composites: effect of Cd content and nature of substrate”. Journal of Applied Elektrochemistry 25 (628), 1995.
- [78] Sobczyk L., Kiszka A., Gatner K., Koll A.: „Eksperymentalna chemia fizyczna”, PWN.Warszawa 1982, str.386
- [79] StatSoft, Inc. (2003). STATISTICA (data analysis software system), version 6. www.statsoft.com. – Pakiet oprogramowania do obliczeń statystycznych początkowo wersji 4.1, a po odnowieniu licencji wersji 6.1. 2003.
- [80] Stoch L. – „Minerały ilaste” – Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1974.
- [81] Treacy G.M., Rudd A.L., Breslin C.B. – “Electrochemical behaviour of aluminium in the presence of EDTA-containing chloride solutions”. Journal of Applied Elektrochemistry 30 (675-683), 2000.
- [82] Treacy G.M., Wilcox G.D., Richardson M.O.W. – “Behaviour of molybdate-passivated zinc coated steel exposed to corrosive chloride environments”. Journal of Applied Elektrochemistry 29 (647-654), 1999.
- [83] Twardowski K., Traple J. – „Uwago dotyczące wątpliwych wyników pomiarów” – Praca wykonana w ramach badań statutowych Wydz. Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków, 2007.
- [84] Viswanathan V.V., Salkind A.J., Kelley J.J., Ockerman J.B. – “Effect of state of charge on impedance spectrum of sealed cells”. Journal of Applied Elektrochemistry 25 (716-728), 1995.
- [85] www.sbu.ac.uk/water
- [86] Zong S., Wang J., Liu H.K., Dou S.X., Skyllas-Kazacos M. – “Influence of silver on electrochemical and corrosion behaviours of Pb-Ca-Sn-Al. Grid alloys. Part II: A.c. impedance and scanning electron microscopy studies”. Journal of Applied Elektrochemistry 29 (177-183), 1999.