

Arkadiusz Gąsiński, Anna Poszytek  
*Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa*

Paweł Poprawa  
*Instytut Studiów Energetycznych, Warszawa*

## Zastosowanie metody Rietvelda do ilościowego oznaczania składu mineralnego skał łupkowych – implikacje do poszukiwań i eksploatacji niekonwencjonalnych złóż gazu ziemnego (gazu "łupkowego")

### Wstęp

Skład mineralny ma ogromne znaczenie dla właściwości fizycznych i chemicznych łupków – szczególnie dla ich stabilności podczas procesu wiercenia, jak również w trakcie eksploatacji i intensyfikacji wydobywania węglowodorów. Od składu mineralnego skał łupkowych zależy w dużym stopniu, jakie dodatki należy stosować do płuczek wiertniczych i płynów szczelinujących [20]. Z dotychczasowych doświadczeń wiadomo, że efektywne szczelinowanie uzyskuje się w skonsolidowanych skałach ilastych, o dużej zawartości krzemionki i małej zawartości hydrofilnych minerałów ilastych [13].

Dotychczasowe rozpoznanie składu mineralnego skał ordowicko-sylurskich opierało się wyłącznie na badaniach jakościowych, w których bazowano na analizach rentge-

nodyfrakcyjnych i obserwacjach mikroskopowych [7, 8]. Wykorzystując te dwie metody, można wykonać także ilościową charakterystykę składu mineralnego skał łupkowych. Celem niniejszej pracy jest zaproponowanie najszybszej i najbardziej ekonomicznej metody ilościowej analizy składu mineralnego, wykorzystującej badania rentgenodyfrakcyjne i obserwacje mikroskopowe, spośród obecnie dostępnych metod analitycznych. Badania rentgenostrukturalne wykonano korzystając z dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro. Analizę wyników przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania X'Pert HighScore oraz programu FullProf. Do obliczeń ilościowych metodą Rietvelda zastosowano program FullProf.

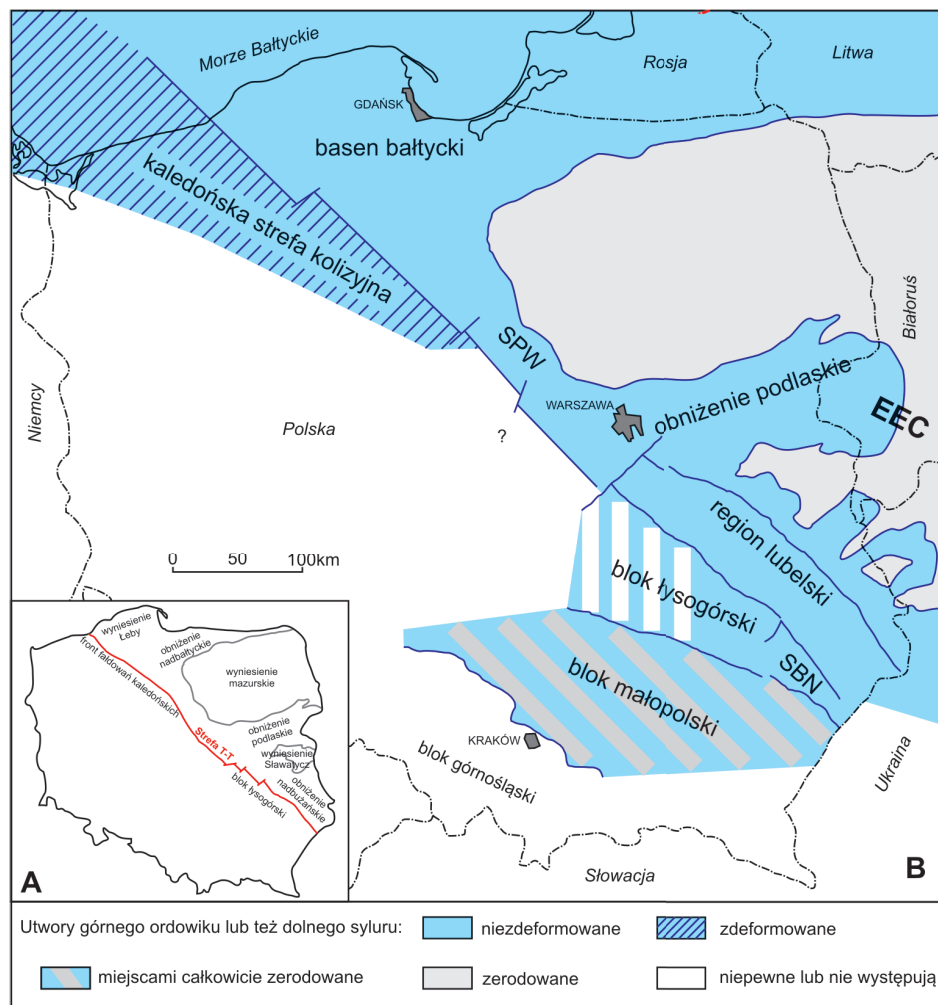
### Region badań

Dolnopaleozoiczne skały ilaste wzbogacone w substancję organiczną były deponowane w systemie basenów sedymentacyjnych rozwiniętych we wczesnym paleozoiku na zachodnim skłonie kratonu wschodnioeuropejskiego (EEC) – rysunek 1. Dotychczasowe rozpoznanie utworów sylursko-ordowickich jest fragmentaryczne i oparte na otworach wiertniczych wykonanych przez Państwowy

Instytut Geologiczny i Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo w latach 60. i 70. ubiegłego wieku. Tylko w niewielkiej liczbie z kilku tysięcy wierceń wykonano opróbowanie serii łupkowej wieku sylursko-ordowickiego. Na podstawie tych danych stwierdzono, że profile utworów ordowicko-sylurskich charakteryzują się znacznym zróżnicowaniem podstawowych cech, niezbędnych do oszacowania

perspektyw poszukiwawczych niekonwencjonalnych złóż gazu. Zróżnicowanie to występuje zarówno pomiędzy basenami, jak i w poszczególnych basenach. Dotyczy to miąższości profili (od kilku do 100 m), wykształcenia litofacjalnego (od łańcuchów po skały węglanowe), zawartości substancji organicznej (od poniżej 0,5% do 20% obj. TOC) oraz jej dojrzałości termicznej (od 0,4% do powyżej 5% VRo). Na podstawie tych danych najbardziej perspektywicznym rejonem poszukiwań łupkowych skał gazonośnych wydaje się basen bałtycki. Wynika to z korzystnego wykształcenia litofacjalnego skał (obecność łupków z dużą zawartością krzemionki), dość wysokiej zawartości materii organicznej (1÷2% obj. TOC), dojrzałości termicznej, odpowiedniej do generacji gazu (> 1% VRo), i znacznej miąższości utworów perspektywicznych (do 100 m) [12].

Z tego względu do badań wybrano osiem próbek z trzech otworów wiertniczych zlokalizowanych właśnie w basenie bałtyckim (rysunek 1, tablica 1).



Rys. 1. Lokalizacja dolnopaleozoicznych basenów sedimentacyjnych oraz obszarów występowania łupków górnego ordowiku i dolnego syluru

A – mapa strukturalna zachodniego skłonu kratonu wschodnioeuropejskiego (EEC): strefa T-T – strefa Teisseyre’a-Tornquista; B – lokalizacja dolnopaleozoicznych basenów sedimentacyjnych oraz obszarów występowania łupków górnego ordowiku lub też dolnego syluru.

Skróty: SPW – strefa płocko-warszawska; SBN – strefa Biłgoraj-Narol; EEC – kraton wschodnioeuropejski [12 – zmienione]

### Wykształcenie badanych próbek

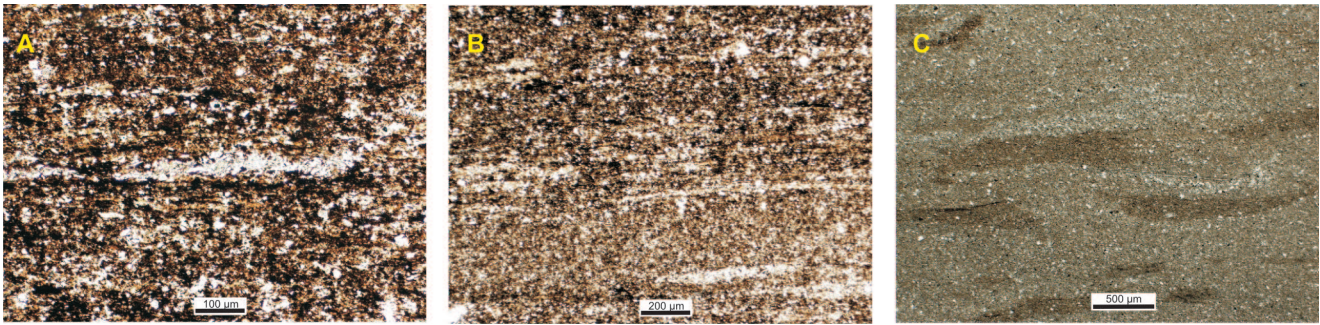
Na podstawie obserwacji makroskopowych oraz w mikroskopie polaryzacyjnym badane próbki z basenu bałtyckiego można zaliczyć do trzech litofacji (tablica 1, rysunek 2):

- łańcuchy masywne lub o niewyraźnej oddzielności płytkowej, mocno zsylikowane, barwy czarnej, z dużą ilością substancji organicznej oraz z rozproszoną, drobną mineralizacją pirytową,
- łańcuchy laminowane, o wyraźnej łupliwości płytkowej, barwy ciemnoszarej,
- łańcuchy wapieniste z mineralizacją siarczkową, o łupliwości płytkowej, barwy szarej.

Litofacje: A – łańcuchy masywne lub o niewyraźnej od-

Tablica 1. Charakterystyka badanych próbek

Próbka	Otwór wiertniczy	Głębokość [m]	Litofacja
1	Słupsk IG-1	4489,7	A
2	Słupsk IG-1	4446,5	C
3	Darżlubie IG-1	2960,4	A
4	Darżlubie IG-1	2928,8	B
5	Darżlubie IG-1	2859,0	C
6	Pasłęk IG-1	2629,0	B
7	Pasłęk IG-1	2621,1	B
8	Pasłęk IG-1	2603,1	C

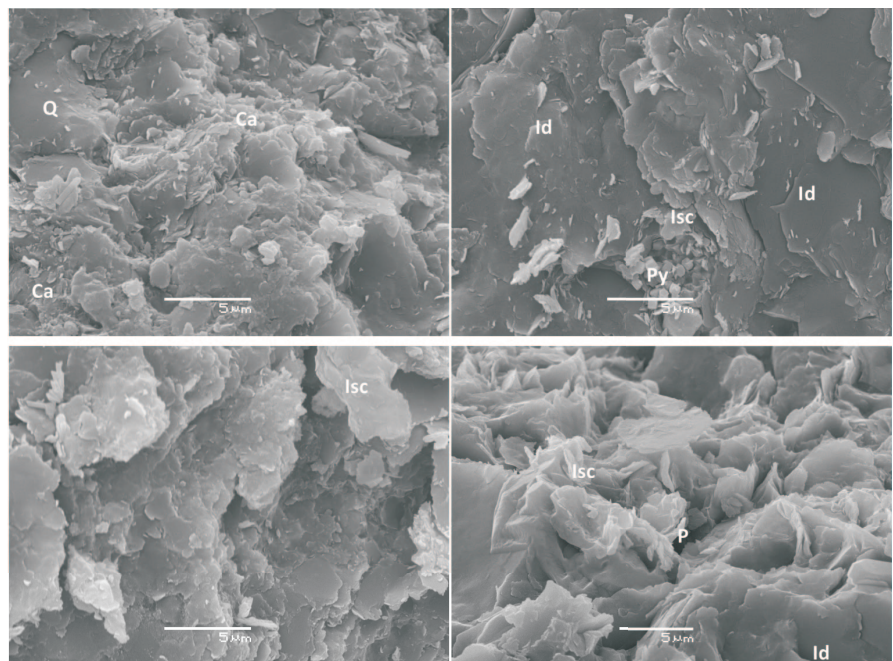


Rys. 2. Obrazy mikroskopowe łupków z mikroskopu polaryzacyjnego

dzielności płytkowej, mocno zsylikowane, barwy czarnej, z dużą ilością substancji organicznej oraz z rozproszoną, drobną mineralizacją pirytową (próbka 1); B – ilowce laminowane, o wyraźnej łupliwości płytkowej, barwy ciemnoszarej (próbka 4); C – ilowce wapniste z mineralizacją siarczkową, o łupliwości płytkowej, barwy szarej (próbka 8).

Na podstawie obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym opisano strukturę i teksturę skał, skład chemiczny poszczególnych składników, ich wielkość i ułożenie w próbce oraz porowatość skał. Głównymi składnikami próbek są kwarc i minerały ilaste, podrzędnie występują kalcyt, dolomit, piryt i gips (rysunek 3). Ziarna kwarcu (Q) są spośród wszystkich składników największe (mieszczą się we frakcji pelitowej), są dobrze obtoczone i chaotycznie rozrzucone w próbkach. Przestrzeń pomiędzy ziarnami kwarcu wypełniają minerały ilaste: illity i chloryty. Rozpoznano illit detrytyczny, charakteryzujący się „grubszymi ziarnami”, oraz znacznie drobniejsze ziarna o składzie mieszanopakietowym illit/smektyt/chloryt (rysunek 3). Illit detrytyczny (Id) charakteryzuje się ziarnami o zbliżonej wielkości do ziaren kwarcu, a jego skład jest bardzo bliski muskowitowi (bez pakietów smektytowych). Ziarna illitu detrytycznego są zwykle ułożone równolegle do siebie, tworząc charakterystyczną dla łupków laminację. Ziarna o składzie mieszanopakietowym (Isc) illit/smektyt/chloryt charakteryzują się znacznie mniejszymi rozmiarami – dominują we frakcji poniżej 5 µm i aleurytowej. Są ułożone w bezładny sposób w pustkach pomiędzy ziarnami kwarcu i illitu gruboziarnistego. Pomiedzy drobnokryształicznymi minerałami ilastymi bar-

dzo często pojawiają się drobne pory (P) o wielkości ok. 1 µm, miejscami też większe (do 5 µm) – rysunek 3. Ilość porów wzrasta wraz z występowaniem w próbce illitów. Może być to związane z illityzacją smektytów, co powoduje zmniejszenie objętości minerałów i powstanie wtórnej porowatości. Potwierdza to chaotyczne ułożenie porów; niekiedy występują one także na kontakcie blaszek poszczególnych kryształów (rysunek 3). Minerale węglanowe (Ca) – kalcyt i dolomit – nie tworzą automorficznych kryształów, lecz występują w formie rozproszonego spoiwa. Stosunkowo licznie spotykane są skupienia regularnych kryształów pirytu (Py). Ich wielkość nie przekracza 1 µm i występują w niewielkich pustkach skalnych pomiędzy minerałami ilastymi (rysunek 3). Niekiedy obserwowane są także kryształy gipsu. Ich pokrój jest automorficzny, a wielkość kryształów dochodzi do kilku µm, co wskazuje na ich diagenetyczny charakter.



Rys. 3. Obrazy mikroskopowe łupków ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Q – kwarc, Id – illit detrytyczny, Isc – minerały ilaste o składzie mieszanopakietowym, Py – piryt, Ca – kalcyt, P – porowatość

## Metodyka badań

Próbki do badań rentgenodyfrakcyjnych przygotowano poprzez rozdrobnienie materiału, następnie uśrednienie i dalsze rozdrobnienie ziaren do średnicy poniżej 5  $\mu\text{m}$  w móżdzierzu agatowym. Przygotowano preparaty proszkowe prasowane, które następnie umieszczono w kamerze dyfraktometru. Dyfraktometr pracował w geometrii Bragg-Brentano, w układzie  $\theta\div 2\theta$ . Źródłem promieniowania rentgenowskiego była lampa kobaltowa, bez monochromatora. Zakres pomiarowy  $2\theta$  obejmował  $2,5131^\circ\div 75,9891^\circ$ , krok pomiarowy wynosił  $0,0260^\circ$ .

Do obliczeń ilościowych metodą Rietvelda zastosowano program FullProf [14]. Modele struktury krystalicznej obliczono wykorzystując bazę danych ICDD. Metoda Rietvelda opiera się na obliczeniu dyfraktogramu teoretycznego i dopasowaniu go, metodą najmniejszych kwadratów, do dyfraktogramu eksperymentalnego. W ten sposób można uzyskać szeroki zestaw danych krystalochemicznych. Wśród nich jest również informacja o ilościowej, względnej zawartości faz krystalicznych (metoda nie uwzględnia faz amorficznych). Z uwagi na dość podobny jakościowy skład mineralny badanych materiałów, do obliczeń ilościowych przyjęto układ siedmioskładnikowy, zakładając występowanie w próbce następujących minerałów: illitu, kwarcu, kalcy-

tu, chlorytu, dolomitu, pirytu oraz plagioklazu. Z uwagi na niewielką obecność pakietów smektytowych w strukturze illit/smektyt (poniżej 5%) przyjęto określać zawartość faz illit i illit/smektyt jako illit. W celu zbadania ewentualnej obecności innych faz ilastych (smektytu, kaolinitu) przeprowadzono badania preparatów sedymentowanych – w stanie powietrzno-suchym (preparaty suszone w laboratorium przez 3 doby, przy wilgotności względnej około 60%), po wygrzaniu w temperaturze  $490^\circ\text{C}$  (4 godziny wygrzewania) i po nasyceniu glikolem etylenowym. Głównym celem prac było przeprowadzenie testów na obecność faz pęczniejących typu smektytów. Podczas wygrzewania struktura tych minerałów ulega kontrakcji. Z kolei podczas glikolowania struktura ulega ekspansji.

Analizy mikroskopowe wykonano na mikroskopie JSM-6380 LA sprzężonym z mikrosondą elektronową EDS, marki JEOL. Próbki przygotowano poprzez naklejenie odłupków skalnych na stolik aluminiowy za pomocą taśmy z klejem węglowym. Tak przygotowane preparaty napyłono złotem. Każdą próbkę oglądano w zakresie powiększeń  $1000\div 20000$  razy, równocześnie analizując skład chemiczny badanych ziaren za pomocą spektrometru energorozdzielczego (EDS).

## Przegląd metod badań składu mineralnego skał łupkowych

Pierwotnie badania składu mineralnego oparte były niemal wyłącznie na badaniach składu chemicznego skały i przypisaniu wyników tych analiz do poszczególnych minerałów. W ten sposób np. Yaalon [23] zdołał podać przeciętny skład mineralny łupków, przypisując kolejno zawartość tlenków do minerałów pobocznych (gipsu, pirytu, apatyty, rutyli), następnie całość  $\text{Na}_2\text{O}$  do albitu,  $\text{CO}_2$  do kalcytu i dolomitu, pozostałą część  $\text{MgO}$  i całość  $\text{K}_2\text{O}$  przypisując łyszczykom i chlorytom, wraz z odpowiadającymi im stechiometrycznie ilościami  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ . Pozostałą część  $\text{Al}_2\text{O}_3$  przypisywał montmorillonitowi, dodając stechiometrycznie pozostałe tlenki, po czym pozostałą część  $\text{SiO}_2$  traktował jako kwarc lub czert. W ten sposób uznał, analizując setki wyników, że „przeciętny” skład łupków można przedstawić następująco: minerały ilaste –  $48\div 69\%$  wag., kwarc i czerty –  $11\div 26\%$  wag., skalenie –  $5\div 11\%$  wag., węglany –  $4\div 13\%$  wag., tlenki Fe –  $0\div 5\%$  wag., inne minerały –  $2\div 6\%$  wag. Ważną obserwacją był również fakt, że wśród minerałów ilastych dominował zdecydowanie illit, co jest szczególnie wyraź-

ne dla skał łupkowych starszego wieku, w których wysoka zawartość  $\text{K}_2\text{O}$  wskazywała, że illit bywa w nich jedynym minerałem ilastym.

Bardziej szczegółowe informacje o ilościowym składzie mineralnym łupków uzyskano dzięki rozwojowi metod dyfrakcji rentgenowskiej. Rozpowszechnione są między innymi: metoda porównania intensywności wybranych pików przy zastosowaniu wzorca wewnętrznego, np.  $\text{ZnO}$  [17] lub korundu [4], wzorca zewnętrznego [5], metoda absorpcji/dyfrakcji [10] czy model Arquant [2]. W ostatnich latach dokonywano również prób analizy ilościowej minerałów ilastych metodą Rietvelda [3, 15, 21, 24]. Do dzisiaj nie udało się jednak opracować modelu struktury minerałów mieszanopakietowych w formie, która mogłaby służyć do szybkiej, rutynowej ilościowej oceny metodą Rietvelda [11], mimo prób rozwoju tej metody [18].

Z opisanych metod na uwagę zasługuje metoda Rietvelda, dająca dobre rezultaty dla ilościowego rozpoznania mieszanin wielu minerałów [1, 6, 9, 19, 21, 22].

## Badania rentgenodyfrakcyjne i obliczenia metodą Rietvelda

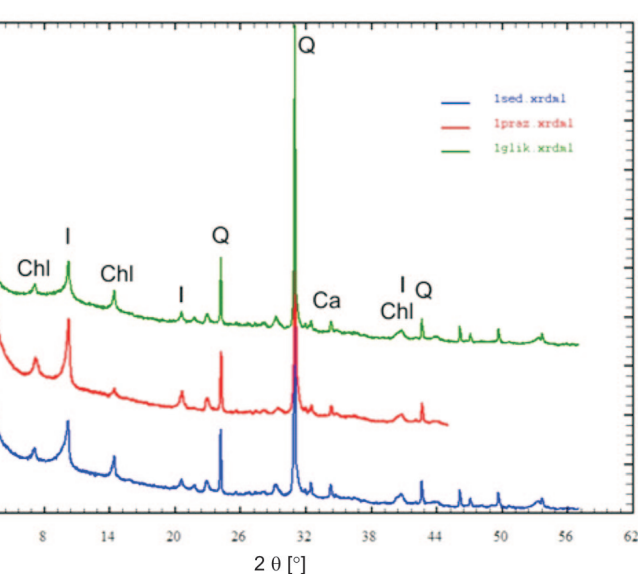
Na podstawie wstępnych analiz dyfraktogramów stwierdzono, że głównymi składnikami badanych skał są kwarc, węglany, illit, chloryty, a wśród pobocznych spotykane są piryt, skalenie i gips. Wykonana analiza ilościowa uwzględnia tylko główne składniki i piryt, niekiedy występujący w dużych ilościach. Badania próbek sedymentowanych, prażonych i glikolowanych pozwoliły na stwierdzenie, że fazy pęczniące nie występują w próbkach w znaczących ilościach (rysunek 4).

Refleksy chlorytów pozostały w tej samej pozycji (14,2 i 7,1 Å), co wskazuje na poprawność identyfikacji tego minerału. Refleks illitu staje się nieco węższy i mniej asymetryczny po wygrzaniu preparatu. Wskazuje to na obecność niewielkiej ilości pakietów smektytowych – czyli w konsekwencji fazy mieszanopakietowej illit/smektyt. Położenia refleksów minerałów ilastych po nasyceniu próbki glikolem nie ulegają zmianom – dotyczy to również refleksu fazy illit/smektyt. Świadczy to o tym, że materiał ten nie uległ pęcznieniu pod wpływem glikolu. Prawdopodobnie pakiety smektytowe w strukturze illit/smektyt nie są liczne i dodatkowo są „zamknięte” w zewnętrznych strefach blaszkowych kryształów illitu przez kationy potasu.

Modelowanie metodą Rietvelda wykonano wykorzystując program FullProf [14]. Należy podkreślić, że przy badaniu minerałów ilastych o pokroju blaszkowym problemem może być przyjmowanie przez ziarna tych minerałów uprzywilejowanej orientacji w preparacie, co może zaburzyć stosunki ilościowe faz krystalicznych odczytane z dyfraktogramu. Parametr ten również modelowano w programie FullProf, stosując model Marcha dla ziaren o pokroju blaszkowym [16].

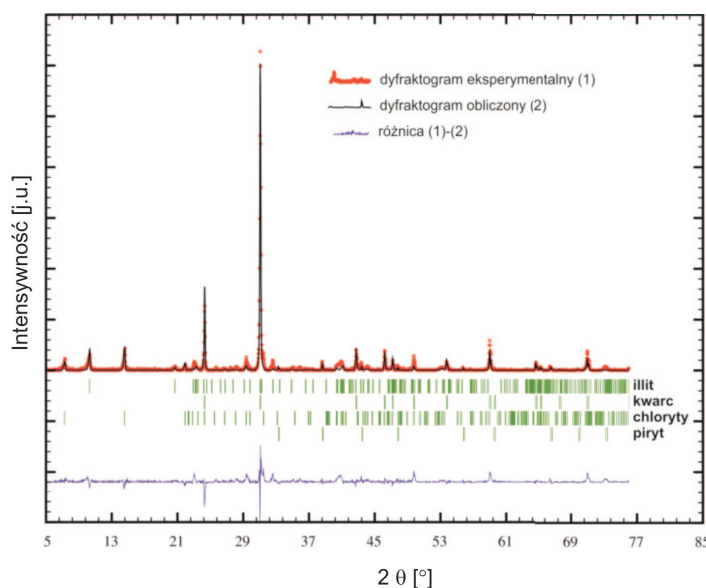
Analiza Rietvelda polega na udokładnianiu parametrów struktury krystalicznej poprzez zastosowanie metody najmniejszych kwadratów – dopasowanie krzywej teoretycznej do danych eksperymentalnych (rysunek 5). Jednym z parametrów, jakie możemy szacować, jest ilość fazy  $p$  w mieszaninie poliminerальной. Ilość fazy  $p$  po wykonaniu analizy Rietvelda można oszacować ze wzoru:

$$X_p = \frac{S_p Z_p M_p V_p}{\sum_j S_j Z_j M_j V_j}$$



Rys. 4. Dyfraktogramy preparatów sedymentowanych, prażonych i glikolowanych dla próbki Słupsk IG-1 – 4446,5 m

1sed – preparat sedymentowany, 1praz – preparat wygrzewany w 495°C, 1glik – preparat glikolowany



Rys. 5. Diagram analizy Rietvelda dla próbki łupka z odwiertu Słupsk IG-1 – 4489,7 m

gdzie:

$X_p$  – wagowy udział fazy krystalicznej  $p$  w mieszaninie  $j$ -fazowej,

$S_p$  – czynnik skali fazy  $p$ ,

$Z_p$  – liczba jednostek formalnych w komórce elementarnej fazy  $p$ ,

$M_p$  – masa jednostki formalnej fazy  $p$ ,

$V_p$  – objętość komórki elementarnej fazy  $p$ ,

$j$  – liczba modelowanych faz krystalicznych.

Wyniki analizy ilościowej dla łupków z basenu bałtyckiego przedstawiono w tablicy 2.

Badania ilościowe wykazały, że głównym składnikiem skał łupkowych z tego basenu jest kwarc, stanowiący około 40% masy skały, za wyjątkiem próbki z dużą zawartością kalcytu (kwarc stanowi tam nieco ponad 20% wag.)

oraz próbki o typowo mułowcowym charakterze i zawartości kwarcu ok. 60% wag. Chloryty zazwyczaj stanowią około 15÷20%, wyjątkowo sięgając do 27% wag. Wśród węglanów występuje kalcyt w zmiennej ilości (do 20% wag.) i dolomit (do niemal 10% wag.). Dodatkowo niemal w każdej próbce występują niewielkie ilości pirytu.

Tablica 2. Mineralny skład ilościowy próbek łupków z basenu bałtyckiego

Próbka	Otwór wiertniczy i głębokość [m]	Minerał [% wag.]					
		kwarc	illit	chloryt	kalcyt	dolomit	piryt
1	Słupsk IG-1 – 4489,7	60	19	19	–	–	2
2	Słupsk IG-1 – 4446,5	23	38	19	20	–	–
3	Darżlubie IG-1 – 2960,4	55	25	16	2	–	2
4	Darżlubie IG-1 – 2928,8	40	38	20	–	–	2
5	Darżlubie IG-1 – 2859,0	41	22	17	10	9	1
6	Pasłęk IG-1 – 2629,0	39	27	27	2	3	3
7	Pasłęk IG-1 – 2621,1	40	32	15	5	6	2
8	Pasłęk IG-1 – 2603,1	42	21	20	10	5	2

### Podsumowanie

Wykonane kompleksowe badania mineralogiczne łupków z basenu bałtyckiego (obserwacje SEM i badania rentgenodyfrakcyjne) pozwoliły na skuteczne zastosowanie metody Rietvelda do ilościowej rentgenodyfrakcyjnej analizy mineralogicznej. Dzięki temu kolejne próbki podobnych skał z rdzeni wiertniczych mogą być szybko i tanio analizowane z dużą dokładnością, dostarczając wielu informacji niezbędnych zarówno geologom, jak i technologom zajmującym się wydobywaniem i ochroną środowiska.

Szczegółowe badania mineralogiczne łupków z basenu bałtyckiego pozwoliły stwierdzić, że:

- skały określane jako „łupki” mają charakter ilasto-mułowcowy, co potwierdzają obserwacje mikroskopowe oraz pośrednio badania rentgenodyfrakcyjne,
- kwarc jest istotnym składnikiem skały, stanowiąc przeciętnie 40% jej masy i występuje w postaci ziaren detrytycznych,
- krzemiany warstwowe są reprezentowane przez illit i chloryty, i występują w dwóch frakcjach ziarnowych: grubszy illit oraz drobnoziarniste fazy illit/smektyt/chloryt – tylko te ostatnie zawierają kilkuprocentową domieszkę pakietów smektytowych; chaotyczne

roz rozmieszczenie tych faz w porach pomiędzy większymi ziarnami może powodować kłopoty w eksploatacji w przypadku wystąpienia zjawiska pęcznienia,

- węglany nie tworzą automorficznych kryształów, lecz występują w formie spoiwa,
- względnie wysoka zawartość minerałów ilastych (illitu i chlorytów) wskazuje na wysoki stopień diagenety i jest korzystna dla właściwości zbiornikowych łupków – illityzacji smektytów towarzyszy zmniejszenie objętości materiału, co zwiększa porowatość,
- na podstawie badań mikroskopowych opisano drobną porowatość, rozproszoną chaotycznie w badanych próbkach; jej wielkość wzrasta proporcjonalnie do zawartości illitu w badanych próbkach.

Kompleksowe określenie ilościowego składu mineralnego łupków może ułatwić opracowanie składu fluidów używanych do szczelinowania – w szczególności odnośnie do stosowania inhibitorów pęcznienia lub konieczności kwasowania skał, a także stosowania innych procesów intensyfikacji wydobywania gazu ziemnego i ropy naftowej, co z kolei może przynieść pozytywne efekty zarówno ekonomiczne, jak i środowiskowe.

## Literatura

- [1] Bish D. L., Post J. E.: *Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method*. „American Mineralogist” 1993, vol. 78, s. 932–940.
- [2] Blanc P., Legendre O., Gaucher E. C.: *Estimate of clay minerals amounts from XRD pattern modeling: The Arquant model*. „Physics and Chemistry of the Earth” 2007, vol. 32, s. 135–144.
- [3] Dermatas D., Dadachov M. S.: *Rietveld quantification of montmorillonites in lead-contaminated soils*. „Applied Clay Science” 2003, vol. 23, s. 245–255.
- [4] Hiller S.: *Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation*. „Clay Minerals” 2000, vol. 35, s. 291–302.
- [5] Kahle M., Kleber M., Jahn R.: *Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors*. „Geoderma” 2002, vol. 109, s. 191–205.
- [6] Mahieux P.-Y., Aubert J.-E., Cyr M., Coutand M., Husson B.: *Quantitative mineralogical composition of complex mineral wastes – Contribution of the Rietveld method*. „Waste Management” 2010, vol. 30, s. 378–388.
- [7] Modliński Z. (red. nauk.): *Ślupsk IG 1*. „Profile głębokich otworów wiertniczych” 2007, z. 116.
- [8] Modliński Z. (red. nauk.): *Darżlubie IG 1*. „Profile głębokich otworów wiertniczych” 2011, z. 128.
- [9] Oerter E. J., Brimhall G. H., Redmond J., Walker B.: *A method for quantitative pyrite abundance in mine rock piles by powder X-ray diffraction and Rietveld refinement*. „Applied Geochemistry” 2007, vol. 22, s. 2907–2925.
- [10] Ouhadi V. R., Yong R. N.: *Impact of clay microstructure and mass absorption coefficient on the quantitative mineral identification by XRD analysis*. „Applied Clay Science” 2003, vol. 23, s. 141–148.
- [11] Petrick K., Diedel R., Peuker M., Kuch P., Kaden R., Krolla-Sidenstein P., Schuhmann R., Emmerich K.: *Character and amount of I-S mixed-layer minerals and physical-chemical parameters of two ceramic clays from Westerwald, Germany: Implications for processing properties*. „Clays and Clay Minerals” 2011, vol. 59, s. 58–74.
- [12] Poprawa P.: *Potencjał występowania złóż gazu ziemnego w łupkach dolnego paleozoiku w basenie bałtyckim i lubelsko-podlaskim*. „Przegląd Geologiczny” 2010, vol. 58, s. 226–249.
- [13] Poprawa P.: *System węglowodorowy z gazem ziemnym w łupkach – północnoamerykańskie doświadczenia i europejskie perspektywy*. „Przegląd Geologiczny” 2010, vol. 58, s. 216–225.
- [14] Rodriguez-Carvajal J.: *Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction*. „Physica B” 1993, vol. 192, s. 55–69.
- [15] Ruan C.-R., Ward C. R.: *Quantitative X-ray powder diffraction analysis of clay minerals in Australian coals using Rietveld methods*. „Applied Clay Science” 2002, vol. 21, s. 227–240.
- [16] Sitepu H., O’Connor B. H., Li D. Y.: *Deriving the bulk modulus of a single-phase powder from the March preferred orientation parameter*. „Physica B” 2004, vol. 350, s. 577–580.
- [17] Środoń J., Drits V. A., McCarty D. K., Hsieh J. C. C., Eberl D.: *Quantitative X-Ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations*. „Clays and Clay Minerals” 2001, vol. 49, s. 514–528.
- [18] Ufer K., Roth G., Kleeberg R., Stanjek H., Dohrmann R., Bergmann J.: *Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach*. „Zeitschrift für Kristallographie” 2004, vol. 219, s. 519–527.
- [19] Ural S.: *Quantification of crystalline (mineral) matter in some Turkish coals using interactive Rietveld-based X-ray diffractometry*. „International Journal of Coal Geology” 2007, vol. 71, s. 176–184.
- [20] Van Oort E.: *On the physical and chemical stability of shales*. „Journal of Petroleum Science and Engineering” 2003, vol. 38, s. 213–235.
- [21] Ward C. R., Taylor J. C., Matulis C. E., Dale L. S.: *Quantification of mineral matter in the Argonne Premium Coals using interactive Rietveld-based X-ray diffraction*. „International Journal of Coal Geology” 2001, vol. 46, s. 67–82.
- [22] Webster J. R., Kight R. P., Winburn R. S., Cool C. A.: *Heavy mineral analysis of sandstones by Rietveld analysis*. „Advances in X-ray Analysis” 2003, vol. 46, s. 198–203.
- [23] Yaalon D. H.: *Mineral composition of the average shale*. „Clay Minerals Bulletin” 1962, vol. 5, s. 31–36.
- [24] Zabala S. M., Conconi M. S., Alconada M., Torres Sanchez R. M.: *The Rietveld method applied to the quantitative mineralogical analysis of some soil samples from Argentina*. „Ciencia del Suelo” 2007, vol. 25, s. 65–73.



Dr Anna POSZYTEK – pracownik Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego – Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii. Prowadzi badania z zakresu petrografii i właściwości zbiornikowych skał osadowych.



Dr Arkadiusz GAŚIŃSKI – pracownik Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego – Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii. Zainteresowania naukowe: kopaliny ilaste, krystalochemia krzemianów warstwowych, badania dyfrakcyjne rentgenowskie, metoda Rietvela, surowce i wyroby ceramiczne, w tym innowacyjne możliwości ich zastosowań.



Mgr Paweł POPRAWA – doradca w Instytucie Studiów Energetycznych w Warszawie. Prowadzi w badaniach w zakresie geologiczno-geochemiczno-geofizycznej charakterystyki niekonwencjonalnych złóż węglowodorów.