

Sylwia Kowalska

*Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Wyznaczanie zawartości substancji amorficznej w skałach metodą Rietvelda (XRD)

Szacowanie zawartości substancji amorficznej zyskuje obecnie szczególnie duże znaczenie, ze względu na konieczność określania kruchości skał przy poszukiwaniu gazu w pokładach łupków. Nieuwzględnienie przy analizie składu mineralnego obecności substancji amorficznej w skale może zaniżyć wyznaczane na jego podstawie wartości parametru kruchości. Rentgenowska analiza fazowa z wykorzystaniem metody Rietvelda wykonana przy pomocy programu Siroquant umożliwia teoretycznie określenie zawartości substancji amorficznej w badanym materiale skalnym. Program ten nie uwzględnia jednak występowania błędów pomiarowych. W artykule przedstawiono analizę progów wykrywalności różnych rodzajów substancji amorficznej występujących w typowych łowcach oraz proponowaną procedurę kontroli zawartości substancji amorficznej w próbkach skalnych z zastosowaniem metody porównywania wyników dyfraktometrii rentgenowskiej i analizy składu chemicznego.

Słowa kluczowe: dyfrakcja rentgenowska, metoda Rietvelda, substancja amorficzna, gazonośne formacje łupkowe.

### Determination of amorphous material content in rocks with the use of the Rietveld method (XRD)

The estimation of amorphous material content will become more and more important in the near future, because of the need of determination of rock brittleness during shale gas exploration. If the presence of the amorphous material is not taken into account, rock brittleness estimated on the basis of mineralogical composition could be underestimated. The Siroquant program (the Rietveld XRD Quantitative Analysis) enables theoretical determination of the amorphous material content in rocks, but the proposed procedure doesn't consider the presence of measurement error. The paper presents a short discussion of detecting limits of different kinds of amorphous materials occurring in typical sedimentary rocks. It proposes also a procedure for monitoring the presence of amorphous phases in rock samples with the use of comparison of the mineralogical and chemical composition.

Key words: X-ray diffraction, Rietveld method, amorphous material, shale gas.

#### Wstęp

Rentgenowska analiza składu mineralnego metodą Rietvelda [6, 10] wykonywana przy pomocy programu Siroquant umożliwia teoretycznie określenie zawartości substancji amorficznej w skałach. Według twórców program Siroquant [13] o obecności substancji amorficznej świadczy fakt, że uzyskuje się zawyżoną zawartość wzorca ZnO dodanego do próbki – wartości powyżej 10%. Takie podejście nie uwzględnia jednak błędów pomiarowych, na który składają się: błędy preparatyki (niedoskonałości mielenia, homogenizacji mieszanki próbka-wzorzec, niedostateczna dezorientacja

preparatu pomiarowego) oraz błędy analizy w samym programie Siroquant (niedostateczne dopasowanie zastosowanych wzorców do minerałów obecnych w próbce, czynnik ludzki).

Szacowanie zawartości substancji amorficznej zyskuje obecnie szczególnie duże znaczenie, ze względu na konieczność określania kruchości skał przy poszukiwaniu gazu w pokładach łupków [3, 5, 11]. Nieuwzględnienie przy analizie składu mineralnego obecności substancji amorficznej w skale może zaniżyć wyznaczane na podstawie zawartości kwarcu wartości parametru kruchości.

W prezentowanym artykule przedstawiono wyniki analizy wielkości błęd pomiarowych składu mineralnego metodą Rietvelda przy pomocy programu Siroquant w celu określenia progu wykrywalności substancji amorficznej. Następnie

zaprezentowano propozycję miarodajnej procedury kontroli zawartości substancji amorficznej w próbkach skalnych na podstawie korelacji wyników uzyskanych metodą rentgenowską z rezultatami analizy składu chemicznego.

### Rodzaje substancji amorficznej obecnej w skałach osadowych

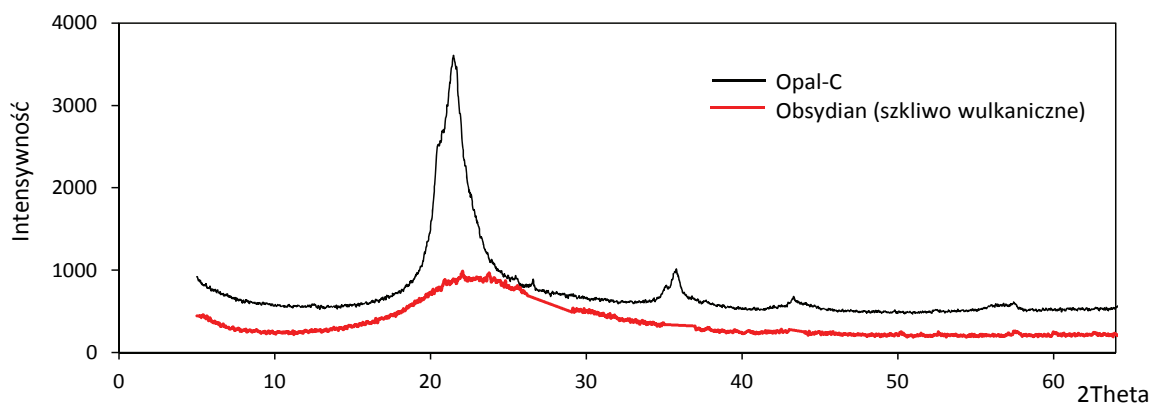
Większość składników występujących w skałach osadowych to minerały wykazujące mniejszy (np. minerały ilaste) lub większy (np. kwarc, węglany) stopień uporządkowania struktury krystalicznej. Obecne są w nich jednak również fazy amorficzne, w których nie występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu. Do najczęściej spotykanych związków chemicznych tego typu spotykanych w skałach silikoklastycznych należą: amorficzna krzemionka, substancja organiczna oraz amorficzne tlenki i wodorotlenki żelaza.

Wszystkie **fazy krzemionkowe** mają identyczny podstawowy skład chemiczny, opisywany wzorem  $\text{SiO}_2$ . Zarówno krystaliczne, jak i amorficzne rodzaje krzemionki cechuje taka sama charakterystyka chemiczna, jednak różnią się stopniem uwodnienia struktury i trójwymiarowym ułożeniem atomów. W zależności od warunków fizykochemicznych krzemionka krystalizuje w postaci trzech podstawowych

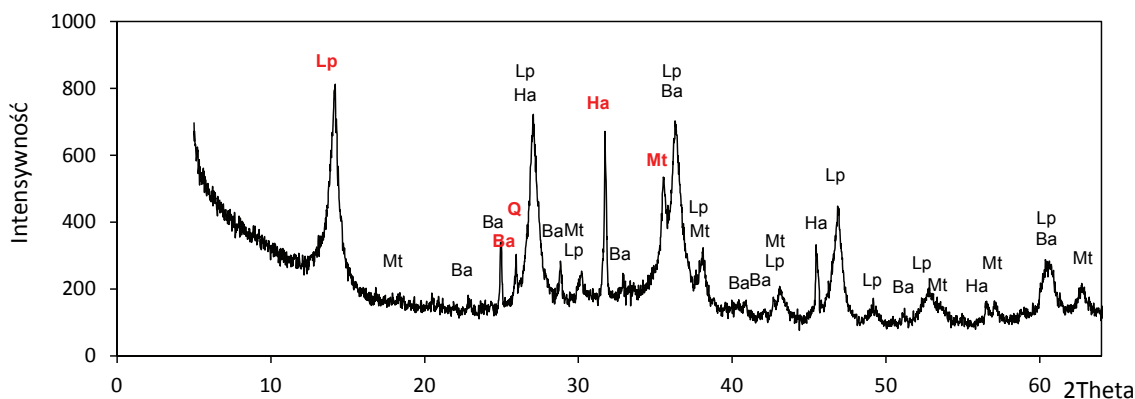
minerałów: kwarcu, krystobalitu oraz trydymitu. Amorficznymi odpowiednikami kwarcu są opale oraz obsydian, czyli szkliwa wulkaniczne.

Całkowicie amorficzną odmianą opalu jest opal-A. Dyfraktogramy opalu-A i obsydianu są bardzo do siebie podobne [1] i wyglądają tak jak ten zamieszczony na rysunku 1. Widać na nich jedynie bulaste podniesienie tła w zakresie kątowym pomiędzy  $10^\circ$ – $40^\circ 2\theta$ . Opal-C (rysunek 1) i -CT charakteryzują się już strukturą mikrokrystaliczną. Opal-CT jest zbudowany z naprzemiennych warstwek o strukturze krystobalitu i trydymitu o różnym stopniu uporządkowania [2].

Amorficzne **związki żelaza** to przede wszystkim tlenki i wodorotlenki występujące pierwotnie w glebie, jak również krystalizujące z roztworów porowych. Niekiedy związki te tworzą większe skupienia w formie nagromadzeń typu limonitu, czasami występujących również w ilościach zło-



Rys. 1. Dyfraktogram obsydianu (szkliwa wulkanicznego) i opalu-C

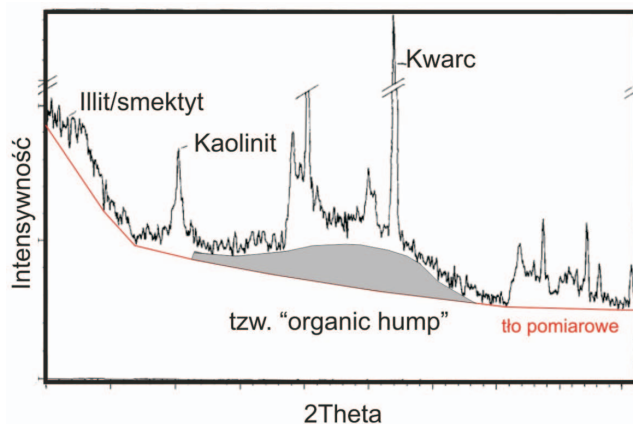


Rys. 2. Dyfraktogram próbki zawierającej obok faz krystalicznych również amorficzne związki żelaza

Objaśnienia: Mt – magnetyt, 19-629; Lp – lepidokrokit, 02-0127; Ba – baryt, 24-1035; Ha – halit, 5-628; Q – kwarc, 33-1161

zowych. Niskokrystaliczne tlenki i wodorotlenki żelaza najczęściej zaznaczają swoją obecność na dyfraktogramach rentgenowskich poprzez poszerzenie refleksów faz krystalicznych (rysunek 2).

**Substancja organiczna** występuje w skałach jako tzw. kerogen i bituminy – z których na drodze diagenetycznych przeobrażeń termicznych powstają ropa naftowa i gaz ziemny – oraz jako substancja węglista. W obrazie dyfrakcyjnym substancja organiczna, niezależnie od jej rodzaju, również zaznacza swoją obecność poprzez podniesienie tła w zakresie kątowym  $15 \div 40^\circ 2\Theta$  (rysunek 3, za [8]).



Rys. 3. Dyfraktogram próbki zawierającej duże ilości substancji organicznej – podniesienie tła związane z obecnością substancji organicznej, tzw. *organic hump* [8]

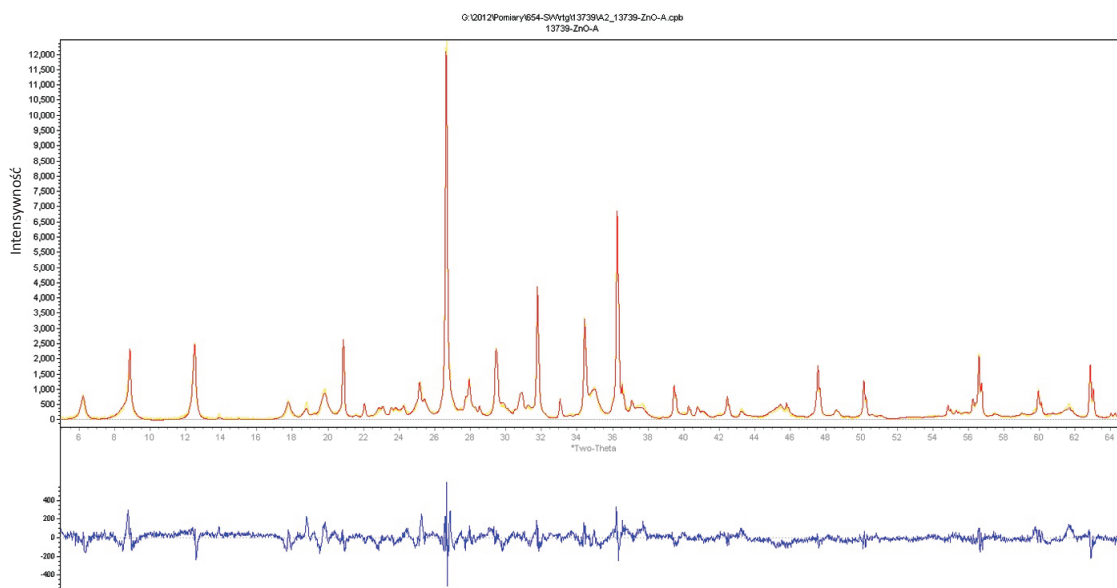
### Analiza błędu pomiarowego podczas oznaczania składu mineralnego skał metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD)

Metoda Rietvelda nie pozwala na bezpośredni pomiar zawartości substancji amorficznej [10, 13]. Program Siroquant (aktualnie wykorzystywany w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB) proponuje natomiast możliwość wyznaczenia zawartości substancji amorficznej metodą wzorca wewnętrznego. Po dodaniu do próbki wzorca wykonuje się dla niego standardową analizę ilościową. Ze względu na obecność faz amorficznych uzyskujemy zawyżoną zawartość wzorca (dodanego wcześniej do próbki) i na tej podstawie program wylicza ich zawartość.

Niestety, metoda ta nie uwzględnia występowania błędu pomiarowego, którego jak do tej pory nie udało się wyeliminować przy wykonywaniu pomiarów metodą rentgenow-

skiej analizy fazowej. W Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB jako wzorec stosowany jest tlenek cynku ZnO, dodawany do próbek w ilości 10%, zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Środonia i in. [12].

W większości przypadków analitycznych, z jakimi się spotykamy podczas rutynowych pomiarów ilościowych w programie Siroquant, uzyskujemy zawartości wzorca ZnO na poziomie  $9 \div 11\%$  (najczęściej z przedziału  $9,5 \div 10,5\%$ ). O ile wyniki powyżej 10% można odnieść do obecności substancji amorficznej, to te poniżej tej wartości już nie. Przeważnie dopasowanie dyfraktogramów eksperymentalnego i wymodelowanego jest bardzo dobre z przedziału  $\chi^2 = 3 \div 4$  (rysunek 4).



Rys. 4. Przykładowe zestawienie dyfraktogramów eksperymentalnego i wymodelowanego w programie Siroquant dla próbki iłowca sylurskiego: rzeczywista zawartość wzorca ZnO to 10% wag., wyliczona zawartość wzorca – 9,5% ZnO, przy dopasowaniu  $\chi^2 = 3,44$

Czynniki wpływające na wyniki rentgenowskiej analizy fazowej można podzielić na trzy grupy:

- I grupa – to czynniki związane z preparatyką, czyli przygotowaniem próbek:
  - nie do końca odpowiednie zmielenie próbki – optymalna wielkość uziarnienia wynosi poniżej 5  $\mu\text{m}$ , jednak ze względu na bardzo różną twardość poszczególnych minerałów wchodzących w skład próbek naturalnych parametr ten trudno jest kontrolować,
  - sposób sporządzenia preparatów pomiarowych – preparaty powinny być dezorientowane, jednak ze względu na obecność w próbkach skał osadowych minerałów ilastych, pomimo stosowania specjalnej techniki ładowania próbek z boku, i tak zawsze mamy do czynienia z pewnym stopniem orientacji;
- II grupa – to czynniki aparaturowe związane bezpośrednio z cechami dyfraktometru, na którym wykonujemy pomiary:
  - konstrukcja i kalibracja goniometru i dobór optyki pomiarowej – to wszystko wpływa na kształt refleksów pomiarowych, który jest później analizowany przez program interpretacyjny; chociaż najczęściej oprogramowanie pozwala na uwzględnienie tych cech, to jednak z pewnością nie w 100%,
  - charakterystyka indywidualna lampy rentgenowskiej – zmienia się ona wraz z upływem czasu i starzeniem się lampy;
- III grupa – to czynniki związane z interpretacją, które można podzielić na:
  - czynniki od nas niezależne:
    - ♦ ilość minerałów występujących w preparacie – w mieszaninie minerałów można zidentyfikować tylko te fazy, dla których przynajmniej niektóre linie nie nakładają się na refleksy innych. Wykrywalności dla poszczególnych minerałów są bardzo różne, w zależności od takich cech jak: stopień wykrywalności i symetria minerału, zdolność rozpraszania i absorpcja promieni rentgenowskich, zakres kątowy, w którym leżą najmocniejsze re-

fleksy, wielkość i pokrój krystalitów (tablica 1). Wraz ze zmniejszaniem się zawartości danego minerału w mieszaninie obserwujemy stopniowe zanikanie refleksów słabszych – aż do obecności tylko najsilniejszego,

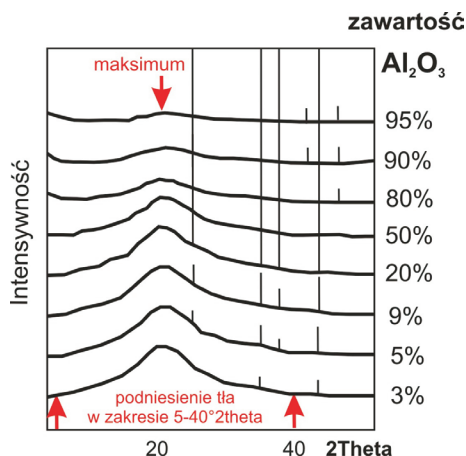
- ♦ dokładność wyznaczania położenia refleksów – większa dokładność w przypadku refleksów ostrych, pojedynczych, mniejsza dla refleksów rozmytych i nakładających się na siebie (własności badanego materiału, stopień jego wykrywalności),
- czynniki od nas zależne:
  - ♦ dobór oprogramowania – na rynku istnieje wiele różnych programów opartych na metodzie Rietvelde i nie tylko, a każdy z nich wykonuje modelowanie w trochę inny sposób i przy odmiennych założeniach teoretycznych,
  - ♦ czynnik ludzki – w dalszym ciągu, pomimo coraz bardziej zaawansowanego oprogramowania, odpowiednie kwalifikacje interpretatora, znajomość mineralogii i petrografii badanych skał odgrywają kluczową rolę w interpretacji jakościowej dyfraktogramów, szczególnie w przypadku mieszanin złożonych z około 10 składników, z jakimi mamy do czynienia najczęściej, kiedy analizujemy próbki skał.

Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione czynniki oraz opisane powyżej doświadczenia pomiarowe (od 2005 roku wykonano ponad 10 000 ilościowych analiz rentgenowskich), należy przyjąć, że przy pomocy posiadanego oprogramowania można oznaczać zawartość substancji amorficznej jedynie wtedy, gdy występuje ona w ilości większej niż 10÷15% wag. Sprawa wygląda jeszcze mniej optymistycznie, jeżeli weźmie się pod uwagę doświadczenia opisane w literaturze – zaprezentowane poniżej.

Rysunek 5 przedstawia wyniki modelowania, jakie przeprowadzili Lutterotti i in. [7] dla szeregu mieszanin amorficznej krzemionki i korundu przy założeniu różnych proporcji składników. W mieszaninach zawierających mniej niż 15% krzemionki amorficznej jej obecność manifestuje się na dyfraktogramie

Tablica 1. Progi wykrywalności wybranych minerałów w ich mieszaninie (Pawłowski 1985, zobacz [4])

Minerał	Próg wykrywalności [% wag.]	Minerał	Próg wykrywalności [% wag.]
Kaolinit	5,0	Kwarc	0,5
Montmorillonit	5,0	Cristobalit	1,0
Illit	7,0	Skaleń	2,0
Muskowit	3,0	Kalcyt	0,5
Biotyt	5,0	Dolomit	0,5
Klinoptilolit	5,0	Hornblenda	2,0

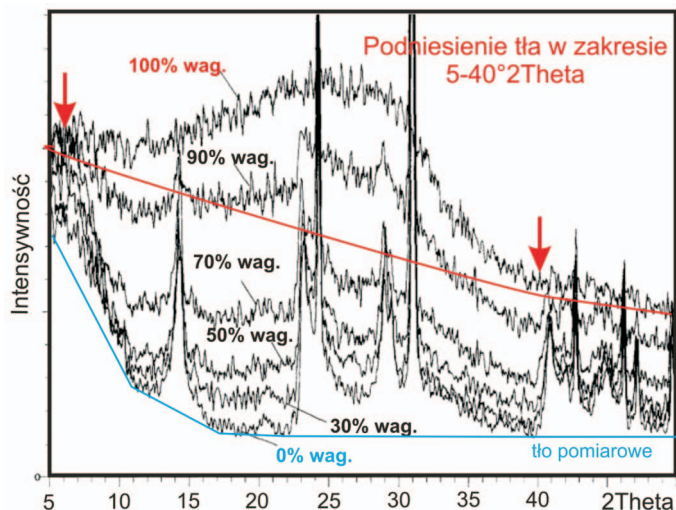


Rys. 5. Syntetyczne dyfraktogramy rentgenowskie mieszaniny krzemionki amorficznej i korundu – zawartości korundu zostały podane po prawej stronie wykresu [7]

jedynie w postaci lekkiego podniesienia tła, które dodatkowo może być z łatwością zamaskowane poprzez zniekształcenia tła powodowane obecnością minerałów ilastych.

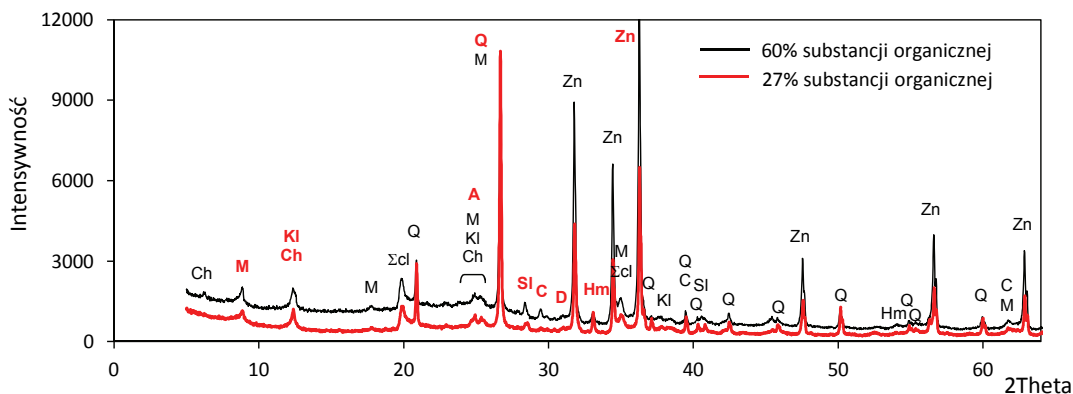
Jeszcze gorzej wygląda sytuacja, gdy weźmie się pod uwagę substancję organiczną (rysunek 6). Podobne zestawienie do opisanego powyżej dla krzemionki Mandile i Hutton [8] wykonali w przypadku substancji węglistej. Wielkość podniesienia tła związanego z jej obecnością w zależności od

ilości zmienia się w nieznaczny sposób nawet przy zawartości 30% substancji organicznej w próbce (rysunek 6A). Podobne obserwacje poczyniono również na próbkach przebadanych w INiG – PIB (rysunek 6B). Wielkość podniesienia dla zbliżonych zawartości substancji organicznej jest analogiczna na obu diagramach.



Rys. 6. Manifestacja substancji węglistej na dyfraktogramach rentgenowskich

A) wielkość podniesienia tła związanego z obecnością substancji węglistej w zależności od jej ilości (za Mandile i Huttonem [8])



B) dyfraktogramy rentgenowskie zawierające substancję węglistą – obliczenia wykonane przy pomocy programu Siroquant.

Objaśnienia: Q – kwarc, 33-1161; C – kalcyt, 5-586; D – dolomit, 36-426; Hm – hematyt, 33-664; A – anhydryt, 37-1496; SI – sylwin, 04-587; Amorph. – substancja amorficzna; M – miki i minerały z grupy illitu; KI – kaolinit, Ch – chloryt; Σ cl – suma minerałów ilastych; Zn – cynkit, 36-1451 – standard

### Ocena możliwości kontroli uzyskiwanych wyników przy wykorzystaniu znajomości składu chemicznego badanych próbek

Innym podejściem do problemu wykrywalności niewielkich nawet ilości amorficznej substancji krzemionkowej jest korelacja wyników uzyskiwanych metodą rentgenowskiej analizy fazowej z rezultatami analizy składu chemicznego. Program Siroquant oprócz składu mineralogicznego podaje również odpowiadający mu skład chemiczny w postaci tlenkowej.

Dla zbioru 40 próbek silikoklastycznych skał kompleksu

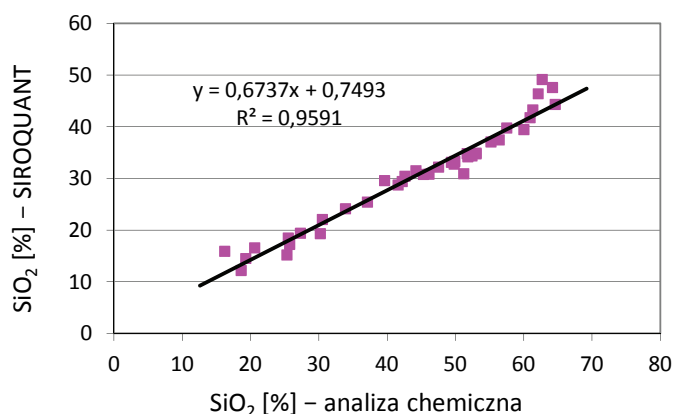
ordowicko-sylurskiego wykonano porównanie zawartości SiO<sub>2</sub> określonej metodą analizy chemicznej oraz wyliczonej przez program Siroquant (rysunek 7). Uzyskany wysoki współczynnik korelacji R<sup>2</sup>, wynoszący prawie 0,96, świadczy o niskiej zawartości amorficznej substancji krzemionkowej w badanych próbkach. Przesunięcie krzywej wiąże się z tym, że skład chemiczny w programie Siroquant jest podawany

z uwzględnieniem wzorca ZnO (10%) oraz wody krystalizacyjnej obecnej w strukturze minerałów ilastych.

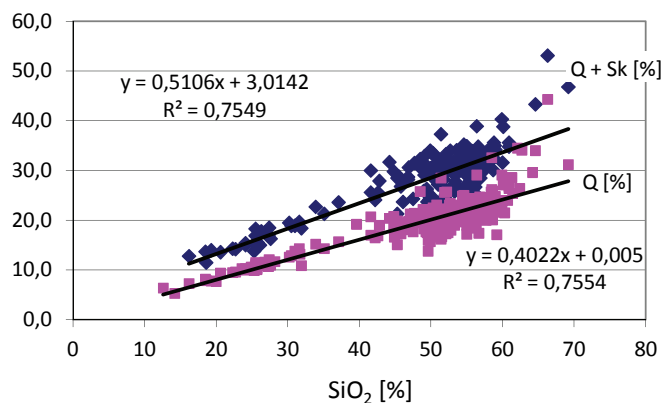
Dzięki temu, że w przypadku dużej ilości próbek dysponowano zarówno wynikami badań składu mineralogicznego, jak i chemicznego (ICP – *inductively coupled plasma*), sporządzono szereg korelacji w celu potwierdzenia poprawności symulacji wykonywanych w programie Siroquant:

- sumy zawartości kwarcu i skaleni z zawartością  $\text{SiO}_2$ , współczynnik korelacji  $R^2 = 0,72$  (rysunek 8);
- zawartości plagioklazów z zawartością  $\text{Na}_2\text{O}$ , współczynnik korelacji  $R^2 = 0,75$  (rysunek 9);
- zawartości węglanów z zawartością  $\text{CaO}$ , współczynnik korelacji  $R^2 = 0,96$  (rysunek 10);
- sumy zawartości skaleni potasowych oraz sumy minerałów ilastych z zawartością  $\text{K}_2\text{O}$ , współczynnik korelacji  $R^2 = 0,77$  (rysunek 11).

Najwyższy współczynnik korelacji uzyskano w przypadku węglanów i  $\text{CaO}$  (rysunek 10). Związane jest to z jednakową

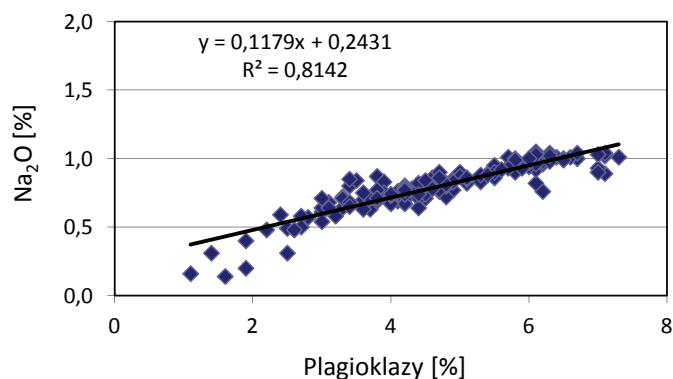


Rys. 7. Korelacja zawartości  $\text{SiO}_2$  określonej metodą analizy chemicznej z wyznaczoną przez program Siroquant na podstawie wyliczonego składu mineralogicznego – dla 40 próbek silikoklastycznych skał ordowickich i sylurskich

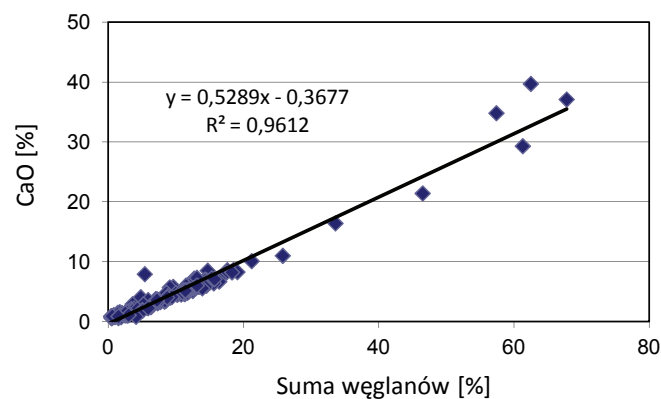


Rys. 8. Korelacja oznaczeń zawartości kwarcu i skaleni uzyskanych na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich w programie Siroquant oraz zawartości  $\text{SiO}_2$  (analiza składu chemicznego) dla kontrolnego zbioru skał ordowickich i sylurskich

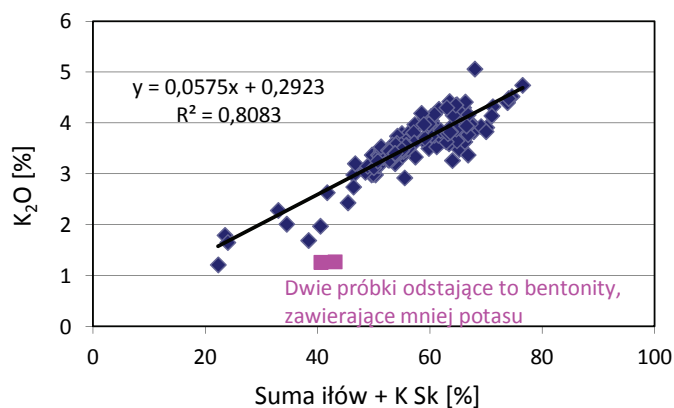
i stosunkowo prostą strukturą chemiczną wszystkich węglanów –  $(\text{Ca}_x, \text{Mg}_y, \text{Fe}_z) \text{CO}_3$ .



Rys. 9. Korelacja oznaczenia zawartości plagioklazów uzyskanej na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich w programie Siroquant oraz zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$  (analiza składu chemicznego) dla kontrolnego zbioru skał ordowickich i sylurskich



Rys. 10. Korelacja oznaczenia zawartości węglanów uzyskanej na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich w programie Siroquant oraz zawartości  $\text{CaO}$  (analiza składu chemicznego) dla kontrolnego zbioru skał ordowickich i sylurskich



Rys. 11. Korelacja sumy zawartości skaleni potasowych oraz sumy minerałów ilastych uzyskanych na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich w programie Siroquant oraz zawartości  $\text{K}_2\text{O}$  (analiza składu chemicznego) w skałach sylurskich dla drugiego zbioru kontrolnego

## Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonej analizy można zaproponować następującą procedurę pozwalającą kontrolować zawartość substancji amorficznej w badanych próbkach skał:

- W pierwszej kolejności rutynowo powinno się stosować kontrolę wyników badań składu mineralnego przy pomocy korelacji z rezultatami analizy składu chemicznego. Przykładem może tu być sprawdzenie obecności amorficznej krzemionki na podstawie korelacji zawartości SiO<sub>2</sub> pomierzonej bezpośrednio metodą chemiczną i wyliczonej przez program stosowany do ilościowej analizy składu mineralnego. Zgodne wyniki wskazują na brak substancji amorficznej w badanych próbkach, natomiast jeżeli zawartości pomierzone metodą chemiczną są wyższe, można na tej podstawie oszacować ilość krzemionki amorficznej.
- Trudniej śledzić jest, niestety, zawartość amorficznych związków żelaza. Żelazo wchodzi w skład kilku różnych minerałów, bardzo odmiennych strukturalnie, więc korelacje ze składem chemicznym są niejednoznaczne.
- Obecność substancji organicznej, przy jej zawartości poniżej 15% wag., powinno się uwzględniać na podstawie oznaczeń TOC. Z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku skał ordowicko-sylurskich, gdzie zawartości TOC z reguły nie przekraczają 3% [9]. Kalkulację zgodną z procedurą zaproponowaną przez twórców programu Siroquant można zastosować dopiero, gdy zawartości wynoszą powyżej 15÷20% TOC. Znając zawartość TOC wyniki analizy ilościowej można przeliczyć do 100% z uwzględnieniem obecności substancji organicznej.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 10, s. 700–706

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wyznaczanie zawartości substancji amorficznej w skałach metodą Rietvelda (XRD)* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 33/SW/13, nr archiwalny: DK-4100-33/13.

## Literatura

- [1] Dorfman B. F., Zhang L. C., Skinner C. E., Zunjarrao S. C., Singh R. P.: *Obsidian – Natural Nanostructured Glass: Preliminary Research Results*. Proceedings of the XI International Congress and Exposition, June 2–5, 2008, Orlando, Florida, USA.
- [2] Guthrie G. D., Bish D. L., Reynolds R. C.: *Modeling the X-ray diffraction pattern of opal-CT*. American Mineralogist 1995, vol. 80, pp. 869–872.
- [3] Jarvie D. M.: *Unconventional shale resource plays: shale-gas and shale-oil opportunities*. Fort Worth Business Press Meeting, June 19, 2008, www.barnettshalenews.com/documents/dan\_jarvie.pdf (dostęp: sierpień 2010).
- [4] Kasza P.: *Efektywne szczelinowanie łupków w Polsce*. Nafta-Gaz 2013, nr 11, s. 807–813.
- [5] Kosciowko H., Wyrwicki R. (red.): *Metodyka badań kopalni ilastych*. Warszawa, Wyd. PIG, 1996.
- [6] Kowalska S.: *Okreslanie ilościowego składu mineralnego skał zawierających minerały ilaste metoda Rietvelda*. Nafta-Gaz 2013, nr 12, s. 894–902.
- [7] Lutterotti L., Ceccato R., Dal Maschio R., Pagani E.: *Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by the Rietveld method*. Mater. Sci. Forum 1998, vol. 278–281, pp. 87–92.
- [8] Mandile A. J., Hutton A. C.: *Quantitative X-ray diffraction analysis of mineral and organic phases in organic-rich rocks*. International Journal of Coal Geology 1995, 28, pp. 51–69.
- [9] Poprawa P.: *Potencjal występowania złóż gazu ziemnego w łupkach dolnego paleozoiku w basenie bałtyckim i lubelsko-podlaskim*. Przegląd Geologiczny 2010, nr 58, s. 226–249.
- [10] Rietveld H. M.: *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography 1969, 2, pp. 65–71.
- [11] Ross D. J. K., Bustin R. M.: *Characterizing the shale gas resource potential of Devonian–Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation*. AAPG Bulletin 2008, vol. 92, pp. 87–125.
- [12] Srodon J., Drits V., McCarty D., Hsieh J., Eberl D.: *Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations*. Clays and Clay Miner. 2001, vol. 49, pp. 514–521.
- [13] Taylor J. C., Hinczak I.: *Rietveld made easy: a practical guide to the understanding of the method and successful phase quantifications*. Australia, Sietronics Pty Limited, 2006.



Dr Sylwia KOWALSKA  
 Adiunkt w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej.  
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
 ul. Lubicz 25A  
 31-503 Kraków  
 E-mail: sylvia.kowalska@inig.pl