Andrzej Goc

# PRZEWODNIK PO WŁAŚCIWOŚCIACH PĘCZNIEJĄCYCH WYBRANYCH SKAŁ ILASTYCH I ŁUPKOWYCH

ZIELONA GÓRA 2021

Wydanie I. Zielona Góra 2021.

Fotografie: *Andrzej Goc* Rysunki: *Marek Goc* 

## Spis treści

1.	Wstęp4				
2.	Podstawy	odstawy teoretyczne5			
	2.1	Rodzaje skał5			
	2.2	Minerały ilaste7			
	2.3	Budowa minerałów ilastych		8	
		2.3.1	Charakterystyczne właściwości fizyko-chemiczne minerałów ilastych	8	
		2.3.2	Struktura minerałów ilastych	11	
		2.3.3	Budowa pakietów	19	
	2.4	Inne kryteria podziału skał ilastych27			
	2.5	Diageneza			
3.	Badania .			32	
	3.1	Wstęp do badań		32	
	3.2	Metodyka badań			
	3.3	Badania	laboratoryjne	36	
		3.3.1	Surowce wykorzystywane do produkcji komercyjnych bentonitów		
			wiertniczych	36	
		3.3.2	Komercyjne bentonity wiertnicze	46	
		3.3.3	Inne bentonity	58	
		3.3.4	Naturalne skały ilaste	64	
4.	Podsumowanie			104	
5.	Literatura				
	Podziękowania				

## 1. Wstęp

Skały ilaste stanowią ważną grupę skał osadowych. Wiercenie otworów w tych skałach często sprawia poważne problemy, a spowodowane jest to ich strukturą, uziarnieniem, czy składem mineralnym. Aby dobrze zrozumieć zachowanie skał ilastych w trakcie ich przewiercania, należy dokładnie poznać ich budowę wewnętrzną. Nawet niewielkie zmiany w składzie chemicznym minerałów ilastych tworzących skały ilaste wpływają bardzo mocno na ich właściwości fizyko-chemiczne.

W poradnikach Inżyniera Płuczkowego, rozdziały poświęcone skałom ilastym mają charakter bardziej teoretyczny, to znaczy, skupiają się na budowie najważniejszych minerałów ilastych, takich jak kaolinit, montmorylonit sodowy, illit, chloryt, czy attapulgit.. W przypadku montmorylonitu spotyka się szczegółowy opis jego zdolności do wymiany kationów (*Cation Exchanged Capacity*). Brakuje jednak odniesień do skał naturalnych pozyskiwanych w procesie wiercenia i ich rzeczywistych właściwości. W przypadku Polski brakuje przykładów skał ilastych występujących na obszarze Niżu Polskiego i Fliszu karpackiego, a te obszary bardzo się różnią geologicznie między sobą.

Pierwszym impulsem, który przyczynił się do napisania niniejszego przewodnika po wybranych skałach ilastych była euforia związana z występowaniem gazu łupkowego w Polsce i jednoczesnym pojawieniem się płuczek typu **High Performance Water Based Mud (HPWBM).** Płuczki tego typu miały być remedium na wszystkie problemy związane z przewiercaniem tego typu skał.

Drugim impulsem mającym wpływ na powstanie przewodnika jest powszechny zwyczaj używania słowa **il** jako <u>synonimu</u> dla iłów, iłowców, mułowców, margli, łupków, mimo że te skały mają różne właściwości fizyko-chemiczne.

Trzecim impulsem do napisania przewodnika jest panujące często w Polsce **przeświadczenie**, że duża koncentracja soli, dochodząca do nasycenia roztworu, spowoduje wysuszenie skały ilastej i rozsypanie się otworu. Jest to bardziej skomplikowany problem i sól raczej należy traktować jak inhibitor pęcznienia.

Przewodnik po właściwościach pęczniejących wybranych skałach ilastych i łupkowych został napisany z perspektywy praktyka zajmującego się płuczkami wiertniczymi, w tym płuczkami inhibitowanymi i ich wpływem na skały ilaste. Autor zdaje sobie sprawę, że niniejsza praca powinna być poszerzona o bardziej szczegółowe dane mineralogiczne, ale wykonanie tych badań jest niemożliwe w laboratorium płuczkowym. Być może w przyszłości uda się wykonać jednocześnie badania właściwości pęczniejących skał ilastych oraz określić ich skład mineralogiczny, co pozwoliłoby na lepsze zrozumienie zachowania się skał ilastych w cieczach roboczych i płuczkach wiertniczych.

## 2. Podstawy teoretyczne

## 2.1 Rodzaje skał

Punktem wyjścia do poznania budowy minerałów ilastych jest definicja skały, którą można zaczerpnąć z: "Przewodnik do Petrografii" pod red. A. Maneckiego i M. Muszyńskiego, Uczelniane Wyd. Naukowo – Dydaktyczne AGH, Kraków 2008, str. 15", a mianowicie:

"Skała jest naturalnym zespołem minerałów, rzadziej także amorficznych składników nieorganicznych (np. szkliwo wulkaniczne) i/lub organicznych, powstałych w wyniku działania określonych procesów geologicznych lub kosmologicznych, stanowiącym zwykle możliwy do wyodrębnienia składnik litosfery. Skała może być skonsolidowana lub nieskonsolidowana, monomineralna lub polimineralna. Do skał nie zalicza się gleb. (...)."

W geologii wyróżniamy generalnie trzy rodzaje skał. Podział ten ma związek z ich powstaniem, i tak:

#### 1) Skały magmowe

Jest to rodzaj skał powstających w wyniku zestalenia gorącego, płynnego materiału skalnego powstałego w głębi ziemi (magmy). Magma może wydostać się jako lawa na powierzchnię ziemi, w wyniku erupcji wulkanu, czy zastygnąć wewnątrz skorupy ziemskiej nie osiągając jej powierzchni. Najbardziej znaną skałą magmową jest bazalt.

#### 2) Metamorficzne (przeobrażone)

Skały metamorficzne powstały ze skał magmowych bądź osadowych w wyniku ich przeobrażenia pod wpływem wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia. Do skał metamorficznych zaliczamy między innymi fyllity i łupki fyllitowe, łupki krystaliczne, kwarcyty, marmury, gnejsy, i inne.

#### 3) Osadowe

Trzecim rodzajem skał są skały osadowe powstające w wyniku procesów wietrzenia fizycznego i/lub chemicznego, transportu, sedymentacji i konsolidacji (do skał osadowych nie zaliczamy gleby). Nie w każdym przypadku powstanie skały osadowej jest związane z wymienionymi wyżej procesami, niektóre procesy mogą być pominięte, np. transport, czy konsolidacja.

Skały osadowe dzielimy (za: "Przewodnika do Petrografii" pod red. A. Maneckiego i M. Muszyńskiego, Uczelniane Wyd. Naukowo – Dydaktyczne AGH, Kraków 2008, str. 153 – 420") na:

I. Skały klastyczne (okruchowe), które dzielimy na:

Piroklastyczne, zbudowane z ziaren o różnym rozmiarze powstałych w wyniku erupcji wulkanu,

- Autoklastyczne, zbudowane z okruchów powstałych w wyniku kruszenia starszej skały macierzystej pod wpływem działania wewnętrznych sił mechanicznych z pominięciem procesu transportu i sedymentacji,
- Kataklastyczne, powstałe ze skał metamorficznych w wyniku oddziaływania ciśnienia i ruchów tektonicznych,
- Epiklastyczne, zbudowane w przeważającej części z okruchów skalnych powstałych w wyniku erozji lub wietrzenia skały macierzystej, przetransportowania i wysedymentowania w innym miejscu niż skała macierzysta. Do skał epiklastycznych zaliczamy okruchy skały piroklastycznych, które powstały w wyniku wietrzenia lub erozji, a następnie zostały przetransportowane w nowe miejsce i tam zdeponowane.

Skały klastyczne dodatkowo dzielimy pod względem rozmiaru okruchów skalnych wchodzących w skład skały i tak przykładowo skały epiklastyczne dzielimy na następujące grupy:

- Gruboklastyczną o rozmiarze okruchów powyżej 2 mm, obejmującą gruz i brekcję oraz żwir i zlepienice,
- ii. Średnioklastyczną o rozmiarze okruchów od 2 mm do 0,0625 mm, obejmującą piaski i piaskowce,
- iii. Drobnoklastyczną o rozmiarze okruchów od 0,0625 mm do 0,002 mm, obejmującą pył,
  pyłowiec i łupek pyłowcowy oraz muł, mułowiec i łupek mułowcowy,
- iv. Drobnoklastyczną o rozmiarze okruchów poniżej 0,002 mm, obejmującą ił, iłowiec oraz łupek ilasty.

Różnica między gruzem, żwirem, piaskiem, pyłem, mułem i iłem polega na tym, że są to skały luźne, a brekcje, zlepieńce, piaskowce, pyłowce, łupki pyłowcowe, mułowce, łupki mułowcowe iłowce i łupki iłowcowe są skałami, które w procesie diagenezy uległy cementacji, czyli przemianie ze skały luźnej w skałę zwięzłą,

- II. Skały chemogeniczne i organogeniczne, powstające w wyniku procesów fizykochemicznych lub procesów biochemicznych, które obejmują między innymi takie skały jak:
  - i. Węglanowe obejmujące wapienie, dolomity oraz formy pośrednie,
  - ii. Krzemionkowe, których składnikami mineralnymi są opal, chalcedon i kwarc,
  - iii. Allitowe zbudowane z wodorotlenków glinu,
  - iv. Żelaziste obejmujące następujące odmiany skał:
    - Tlenkowe i wodorotlenkowe (np. goethyt, magnetyt, hematyt),
    - Węglanowe (syderyt),
    - Krzemianowe (np. szamozyt, glaukonit),
    - Siarczkowe (np. piryt),
    - Fosforanowe (np. wiwianit).
  - v. Fosforanowe (np. fosforyty, guano, wiwianity),

- vi. Ewaporatowe powstające na skutek wytrącania się soli z roztworów wodnych, do tych skał zaliczamy gipsy, anhydryty, sól kamienną, sól potasowo-magnezową i inne sole,
- Vii. Kaustobiolity (skały pochodzenia organicznego) obejmujące paliwa kopalne stałe (np. torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny i inne) oraz paliwa kopalne płynne (np. ropa naftowa, gaz ziemny).

#### III. Skały ilaste.

Skały ilaste są grupą skał osadowych zbudowanych w przeważającej części z minerałów ilastych. Podanie dokładnej definicji ilu nastręcza trudności, a najlepsze definicje skały ilastej podane są w: "*Przewodnik do Petrografii" pod red. A. Maneckiego i M. Muszyńskiego, Uczelniane Wyd. Naukowo – Dydaktyczne AGH, Kraków 2008, str. 247*"gdzie podano definicję zarówno geologiczną jak i petrograficzną:

"W ujęciu geologicznym skałę nazywamy ilastą, jeśli w jej składzie ziarnowym ponad połowę stanowi frakcja iłowa, czyli ziarna drobniejsze od 2 μm (...)."

"W znaczeniu petrograficznym skałę nazywa się ilastą, jeżeli zbudowana jest w ponad połowie z minerałów ilastych (...), a także jeżeli minerały ilaste występują w niej w bardziej znaczącej ilości niż inne składniki (...)."

Do podziału skał ilastych najczęściej stosuje się dwa kryteria:

- Kryterium mineralogiczne, w którym podstawą podziału skał ilastych jest jej skład mineralny i tu wyróżniamy skały: kaolinitowe, smektytowe, pałygoryskitowe i sepiolitowe, illitowe, wermikulitowe oraz polimineralne (zbudowane z dwóch lub kilku minerałów ilastych w zmiennych proporcjach),
- 2. Kryterium genetyczne związane z powstaniem danej skały. W tym kryterium wyróżniamy skały powstałe *in situ* obejmujące skały wietrzeniowe, diagenetyczne i neogeniczne oraz skały okruchowe, czyli iły iłowce, łupki ilaste, mułowce.

## 2.2 Mineraly ilaste

Minerały ilaste, są szeroko rozpowszechnione w skorupie ziemskiej, a rozmiar cząsteczek poniżej 0,002 mm (2 µm) i budowa wewnętrzna decyduje o ich właściwościach fizyko-chemicznych. Ze względu na możliwość podstawień atomów w podstawowej komórce, występują one w przyrodzie najczęściej w różnych proporcjach jako mieszanina poszczególnych minerałów ilastych. Natomiast bardzo rzadko spotyka się skały ilaste zbudowane tylko z jednego minerału.

## 2.3 Budowa minerałów ilastych

Poznanie ogólnej budowy minerałów ilastych jest niezbędne do zrozumienia ich właściwości fizyko-chemicznych. Minerały ilaste należą do krzemianów warstwowych i warstwowo – wstęgowych. Zbudowane są z dwóch warstw: z warstwy tetraedrycznej oraz warstwy oktaedrycznej. Warstwy te są płaskie i ułożone równolegle do siebie, tworząc pakiety. Taka budowa większości minerałów ilastych wpływa na ich charakterystyczne właściwości fizyko-chemiczne. Właściwości te zostaną omówione w pierwszej kolejności, co pozwoli łatwiej zrozumieć zachowanie poszczególnych grup minerałów ilastych przy omawianiu ich budowy.

#### 2.3.1 Charakterystyczne właściwości fizyko-chemiczne minerałów ilastych

Minerały ilaste odróżniają się od innych, nie ilastych minerałów następującymi właściwościami (cechami), mającymi wpływ na ich właściwości fizyko-chemiczne:

#### Podstawienie izomorficzne jonów

Podstawienie izomorficzne polega na zastąpieniu jednego jonu innym jonem na zasadzie kation za kation lub anion za anion.

Przykładowo, kation krzemu (Si<sup>4+</sup>) zastąpiony jest kationem glinu (Al<sup>3+</sup>) w warstwie tetraedrycznej. Powoduje to zmianę ładunku elektrycznego tetraedru, ale jego budowa przestrzenna nie ulega zmianie. Natomiast w warstwie oktaedrycznej pakietu, kation glinu (Al<sup>3+</sup>) przykładowo może być zastąpiony przez kation magnezu (Mg<sup>2+</sup>), czy żelaza (Fe<sup>3+</sup>). Ma to ogromy wpływ na właściwości fizyko-chemiczne poszczególnych minerałów ilastych.

#### > Właściwości jonowymienne minerałów ilastych. Pojemność sorpcyjna kationów

Jedną z najważniejszych cech minerałów ilastych jest ich zdolność adsorpcji oraz wymiany niektórych kationów. Noszą one nazwę kationów wymiennych. Kationy te występują w przestrzeniach międzypakietowych lub na obrzeżach pakietów (kationy obsadzające obrzeża noszą nazwę kationów zewnątrzpakietowych). Szybkość wymiany kationów w wodzie zależy od ładunku pakietu, stężenia kationu w roztworze, czy pH. Wymiana jonowa, generalnie jest procesem odwracalnym, z wyjątkiem kationów potasu (K<sup>+</sup>), czy cezu (Cs<sup>+</sup>), które w szczególnych przypadkach mogą być wiązane w sposób nieodwracalny.

Kationy wymienne można uszeregować według malejącej siły wymiennej. Należy mieć na uwadze, że dla poszczególnych minerałów ten szereg kationów może się różnić. Dla montmorylonitu przedstawia się on w następujący sposób:

 $Al^{3+}>Ba^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^{+}>Na^{+}>Li^{+}$ 

Oznacza to, że kation z lewej strony będzie wypierał z pozycji wymiennych, kationy po prawej stronie. W sytuacji gdzie stężenie kationu o mniejszej sile jonowej w roztworze będzie przewyższać stężenie kationu o większej sile wymiennej, nastąpi proces odwrotny i kation będący po prawej stronie zastąpi kation po jego lewej stronie. Przykładowo, w montmorylonicie obsadzonym przez wymienne kationy wapnia (Ca<sup>2+</sup>), mogą one być zastąpione przez kationy sodu (Na<sup>2+</sup>) przy odpowiednio wysokim stężeniu jonów sodu (Na) w roztworze.

Zdolność do sorpcji i wymiany kationów jest cechą charakterystyczną dla minerałów ilastych, którą możemy oznaczyć ilościowo i określamy ją jako kationową pojemność sorpcyjną.

Jest kilka metod oznaczania kationowej pojemności sorpcyjnej, natomiast w wiertnictwie wykorzystuje się do oznaczenia błękit metylenowy o stężeniu 0,01 M zgodnie z normą PN-EN ISO 10416:2010 "Przemysł naftowy i gazowniczy – Płyny wiertnicze – Badania laboratoryjne". Kationowa pojemność sorpcyjna podawana jest w milirównoważnikach (millieqivalents – meq) na 100 g komercyjnego bentonitu/urobku wiertniczego. W przypadku urobku wiertniczego, przed wykonaniem pomiaru, należy go zmielić i przesiać przez sito 75 µm (200 mesh). Do wykonania oznaczenia bierzemy frakcję mniejszą niż 75 µm. W przypadku komercyjnego bentonitu pomijamy etap związany z przesianiem próbki. W obu przypadkach, próbkę suszymy w temperaturze 105°C przez 2 godziny i oznaczamy kationową pojemność sorpcyjną (CEC).

W starszej literaturze można spotkać jednostkę mwal, gdzie mwal = meq.

## Pęcznienie i ściśliwość minerałów ilastych

Właściwości pęczniejące są charakterystyczne dla <u>niektórych</u> grup minerałów ilastych; są one związane ze wzrostem objętości próbki iłu pod wpływem zwilżenia jej wodą, a także niektórych cieczy organicznych np. glikoli. Jest to proces skomplikowany, na który największy wpływ mają kationy wymienne. Najsilniejszymi właściwościami pęczniejącymi charakteryzują się iły, gdzie kationem wymiennym jest sód (Na). Na fot. nr 1 pokazano właściwości pęczniejące iłów o zawartości ~ 70% montmorylonitu sodowego.



Fot. nr 1 Zachowanie pęczniejące montmorylonitu. Po prawej stronie próbka iłu w stanie suchym, po lewej próbka tej samej wielkości poddana działaniu wody.

Minerały ilaste można uszeregować według właściwości pęczniejących w kolejności od największych do najmniejszych następująco: montmorylonity (smektyty), pałygoryskit, wermikulit, kaolinit. Zastąpienie sodu (Na) innymi kationami wymiennymi, takimi jak: potas (K), wapń (Ca), magnez (Mg) obniża właściwości pęczniejące minerałów ilastych.

Elektrolity, czyli roztwory soli między innymi takie jak roztwór NaCl, czy KCl, ze wzrostem stężenia częściowo redukują właściwości pęczniejące iłów.

W iłach pęczniejących woda wypełnia przestrzenie między pakietami, natomiast w przypadku iłów niepęczniejących, woda ulega adsorpcji na powierzchniach zewnętrznych cząstek iłu, co powoduje nieznaczny wzrost objętości próbki.

Przeciwnym procesem do pęcznienia, którym ulegają iły jest ich ściśliwość. Proces zmniejszania objętości próbki pojawia się w momencie gdy przyłożone ciśnienie jest wyższe od ciśnienia pęcznienia. Przyłożenie niewielkiego ciśnienia powoduje w pierwszej kolejności usuwanie wody z przestrzeni porowych i międzyziarnowych, a usunięcie wody wewnątrzkrystalicznej wymaga znacznie większych ciśnień. Zjawisko to odgrywa dużą rolę w procesie diagenezy minerałów ilastych.

## Własności plastyczne iłów

Plastyczność jest to zdolność do zachowania odkształcenia po zakończeniu działania siły odkształcającej. Na właściwości plastyczne iłów wpływ ma ich blaszkowata budowa oraz obecność wody w ilości niezbędnej do uzyskania plastyczności przez ił. Na fot. nr 2 przedstawiono właściwości pęczniejące kaolinitu.



Fot. nr 2. Plastyczne zachowanie się kaolinitu.

Właściwości plastyczne iłów zależą od ich uziarnienia i składu mineralnego. Największą plastyczność wykazują montmorylonity, mniejszą od nich illit, a niską kaolinit. Znaczący wpływ na plastyczność iłów ma zawartość frakcji <u>poniżej</u> 2 µm. Ze wzrostem jej zawartości w próbce, rośnie plastyczność iłu, stąd na przykład kaolinit przy dużej koncentracji najdrobniejszej frakcji zwiększa swoje właściwości plastyczne. Jest to związane z powierzchnią właściwą danego iłu, gdzie rośnie ona wraz ze

zmniejszeniem uziarnienia. Wzrost zawartości frakcji powyżej 2 μm powoduje obniżenie właściwości plastycznych iłów. Dlatego też takie minerały jak talk, pirofyllit, czy miki o bardzo małym uziarnieniu mogą wykazywać pewne właściwości plastyczne. Na fot. nr 3a i 3b pokazano różnice w zachowaniu plastycznym różnych bentonitów o kationowej pojemności sorpcyjnej 101 meq/100 g dla Bentopolu i 114 meq/100 g dla Bentonitu naturalnego firmy Certech.



Fot. nr 3a Plastyczne zachowanie się Bentopolu



Fot. nr 3b Plastyczne zachowanie siębentonitu Certech naturalny.

Doświadczenie z właściwościami plastycznymi minerałów ilastych przeprowadzono na próbkach o tej samej masie i w tej samej objętości wody.

Zwiększenie ilości wody powoduje stopniowe zmniejszanie plastyczności i przejście iłu w stan płynny.

## 2.3.2 Struktura minerałów ilastych

Minerały ilaste, jak już wspomniano, posiadają budowę warstwową, w której najważniejszym elementem są pakiety. Aby zrozumieć właściwości fizyko-chemiczne iłów należy szczegółowo poznać budowę poszczególnych warstw tworzących pakiety. Każdy pakiet zbudowany jest z następujących warstw:

## Warstwa tetraedryczna

Podstawową komórką warstwy **tetraedrycznej** jest czworościan (*tetraedr*) krzemotlenowy – (SiO<sub>4</sub>)<sup>4</sup>. Na rys. 1a pokazano schematycznie czworościan, gdzie atom krzemu (Si) znajduje się w centrum tego czworościanu, a na narożach mamy atomy tlenu (O). Na rys. 1b pokazano wzór strukturalny anionu krzemotlenowego tworzącego *tetraedr*.



Rys. 1a. Tetraedr krzemotlenowy.

.Rys. 1b. Wzór strukturalny anionu krzemotlenowego.

*Tetraedry* (czworościany) łączą się ze sobą narożnymi atomami tlenu podstawy czworościanu, tworząc w ten sposób warstwę tetraedryczną (patrząc od góry). Czwarty, szczytowy tlen pozostaje wolny. Na rys. 2a i 2b. przedstawiono schematycznie fragment budowy warstwy tetraedrycznej.,



Rys. 2a.Warstwa tetraedrycznej – widok z góry.

Rys. 2b Widok pod kątem z góry.

Jon krzemu (Si<sup>4+</sup>) w warstwie tetraedrycznej jest często zastępowany na zasadzie substytucji (podstawienia) heterowalentnej przez jon glinu (Al<sup>3+</sup>), rzadziej przez jon żelaza (Fe<sup>3+</sup>). Na rys. 3 przedstawiono wzór strukturalny *tetraedru* glinowotlenowego.



Rys. 3. Wzór strukturalny tetraedru glinowotlenowego.

Zastąpienie atomu krzemu (Si), który jest na +4 stopniu utlenienia, atomem glinu (Al), który jest na +3 stopniu utlenienia, powoduje, że w strukturze pakietu pojawi się deficyt ładunku dodatniego. Wynika to z faktu, że jeden z atomów tlenu nie tworzy wiązania glin – tlen (na rys. nr 3 ten atom tlenu zaznaczony jest z parą elektronów). Deficyt ładunku kompensowany jest przede wszystkim przez wymienne kationy: sodu (Na<sup>+</sup>), potasu (K<sup>+</sup>), wapnia (Ca<sup>2+</sup>), magnezu (Mg<sup>2+</sup>).

#### Warstwa oktaedryczna

Druga warstwa, która występuje w budowie minerałów ilastych, jest to warstwa metalo – tlenowo – wodorotlenowa. Podstawowa komórka posiada kształt ośmiościanu, w centrum którego jest jon metalu, przede wszystkim jon glinu lub magnezu , ale także żelaza (Fe<sup>3+</sup>) lub (Fe<sup>2+</sup>), rzadziej jony innych metali. Warstwa ta nosi nazwę warstwy *oktaedrycznej*. W związku z faktem, że w tej warstwie najczęściej atomami centralnymi są atomy glinu lub magnezu , to dalsze omawianie budowy będzie ograniczone tylko struktur zawierających te atomy.

Na rys. 4a i 4b przedstawiono *oktaedr* (ośmiościan), których atomem centralnym jest glin lub magnez . Jak widać na rysunkach 4a i 4b, jedna ze ścian bocznych stanowi dolną ścianę warstwy oktaedrycznej, a druga ściana boczna równoległa do dolnej stanowi górną ścianę. Na Rys. 4b przedstawiono oktaedr z czterokrotną osią symetrii, która przechodzi przez centralny atom metalu oraz szczytowe atomy tlenu (O) lub grupy hydroksylowe (OH<sup>-</sup>) i jest nachylona ukośnie w stosunku do powierzchni warstwy oktaedrycznej.





Rys. 4a. Budowa oktaedru z centralnymRys. 4b. Oktaedr z centralnym atomem magnezu (Mg)<br/>i zaznaczoną czterokrotną osią symetrii.(brązowe kulki oznaczają miejsca obsadzone przez atomy tlenu (O) lub grupę hydroksylową (OH)).

Glin w swoich związkach występuje na +3 stopniu utlenienia, magnez natomiast na +2 stopniu utlenienia, co ma wpływ na obsadzenie warstwy oktaedrycznej, a mianowicie, jeżeli w tej warstwie występują trójwartościowe atomy glinu , to zajmują one dwa miejsca na trzy możliwe w jednostce strukturalnej, trzecie miejsce pozostaje nieobsadzone. W tym przypadku warstwa ta nosi nazwę warstwy *dioktaedrycznej*, warstwa ta często bywa nazywaną warstwą gibbsytową ze względu na występującą tego typu warstwę w gibbsycie. Na rys. 5 przedstawiono rzut z góry na warstwę dioktaedryczną wraz z zaznaczonymi atomami glinu obsadzającymi dwa z trzech oktaedrów w tej warstwie.

W warstwie tej mogą występować podstawienia izomorficzne jonów glinu , na jony żelaza (Fe<sup>3+</sup>, czy Fe<sup>2+</sup>), chromu (Cr<sup>3+</sup>), magnezu (Mg<sup>2+</sup>) i inne. Jeżeli podstawienie glinu o stopniu utlenienia +3 następuje jonem o tym samym stopniu utlenienia, to warstwa dioktaedryczna nie zmienia swojego ładunku. W przypadku podstawienia jonami o stopniu utlenienia +2 w warstwie dioktaedrycznej pojawia się deficyt ładunku (ładunek ujemny), który jest kompensowany przez kationy wymienne.



Rys. 5. Warstwa dioktaedryczna.

W przypadku gdy w warstwie oktaedrycznej, atomami centralnymi są dwuwartościowe atomy magnezu , to wypełniają one trzy ośmiościany w jednostce strukturalnej, wtedy taką warstwę nazywa się *trioktaedryczną*. Struktura trioktaedryczna nosi często nazwę warstwy brucytowej ze względu na występującą tego typu warstwę w brucycie. Rys. 6. przedstawia rzut z góry na warstwę trioktaedryczną z atomami magnezu obsadzającymi wszystkie oktaedry w tej warstwie.



Rys. 6. Warstwa trioktaedryczna.

W warstwie tej, mogą występować podstawienia izomorficzne jonu magnezu na jony przede wszystkim glinu, żelaza (Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>), niklu (Ni<sup>2+</sup>), czy cynku (Zn<sup>2+</sup>). Jeżeli podstawienie magnezu o stopniu utlenienia +2 następuje jonem o tym samym stopniu utlenienia, to warstwa trioktaedryczną nie zmienia swojego ładunku. W przypadku podstawienia jonami o stopniu utlenienia +3 w warstwie trioktaedrycznej pojawia się nadmiar ładunku (jest to ładunek dodatni), który jest kompensowany przez deficyt ładunku w warstwie tetraedrycznej.

W związku z tym, że w warstwie dioktaedrycznej, atomem centralnym jest glin, a w warstwie trioktaedrycznej jest atom magnezu, ma to wpływ na właściwości minerału ilastego.

Podstawienia izomorficzne powodują, że skład poszczególnych rodzajów minerałów ilastych jest zmienny w szerokim zakresie. Szczegółowo jest to omówione w opracowaniu: *Stoch L.: "Minerały ilaste", Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1974.* Znając budowę podstawowych komórek warstwy tetraedrycznej i oktaedrycznej można przejść do budowy i właściwości poszczególnych grup minerałów ilastych.

#### 2.3.3 Budowa pakietów

Jak już wcześniej wspomniano, minerały ilaste mają budowę pakietową. Pakiety mogą tworzyć struktury warstwowe lub warstwowo – wstęgowe. Minerały ilaste o budowie warstwowo – wstęgowej stanowią nieliczną grupę w przeciwieństwie do minerałów warstwowych.

Ze względu na dużą ilość możliwych podstawień izomorficznych, zarówno w warstwie tetraedrycznej jak i oktaedrycznej, istnieje dużo odmian minerałów ilastych w ramach jednego rodzaju pakietu. W związku z powyższym zostaną omówione tylko najważniejsze minerały ilaste, które reprezentują poszczególne typy pakietów.

Minerały ilaste warstwowe możemy podzielić na:

#### Pakiet 1:1

Do grupy minerałów ilastych o budowie pakietu 1:1 zaliczamy między innymi kaolinit i haloizyt. Pakiet zbudowany jest dwóch warstw: z jednej warstwy tetraedrycznej i jednej oktaedrycznej. Atomami wspólnymi dla tych dwóch warstw jest tlen (O), na rys. nr 7a, 7b i 7c, zaznaczono go jako brązowe kule. W przypadku warstwy oktaedrycznej, pozostałe naroża (nie łączące się z warstwą tetraedryczną) obsadzone są grupami hydroksylowymi (OH<sup>-</sup>), które na wymienionych wyżej rysunkach zaznaczone są jako niebieskie sześciany.



Rys. 7a. Budowa pakietu 1:1, widok z boku.



*Rys.* 7b. Budowa pakietu 1:1, widok z boku, pochylony.



Rys. 7c. Budowa pakiet 1:1, widok z góry od strony warstwy oktaedrycznej

Kaolinit posiada strukturę uporządkowaną i między warstwą tetraedryczną a warstwą oktaedryczną tworzą się wiązania wodorowe, na tyle silne, że praktycznie uniemożliwiają wnikanie wody między pakiety. Kationy wymienne wysycają tylko i wyłącznie zerwane wiązania wzdłuż krawędzi cząstek kaolinitu. Pakiety w kaolinicie mają ładunek elektryczny praktycznie równy zero. Na rys. 8 przedstawiono schematycznie budowę kaolinitu.



Rys. 8. Budowa pakietowa kaolinitu z uwzględnieniem wiązań wodorowych.

W związku z powyższym, kaolinit charakteryzuje się niską kationową pojemnością sorpcyjną w granicach 1 - 15 meq/100 g kaolinitu.

W przeciwieństwie do kaolinitu, haloizyt posiada dodatkowo cząsteczkę wody, która tworzy warstwę monomolekularną między pakietami. Struktura haloizytu jest nieuporządkowana, a pakiety kaolinitowe rozmieszczone są bezładnie. Haloizyt tworzy cienkie płytki, które mogą być zwinięte w rurki. Minerał ten występuje w przyrodzie rzadziej niż kaolinit. Zarówno kaolinit jak i haloizyt wykazują niewielkie właściwości pęczniejące. Kationowa pojemność sorpcji haloizytu wynosi 5 – 15 meq/100 g.

#### Pakiet 2:1

W przeciwieństwie do minerałów ilastych o budowie pakietowej 1:1, pakiet 2:1 zbudowany jest z trzech warstw. Górną warstwę pakietu tworzy pierwsza warstwa tetraedryczna, środek stanowi warstwa oktaedryczna, a trzecią, dolną warstwą jest druga warstwa tetraedryczna. Warstwy tetraedryczne, górna i dolna, połączone są wierzchołkami czworościanów z warstwą oktaedryczną atomami tlenu. Naroża oktaedrów, które nie łączą się z tetraedrami obsadzone są najczęściej grupami hydroksylowymi. Na rys 9 przedstawiono schematycznie budowę pakietu 2:1.



Rys. 9. Pakiet 2:1, widok z boku. Kolorem niebieskim zaznaczono warstwę oktaedryczną.

Minerały ilaste o budowie 2 : 1 stanowią największą grupę wśród wszystkich iłów, a o ich właściwościach decydują podstawienia izomorficzne, zarówno w warstwie tetraedrycznej jak i oktaedrycznej. Podstawienia te powodują, że pakiety mogą być obdarzone ładunkiem elektrycznym. Wielkość występującego ładunku decyduje o właściwościach poszczególnych grup minerałów ilastych. Podział na poszczególne grupy podano za: *Stoch L.: "Minerały ilaste", Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1974, str. 42, Tabela 8* i przedstawia się on w następujący sposób:

#### 1. Ładunek pakietu: ~0. Grupa talku i pirofyllitu

Do grupy minerałów ilastych warstwowych, o najprostszej budowie pakietu 2:1 i ładunku ~ 0 należy talk o wzorze  $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$  oraz pirofyllit o wzorze  $Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4$ . W warstwie tetraedrycznej zarówno talku, jak i pirofyllitu, atomami centralnymi są atomy krzemu. W warstwie oktaedrycznej atomem centralnym może być magnez (Mg) lub glin (Al). Dlatego talk posiada warstwę oktaedryczną

o strukturze trioktaedrycznej, a pirofyllit posiada warstwę oktaedryczną o strukturze dioktaedrycznej. Zarówno talk jak i pirofyllit charakteryzują się strukturami bardzo stabilnymi i należą do minerałów niepęczniejących.

#### 2. Ładunek pakietu ~ 0,5 – 1,2. Grupa smektytów (montmorylonitów)

Do grupy minerałów ilastych o budowie pakietu 2:1 obdarzonej ładunkiem ~ 0,5 - 1,2 należą smektyty (montmorylonit, beidelit (struktura dioktaedryczna), saponit (struktura trioktaedryczna)). Grupa ta stanowi jedną z najważniejszych i najbardziej rozpowszechnionych grup minerałów ilastych, posiada także najsilniejsze właściwości pęczniejące i najwyższą kationową pojemnością sorpcyjną w granicach 70 - 120 meq/100 g. Najbardziej znanym minerałem tej grupy jest montmorylonit; często tę grupę nazwa się także montmorylonitami.

W przypadku minerału o nazwie montmorylonit, podstawienia występują w warstwie oktaedrycznej, która ma strukturę dioktaedryczną. Kation glinu zastępowany jest izomorficznie przez kation magnezu i w związku z tym, w strukturze pakietu pojawia się teoretycznie niewielki ładunek ujemny  $\sim 0,67$ . Teoretyczny wzór montmorylonitu jest następujący:

#### $(Al_{3,33}Mg_{0,67})[Si_8O_{20}](OH)_4$

Na rys. 10 przedstawiono, idealną strukturę dioktaedryczną dla montmorylonitu, w której mniej więcej jeden na sześć atomów glinu (Al) zastąpiony jest atomem magnezu (Mg).



Rys. 10. Widok na idealną strukturę dioktaedryczną montmorylonitu.

W rzeczywistości ładunek pakietu montmorylonitu odbiega od wartości teoretycznej i mieści się w granicach 0,5 – 1,2, przeciętnie 0,96 (*Stoch L.: "Minerały ilaste", Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1974, str. 267*). Ładunek ten umieszczony jest wewnątrz pakietu, w warstwie oktaedrycznej. Schematycznie rozłożenie ładunku w pakiecie przedstawiono na rys. 11a. Warstwa tetraedryczna (kolor szary) spełnia rolę ekranu, przez co gęstość ładunku na powierzchni pakietu jest mała.



Rys. 11a. Schematyczny widok na strukturę pojedynczego pakietu montmorylonitu z zaznaczoną gęstością ładunku elektrycznego (czerwone kreski) w warstwie oktaedrycznej i na górnych powierzchniach pakietu.

Ładunek ten kompensowany jest przez kationy w przestrzeni międzypakietowej, takie jak sód, potas, wapń, wodór itp.. Na rys. 11b przedstawiono schematycznie budowę montmorylonitów (smektytów) z uwzględnieniem rozkładu gęstości ładunku elektrycznego, a. między pakietami umieszczono kation metalu o ładunku +1 lub +2.



*Rys. 11b. Widok na strukturę montmorylonitu (smektytu). Między pakietami umieszczony jest kation o ładunku +1 lub +2.* 

W związku z faktem, że gęstość ładunku na powierzchni warstwy tetraedrycznej jest mała, oddziaływanie między ładunkiem pakietu a kationami jest słabe, co powoduje, że w wodzie kationy te

mogą być bardzo łatwo wymieniane na inne. Kationy będące w przestrzeni międzypakietowej mają wpływ na odległości między pakietami. W montmorylonitach nasyconych jonami magnezu, wapnia, wodoru odstęp między pakietami jest równy dwóm warstwom monomolekularnym wody, a w przypadku montmorylonitów nasyconych jonami baru (Ba<sup>2+</sup>), litu (Li<sup>+</sup>), sodu, czy potasu odległość między pakietami jest równa jednej warstwie monomolekularnej wody.

Na rys. nr 12 przedstawiono strukturę montmorylonitu sodowego. Między pakietami jest kation sodu oraz cząsteczki wody tworzące pojedynczą warstwę monomolekularną wody.



Rys. 12. Widok z boku na strukturę montmorylonitu sodowego.

Montmorylonity nie wykazują właściwości pęczniejących do momentu, aż nie powstanie między pakietami pojedyncza warstwa wody. W środowisku wodnym między pakietami liczba warstw wody się zwiększa. Zjawisko to jest szczególnie widoczne w montmorylonicie sodowym, gdzie odległość między pakietami wzrasta na tyle, że cząstka montmorylonitu rozpada się na pojedyncze pakiety. Zjawisko to pokazano na fot. nr 1 oraz nr 4 (poniżej). Zachowanie to obserwuje się w trakcie wykonywania testu pęcznienia iłu, gdzie po umieszczeniu próbki o bardzo dużej zawartości montmorylonitu sodowego ił pęcznieje w czasie całego testu.



Fot. 4. Porównanie próbki bentonitu komercyjnego o dużej zawartości montmorylonitu sodowego przed dodaniem wody (po prawej) i po  $\sim 24$  h godzinach moczenia w wodzie (po lewej).

W przypadku gdy kationem w przestrzeni międzypakietowej jest potas, wtedy następuje stabilizacja struktury, co wynika z faktu, że potas występuje w postaci niezhydratyzowanej, a odstęp między pakietami nie przekracza więcej niż jednej warstwy monomolekularnej wody. Zachowanie to jest odwrotne do zachowania sodu, wapnia, magnezu, czy innych kationów występujących w przestrzeniach międzypakietowych.

Beidelit, tak jak montmorylonit należy do smektytów dioktaedrycznych, a różni się tym, że podstawienia występują w warstwie tetraedrycznej (atom centralny krzemu zastąpiony jest atomem glinu. Ponieważ ładunek mieści się w warstwie tetraedrycznej, oddziaływanie z kationami międzypakietowymi jest silniejsze. To powoduje, że beidelit trudniej pęcznieje w wodzie, niż montmorylonit.

Przykładem smektytu trioktaedrycznego jest saponit, w którym warstwa oktaedryczna obsadzona jest atomami magnezu, które mogą być zastąpione glinem, a w warstwie tetraedrycznej atomy krzemu mogą być zastąpione przez glin.

## 3. Ładunek ~ 1,2 – 1,8. Grupa wermikulitu

Do tej grupy zaliczamy wermikulit - zarówno trioktaedryczny jak i dioktaedryczny. Nazwa wywodzi się od ciekawej właściwości niektórych wermikulitów, gdzie szybkie podgrzanie próbki powoduje jej eksfoliację i przekształcenie w agregaty przypominające robaczki (łacińska nazwa – *vermiculis*). Właściwości wermikulitów zmieniają się wraz ze wzrostem wartości ładunku: im niższy ładunek wermikulitu, tym bardziej swoimi właściwościami przypomina montmorylonit, natomiast im wyższy ładunek, tym bardziej przypomina właściwościami illit. W odróżnieniu od montmorylonitów, w wermikulicie między pakietami, kationy wymienne i woda umieszczone są w regularny sposób. Jak inne minerały o budowie pakietowej, wermikulity dzielimy na:

- <u>Trioktaedryczne, w których przestrzenie międzypakietowe obsadzone są przede wszystkim</u> przez kationy magnezu i wapnia,
- <u>Dioktaedryczne, w których przestrzenie międzypakietowe obsadzane są przede wszystkim</u> przez kationy glinu.

Wermikulity w przestrzeniach międzypakietowych zawierają bardzo mało potasu, co je odróżnia od mik. Zastąpienie wyżej wymienionych kationów w przestrzeni pakietowej w wermikulitach dioktaedrycznych i trioktaedrycznych przez jon potasu powoduje przekształcenie stopniowo struktury wermikulitu w strukturę miki.

Wermikulit wykazuje dużą kationową pojemność sorpcji w granicach 100 - 150 meq/100 g, ale w odróżnieniu od montmorylonitu, ma mniejszą skłonność do pęcznienia.

#### 4. Ładunek $(1,8) \leq 2$ . Grupa mik (illit)

Miki, do których zaliczamy illit tworzą dużą grupę minerałów ilastych, co wynika ze sporej ilości podstawień izomorficznych. Illit charakteryzuje się strukturą stabilną, niepęczniejącą. Należy on do najbardziej rozpowszechnionych minerałów ilastych w skorupie ziemskiej. W odróżnieniu od miki o ładunku ~ 2, illit zawiera mniej atomów potasu, a więcej cząsteczek wody (H<sub>2</sub>O). Różni się także od muskowitu inną zawartością krzemionki (SiO<sub>2</sub>), kationów o wartościowości +3 (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) i magnezu. W środowisku zasobnym w potas, w procesie diagenezy następuje przekształcenie innych minerałów ilastych w illit, który jest formą pośrednią w szeregu przekształceń:

smektyt  $\rightarrow$  iły o pakietach mieszanych  $\rightarrow$  <u>illit</u>  $\rightarrow$  mika

Kationowa pojemność sorpcyjna w illicie mieści się w granicach 10 - 40 meq/100 g.

#### 5. Ładunek ~ 2 i ~ 4. Grupa mik i mik kruchych

Do tej grupy zaliczamy krzemiany warstwowe o budowie pakietu 2:1 i o ujemnym ładunku ~ 2 (miki) oraz ~ 4 (miki kruche). Wynika to z faktu, że jony krzemu w warstwie tetraedrycznej zastąpione są atomami glinu lub żelaza (Fe<sup>3+</sup>). Deficyt ładunku kompensowany jest przez kationy międzypakietowe. W mikach najczęściej kationami wymiennymi jest potas lub sód, a w mikach kruchych tym kationem najczęściej jest wapń. <u>Obie grupy minerałów charakteryzują się trwałymi strukturami, nie posiadają właściwości pęczniejących</u>. Cechą charakterystyczną mik jest ich łupliwość jednokierunkowa, a odłupane fragmenty mają postać cienkich blaszek (łusek). Najbardziej znanym minerałem z grupy mik jest muskowit i różni się on od illitu tym, że zawiera więcej kationów potasu, a mniej cząsteczek wody. Na poniższym rysunku pokazano budowę muskowitu (rys. 13).



Rys. 13. Widok z boku na strukturę muskowitu. Kolorem niebieskim zaznaczono warstwę oktaedryczną.

## Pakiet 2:1:1

Do minerałów ilastych o budowie pakietu 2:1:1 należą chloryty, przede wszystkim trioktaedryczne (bardzo rzadko spotyka się chloryty dioktaedryczne). W odróżnieniu od minerałów ilastych o budowie pakietu 2:1, chloryt zawiera dodatkową pojedynczą warstwę oktaedryczną. Na rys. 14a przedstawiono schematycznie budowę chlorytu. Ta dodatkowa warstwa ma strukturę trioktaedryczną, czyli jonami centralnymi tej warstwy są jony magnezu i jest to struktura brucytu.

Podstawienia izomorficzne występują zarówno w trójwarstwowym pakiecie, jak i warstwie brucytowej, co powoduje, że ładunki elektryczne występujące w poszczególnych warstwach kompensują się wzajemnie. Wynika to z faktu, że pakiet trójwarstwowy obdarzony jest ładunkiem ujemnym, a warstwa brucytowa obdarzona jest ładunkiem dodatnim. W chlorytach warstwa brucytowa spełnia podobną rolę jak kationy wymienne w innych minerałach ilastych.

Dodatkowa warstwa oktaedryczną (brucytowa) połączona jest wiązaniami wodorowymi z atomami tlenu warstwy tetraedrycznej pakietu trójwarstwowego, rys. 14b.

Ma to wpływ na wysoką stabilność i trwałość tej grupy minerałów ilastych. Kationowa pojemność sorpcyjna w chlorycie zawiera się w granicach 3 - 40 meq/100 g.



Rys. 14a. Widok z boku na strukturę chlorytu. Kolorem niebieskim zaznaczono warstwy oktaedryczne.



Rys. 14b. Chloryt, wiązania wodorowe między warstwą oktaedryczną (brucytową), a warstwami tetraedrycznymi.

#### Budowa mieszano-pakietowa

W warunkach naturalnych bardzo rzadko występuje długotrwała niezmienność warunków fizyko – chemicznych, które pozwalają na powstanie minerałów jednego typu. Najczęściej mamy do czynienia z warunkami, w których tworzą się minerały ilaste o pakietach mieszanych, a do najbardziej pospolitych należą minerały o pakietach smektyt/illit. Właściwości, zwłaszcza pęczniejące tego typu minerałów zależą od zawartości poszczególnych składników w próbce.

## Budowa warstwowo - wstęgowa

Minerały ilaste o strukturze warstwowo – wstęgowej są uwodnionymi krzemianami magnezu. W przeciwieństwie do wyżej omówionych minerałów ilastych, tworzą kryształy w kształcie igieł. Cechą charakterystyczną tych minerałów jest to, że warstwy krzemotlenowe ([SiO<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>) zwrócone są wierzchołkami w kierunku ośmiościanów koordynacyjnych tworząc wstęgę. Poszczególne wstęgi łączą się narożnymi atomami tlenu warstwy tetraedrycznej. Przybliżony wygląd struktury wstęgi pokazano na Rys. nr 15 (na podstawie: *Stoch L.: "Minerały ilaste", Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1974, str. 18, rys. 7a*).



Rys. nr 15. Przybliżony widok struktury Pałygorskitu / Attapulgitu, kolorem szarym zaznaczono warstwy tetraedryczne [SiO<sub>4</sub>]<sup>4</sup>, kolorem niebieskim zaznaczono warstwę magnezowo-tlenowo-wodorotlenową.

Pomiędzy poszczególnymi wstęgami występuje pusta przestrzeń, która może być wypełniona wodą. To powoduje, że minerały te wykazują własności charakterystyczne dla sita molekularnego, w przeciwieństwie do minerałów warstwowych.

Do tej grupy minerałów zaliczamy pałygorskit / attapulgit (nazwa pałygorskit i attapulgit dotyczy tego samego minerału i obie nazwy są równoważne) oraz Sepiolit. Sepiolit posiada taką samą budowę jak pokazano na rys. 15, a różni się od pałygorskitu / attapulgitu tym, że posiada większą komórkę elementarną. Zdolność sorpcji kationów dla pałygorskitu / attapulgitu mieści się w granicach 18 – 30 meq/100 g. Pałygorskit / Attapulgit podobnie jak montmorylonit tworzy zawiesinę tiksotropową zarówno w wodzie jak i roztworach solanek (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>) i tym się odróżnia od montmorylonitu. Ze względu na kształt cząsteczek przypominający igły, nie tworzy typowego osadu filtracyjnego, przez co trudno jest obniżyć filtrację płuczki wiertniczej. Na Rys. nr 16 pokazano budowę pojedynczej komórki pałygorskitu / attapulgitu (rysunek wykonano na podstawie: *Stoch L.: "Minerały ilaste", Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1974, str. 332, Rys. 127a, wg Bradleya(1940)*).



Rys. 16. Przybliżony widok struktury podstawowej komórki Pałygorskitu / Attapulgitu.

## 2.4 Inne kryteria podziału skał ilastych

Skały ilaste także możemy podzielić ze względu na:

#### 1. Skład mineralogiczny:

#### – Skały kaolinitowe

Do tej grupy zaliczamy skały, których głównym składnikiem są kaoliny oraz tonsteiny (dawna nazwa łupki ogniotrwałe).

#### Skały smektytowe

Do tej grupy zaliczamy skały, których głównym składnikiem są smektyty, między innymi: montmorylonit sodowy i wapniowy i inne, beidellit, nontronit, saponit.

#### – Skały illitowe

Do tej grupy zaliczamy skały zasobne w illit powstający najczęściej w procesie diagenezy lub w warunkach hydrotermalnych.

## - Skały wermikulitowe

Skały te powstają w wyniku procesów wietrzeniowych i/lub hydrotermalnych w wyniku procesu wermikulityzacji mik (biotyt, flogopit), chlorytu oraz piroksenów.

## Skały pałygorskitowe i sepiolitowe

Skały zasobne w pałygorskit / attapulgit i/lub sepiolit. Oba minerały rzadko występują w przyrodzie, co jest związane z rzadko występującymi warunkami środowiskowymi, w których mogą powstać.

#### 2. Stopień zwięzłości:

#### – Osad ilasty

Ił

Świeże (młode) utwory ilaste, charakteryzujące się bardzo niską zwięzłością, plastyczne i o bardzo dużej porowatości w granicach 90 – 70%, a także dużej zawartości wolnej wody.

Zestarzałe iły charakteryzujące się wyższą zwięzłością niż w przypadku młodych utworów ilastych, a która to zwięzłość wzrasta wraz z wiekiem skały i / lub głębokością pogrzebania. Porowatość wraz z wiekiem skały i / lub głębokością pogrzebania ulega dalszemu zmniejszeniu z 80 do  $\sim 25\%$ .

#### – Łupek ilasty

Skały ilaste charakteryzujące się dużą zwięzłością. Skały zdiagenezowane, o porowatości od 30% do 3%.

#### – Łupek

Skały ilaste, silnie zdiagenezowane, a nawet zmetamorfizowane. Porowatość skał mieści się w granicach do 3%.

## 3. Środowisko powstawania:

#### – Skały rezydualne

Skały ilaste powstałe "in situ" (w miejscu), najczęściej w wyniku procesu wietrzenia skały macierzystej bez udziału fazy transportu. Skały zawierają fragmenty skały macierzystej odpornej na wietrzenie.

## Skały ilaste pochodzenia jeziornego

Skały ilaste pochodzenia jeziornego tworzą się w warunkach wód stojących przy stałym dopływie materiału skałotwórczego z lądu. Skład mineralny osadów zależy w znacznej mierze od klimatu. Skały ilaste tego typu zawierają materię organiczną.

#### Skały ilaste pochodzenia rzecznego

Skały ilaste pochodzenia rzecznego powstają najczęściej w wodach wolno płynących (najczęściej dolny bieg rzeki lub obszar delty) lub okresowo stojących (tereny zalewowe rzek). Skład mineralogiczny osadów w znacznej mierze zależy od klimatu.

## Skały ilaste pochodzenia morskiego

Skały ilaste pochodzenia morskiego stanowią największą grupę wśród skał ilastych. W pierwszej kolejność osiadają fragmenty gruboziarniste, a najdrobniejsze sedymentują jako ostatnie.

## 2.5 Diageneza

Skały ilaste należą do skał osadowych, stąd w praktyce wiertniczej rzadko się zdarza wiercić otwór w czystej mineralogicznie skale ilastej. Skały te zawierają różne domieszki innych minerałów, takich jak kwarc, węglany, minerały solne (gips, anhydryt, halit) oraz inne minerały i skały w zmiennych stosunkach. Częściej w naturze spotyka się struktury iłów o pakietach mieszanych, niż jednorodnych. Ogromny wpływ na właściwości fizyko – chemiczne minerałów i skał ilastych ma *diageneza*.

#### Diageneza jest procesem przekształcenia osadu luźnego w osad zwięzły

Diageneza rozpoczyna się w momencie powstania osadu i jest długotrwała. Wpływ na nią ma środowisko sedymentacji osadu, warunki klimatyczne w jakich zachodziła sedymentacja, możliwość odprowadzania produktów hydrolizy lub doprowadzania jonów, głębokość pogrzebania osadów. Wraz z pojawieniem się nadkładu oraz wzrostem jego miąższości nad warstwą osadową rozpoczyna się jednoczesny proces kompakcji i cementacji, wyciskania wody z przestrzeni porowych i międzypakietowych. Następuje jednocześnie redukcja przestrzeni porowych oraz przemiana składu mineralnego. Ze wzrostem głębokości pogrzebania osadów ilastych następuje zmiana ułożenia blaszek na płaski, zmienia się stopniowo litologia z osadu ilastego poprzez iły, iłowce do łupka, przy jednoczesnej redukcji porowatości skał z poziomu 90 – 70% do 4 – 3%. Na Rys. nr 17 przedstawiono schematycznie proces diagenezy dla smektytu



Rys. 17. Schemat procesu diagenezy smektytu (montmorylonitu). Schemat za: Pod red. Maneckiego A. i Muszyńskiego M.: "Przewodnik do petrografii", Uczelniane Wyd. Naukowo – Dydaktyczne AGH, Kraków 2008.

W procesie diagenezy największy wpływ na zachowanie się minerałów ilastych ma kompakcja i cementacja, które to procesy występują praktycznie jednocześnie. Kompakcja polega na stopniowej redukcji porowatości skały. Na początku proces ten przebiega szybko. Ze wzrostem ciśnienia wywieranego przez nadkład następuje redukcja porowatości, szybkość redukcji stopniowo maleje i w końcowym etapie związana jest tylko z przemianą składu mineralnego skały. Zmniejszanie porowatości jest procesem nieodwracalnym, to znaczy, że po ustąpieniu nacisku, na przykład na skutek wypiętrzenia skały, porowatość zostaje na stałym poziomie. Równolegle ze zjawiskiem kompakcji następuje wyciskanie wody. W pierwszej kolejności, w momencie rozpoczęcia kompakcji, kiedy osady iłu są młode, wyciskana jest wolna woda. Wtedy też następuje największe zmniejszenie objętości osadu ilastego. Wraz z dalszym pogrzebaniem osadu następuje wyciskanie wody międzypakietowej oraz zaadsorbowanej, a prędkość wyciskania wody maleje.

Ważnym procesem w diagenezie minerałów ilastych jest cementacja, czyli wytworzenie cementu, który spaja skałę. W wyniku tego procesu skały luźne przekształcane są w skały zwięzłe. Proces ten rozpoczyna się w momencie sedymentacji osadu, a nasila się w procesie diagenezy. W zależności od warunków fizyko-chemicznych, cement może być jednoskładnikowy lub wieloskładnikowy. Cement mogą tworzyć minerały z grupy węglanów (np. kalcyt, dolomit), siarczanów (np. gips, anhydryt), krzemionki (np. kwarc), czy chlorków (np. halit).

Proces diagenezy minerałów ilastych można przedstawić schematycznie w następujący sposób:



Jest to proces, który biegnie w jednym kierunku, to znaczy, że po zakończeniu procesu diagenezy, nie nastąpi przekształcenie łupka w iłowiec, iłowca w ił, a iłu w luźny osad ilasty.

Przekształcenie w drugą stroną może nastąpić tylko przez proces i/lub wietrzenia.

Duży wpływ na diagenezę mają także ruchy górotwórcze, które mogą warstwę iłu z tego samego okresu geologicznego wypiętrzyć lub pogrzebać, a tym samym próbka skały ilastej z tego samego wieku (piętra) może mieć różne właściwości fizyko-chemiczne. Inaczej mówiąc, na danym obszarze wiercenia są rejony, w których ta sama skała ilasta może zalegać płytko lub głęboko, a jej miąższość może wynosić kilka, kilkanaście, kilkadziesiąt lub kilkaset metrów. Także na tym samym obszarze wiercenia mogą występować rejony, w których pojawiają się luki stratygraficzne i dana skała ilasta może nie występować.

Wszystkie wyżej wymienione elementy mają wpływ na właściwości poszczególnych skał ilastych, co za tym idzie, na prawidłowy dobór płuczki wiertniczej.

W niedostatecznym stopniu zwraca się uwagę na fakt, że niezmiernie rzadko wierci się w pokładach zbudowanych tylko z jednego mineralogicznie rodzaju skały ilastej. W procesie przewiercania warstw ilastych zawsze trzeba mieć na uwadze, że skały ilaste mają skomplikowaną budowę, a także różne właściwości fizyczne i chemiczne zależne od wieku, głębokości zalegania, czy zawartości innych skał. W dalszej części zostaną zaprezentowane badania laboratoryjne z próbkami różnych minerałów i skał ilastych.

## 3. Badania

#### 3.1 Wstęp do badań

W Laboratorium Płynów i Cementów Exalo Drilling S.A. od wielu lat są prowadzone badania nad płuczkami wiertniczymi przeznaczonymi do przewiercania warstw ilastych oraz nad ich zdolnością do inhibicji pęcznienia. Jest to ważne zagadnienie, ponieważ płuczka wiertnicza charakteryzująca się słabą inhibicją pęcznienia skał ilastych może być przyczyną poważnych awarii.

Pierwsze badania nad właściwościami inhibitującymi hydratację skał ilastych prowadzono z wykorzystaniem bentonitu granulowanego QSE Pellets (stosowanego w pracach hydrogeologicznych) o bardzo dużej zawartości montmorylonitu sodowego, który był poddany działaniu wody oraz wybranych roztworów soli lub polimerów do obniżenia filtracji płuczki wiertniczej. Badania te pozwalają w przybliżony sposób poznać wpływ różnych soli i materiałów płuczkowych na inhibicję pęcznienia skał ilastych. <u>Należy mieć na uwadze fakt, że badania te miały charakter bardzo przybliżony</u>. Na poniższych fotografiach pokazano przykładowo wpływ roztworów soli o różnym stężeniu (Fot. nr 5a) oraz różnych polimerów do obniżenia filtracji (Fot. nr 5b) na komercyjny bentonit granulowany.



Fot. nr 5a. Wpływ wody oraz różnych roztworów soli na komercyjny bentonit. Próbka (1), lewa górna – woda; próbka (3), lewa dolna – roztwór NaCl o stężeniu 150 g/l; próbka (2), prawa górna – roztwór KCl o stężeniu 4%; próbka (4), prawa dolna – roztwór CaCl<sub>2</sub> o stężeniu 0,5%; pośrodku próbka bentonitu użytego do badań.



Fot. nr 5b. Wpływ roztworów różnych polimerów na komercyjny bentonit. Próbka (0), lewa górna – woda; próbka (2), lewa dolna – roztwór skrobi o stężeniu 1,5%; próbka (3), prawa górna – roztwór karboksymetylocelulozy o stężeniu 1,5%; próbka (1), prawa dolna – roztwór karboksymetyloskrobi o stężeniu 1,5%; pośrodku próbka bentonitu użytego do badań.

Opracowanie płuczki wiertniczej charakteryzującej się wysokim stopniem inhibicji pęcznienia skał ilastych wymaga dodatkowych badań obejmujących test dezintegracji łupków i skał ilastych oraz test pęcznienia. Test dezintegracji polega na umieszczeniu okruchów skalnych lub granulek bentonitu granulowanego w piecu obrotowym w środowisku płuczki; całość obraca się w pojemniku przez ~ 18 godzin w temperaturze 65°C. Po tym czasie próbki są oddzielane od płuczki, płukane wodą i suszone. Wynikiem jest pozostałość okruchów, czy granulek, które nie rozpadły się pod wpływem oddziaływania płuczki. Test ten bardzo dobrze sprawdza się przy analizie właściwości inhibitujących płuczki wiertniczej. Zastąpienie płuczki wodą w teście powoduje, że następuje praktycznie całkowita dezintegracja granulek bentonitu, czy okruchów skał ilastych wrażliwych na hydratację. Z tego powodu, do badania wpływu wody na różne skały ilaste najlepiej nadaje się test pęcznienia iłu, który można przeprowadzić przy pomocy **Linear Swelling Meter**. Umożliwia on śledzenie w czasie rzeczywistym zachowania się próbki skały lub minerału ilastego w wodzie, roztworze soli, czy płuczce. Linear Swelling Meter umożliwia także przeprowadzenie badań porównawczych, na przykład wpływu płynu wiertniczego na różne próbki skał i minerałów ilastych, czy wpływu różnych płynów wiertniczych na wybraną skałę ilastą.

Opracowanie receptury płuczki wiertniczej charakteryzującej się najwyższymi właściwościami inhibitującymi pęcznienie skał ilastych, wymaga poznania zachowania się próbek wybranych rodzajów minerałów i skał ilastych w wodzie. Należy mieć na uwadze, że próbki urobku z wiertni, który był poddany oddziaływaniu płuczki wiertniczej, może w teście pęcznienia zachowywać się inaczej, niż w przypadku testu tej samej próbki skały, która została na przykład pobrana podczas rdzeniowania. Wynika to z faktu, że próbkę urobku przed badaniem przemywa się wodą w celu usunięcia resztek

płuczki wiertniczej, tracąc przy tym najdrobniejszą frakcję. Z drugiej strony, możemy zaobserwować tendencję w zachowaniu się danej skały ilastej w wodzie. Urobek często jest jedyną możliwością uzyskania próbki, ponieważ tych skał praktycznie się nie rdzeniuje. Dla niektórych skał ilastych istnieją wychodnie, tak jak w przypadku Iłu mioceńskiego, London Clay, czy Oxford Clay, co pozwala na uzyskanie próbek skalnych nie poddanych odziaływaniu płuczki wiertniczej.

## 3.2 Metodyka badań

Do testów starano się pobrać duże próbki okruchowe (na ile to było możliwe), ponieważ urobek ten charakteryzował się krótkim czasem oddziaływania z płuczką oraz można go było przemyć na sitku usuwając resztki płuczki z niewielką ilością najdrobniejszych cząsteczek skały.

Wszystkie próbki suszono przez około 6 godzin w temperaturze  $105^{\circ}$ C. Po wysuszeniu, próbki mielono w młynku analitycznym A 10 firmy IKA-Werke i przesiewano na sitku o wielkości oczka ~ 0,4 ~ 0,8 mm. Zmieloną próbkę ponownie suszono przez około 6 godzin w temperaturze  $105^{\circ}$ C. Próbkę o masie  $12,25 \pm 0,1$  g poddawano działaniu ciśnienia 6000 psi (41,37 MPa) przez 30 minut w specjalnej prasie (Fot nr 6a).



Fot. nr 6a. Prasa do przygotowania próbek.



Fot. nr 6b. Próbka bentonitu po sprasowaniu..

Otrzymane sprasowane próbki (Fot. nr 6b) umieszczano w specjalnych pojemnikach, do których wlewano wodę lub roztwór soli, a następnie całość umieszczano pod śrubą mikrometryczną i przy pomocy przyrządu LINEAR SWELLING METER (Fot. nr 6c) mierzono liniową zmianę objętości próbki przez 18 godzin (dotyczy to próbek, których część badań wykonano przed 2020 rokiem) lub 24 godziny w temperaturze pokojowej.

Każdy przeprowadzony test jest średnią z 4 lub 3 pomiarów (uwarunkowane to było dostępnością próbki).



Fot. nr 6c. Swelling Meter.

Przyjęto zasadę, że na wszystkich prezentowanych wykresach użyto jednakowej skali przyrostu objętości próbki (pęcznienia), to jest 100%, z wyjątkiem niektórych bentonitów, gdzie przyrost objętości próbki przekraczał 100%. Zrobiono to w celu <u>pokazania różnic</u> przyrostu objętości dla poszczególnych próbek skał ilastych.

Dodatkowo, dla każdej próbki iłu czy bentonitu wykonano pomiar kationowej pojemności sorpcji z użyciem błękitu metylenowego zgodnie z normą: **PN-EN ISO 10416:2010**.

Równolegle do badań pęcznienia, okruchy urobku umieszczano w zlewce, zalewając je wodą lub roztworami soli, obserwując ich zachowanie w poszczególnych płynach.

Oprócz sprawdzenia pęcznienia próbek iłów i bentonitów w wodzie postanowiono sprawdzić zachowanie się próbek w 7% roztworze chlorku potasu (KCl) i 26% roztworze chlorku sodu (NaCl).

Roztworu soli potasowej użyto ze względu na właściwości inhibitujące pęcznienie iłów kationu potasowego. Występuje on w stanie niezhydratyzowanym, stąd łatwo następuje stabilizacja struktury iłu, a odstęp między pakietami jest nie większy, niż jedna warstwa monomolekularna wody.

Nasycony roztwór chlorku sodu został użyty do testów w celu pokazania wpływu elektrolitu na próbki iłów i bentonitów.

Drugim powodem wykorzystania roztworów soli do testów jest fakt ich powszechnego użycia w płuczkach wiertniczych. Często w praktyce wiertniczej stosuje się jednocześnie obie sole. Zrezygnowano jednak z dodatkowego testu na mieszaninie wymienionych roztworów soli, ponieważ wpływ na zachowanie się próbek iłów i bentonitów będzie sumą oddziaływania jonów potasu i elektrolitu o dużej koncentracji.

W dalszej części pracy przyjęto zasadę, że nazwę ił użyto w stosunku do skał, natomiast nazwę <u>bentonit</u> użyto tylko i wyłącznie do bentonitów wiertniczych oferowanych jako <u>materiał płuczkowy</u>.

## 3.3 Badania Laboratoryjne

#### 3.3.1 Surowce wykorzystywane do produkcji komercyjnych bentonitów wiertniczych

W trakcie badań nad właściwościami pęczniejącymi skał ilastych pozyskano próbki iłów, które stanowią surowiec do produkcji między innymi bentonitów wiertniczych. Dzięki uprzejmości firmy **HEKOBENTONITY sp. z o.o. w Korzeniowie** otrzymano cztery rodzaje surowego iłu, różniącego się między sobą kationową pojemnością sorpcyjną.

#### 1. Il baidelitowy

Pierwszą próbką, którą poddano testom, była próbka oznaczona jako ił baidelitowy. Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $58 \pm 2 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu. Na fot. nr 7 przedstawiono wygląd naturalnej próbki po wysuszeniu w temp 105 °C.



Fot. nr 7. Próbka ilu Baidelitowego.

W pierwszej kolejności sprawdzono wpływ wody i roztworów soli na próbkę **ilu baidelitowego**. Próbka ilu po dodaniu wody natychmiast zaczęła się rozpadać na bardzo drobne cząsteczki, a cały proces rozpadu zakończył się po kilku minutach. W przypadku 7% roztworu KCl, rozpad nastąpił momentalnie, praktycznie po minucie był zakończony, próbka rozpadła się na bardzo drobne cząsteczki, tak jak w przypadku wody. Zupełnie inaczej próbka zachowała się po dodaniu 26% roztworu NaCl. Fragmenty, na które częściowo rozpadła się próbka były większe niż w przypadku próbki w wodzie, czy w 7% roztworze KCl. Sam rozpad następował wolniej i dopiero po 4 godzinach od momentu dodania roztworu NaCl ustał. Na fot. nr 8a, 9a oraz 10a pokazano próbki tuż po dodaniu wody, czy roztworów soli. Na fot. nr 8b, 9b przedstawiono zachowanie się iłu po ~1 godzinie po dodaniu wody, czy roztworów KCl i na fot. nr 10b przedstawiono zachowanie się iłu po ~4 godzinach po dodaniu wody, czy roztworów KCl i NaCl.


Fot. nr 8a. Próbka iłu po dodaniu wody.



Fot. nr 8b. 1 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 9a. Próbka po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 9b. 1 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 10a. Próbka po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 10b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Równolegle wykonano test pęcznienia przy pomocy LINEAR SWELLING METER. Na wykresie nr 1 przedstawiono zachowanie się **ilu baidelitowego** w wodzie i roztworach soli. Największy przyrost objętości następuje w ciągu pierwszych 3 godzin kontaktu próbki z wodą, czy roztworami soli, w kolejnych godzinach pęcznienie praktycznie ustaje.



Wykres nr 1. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia ilu baidelitowego.

Największy przyrost objętości, co nie powinno zaskakiwać, stwierdzono dla wody. W przypadku roztworu soli KCl, po osiągnięciu maksymalnego przyrostu objętości próbki, proces pęcznienia całkowicie ustaje, co wynika z faktu, że kationy potasu stabilizują strukturę iłu. W przypadku roztworu chlorku sodu , przyrost objętości jest najmniejszy, a wynika to z koncentracji soli w wodzie. Im wyższa koncentracja elektrolitu, tym mniejsza zdolność do pęcznienia iłu.

## 2. Ił "B"

Drugą otrzymaną próbką, którą poddano testom, była próbka oznaczona jako ił "B".

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $56 \pm 2 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Na Fot. nr 11 przedstawiono wygląd naturalnej próbki po wysuszeniu w temp 105°C, której właściwości pęczniejące sprawdzono dokładnie tak samo jak w przypadku iłu baidelitowego.

Próbka iłu po dodaniu wody natychmiast zaczęła się rozpadać na różnej wielkości cząsteczki iłu oraz pozostałych składników nieilastych wchodzących w skład próbki; cały proces rozpadu zakończył się po kilku minutach. W przypadku 7% roztworu KCl, rozpad nastąpił momentalnie i praktycznie po minucie był zakończony, a próbka rozpadła się na różnej wielkości fragmenty cząsteczek.

Próbka iłu po dodaniu 26% roztworu NaCl zachowała się bardzo podobnie jak próbka zanurzona w wodzie. Sam rozpad następował równie szybko jak w przypadku wcześniejszych testów.



Fot. nr 11. Próbka iłu "B".

W przeciwieństwie do próbek zanurzonych w wodzie i roztworze NaCl, w roztworze KCl było znacznie więcej fragmentów o większych rozmiarach. Na fot. nr 12a - b, 13a - b i 14a - b przedstawiono zachowanie **ilu "B"** w wodzie oraz w roztworach soli.



Fot. nr 12a. Próbka iłu po dodaniu wody.



Fot. nr 12b. 1 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 13a. Próbka po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 13b. 1 godz. po dodaniu roztworu KCl.





Fot. nr 14a. Próbka po dodaniu roztworu NaCl.

Fot. nr 14b. 1 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Obserwacja reakcji próbek iłu w wodzie czy roztworach soli jest zaskakująca, ponieważ w roztworze KCl próbka nie rozpadła się na tak drobne fragmenty jak w przypadku oddziaływania wody, czy roztworu NaCl. Natomiast białe okruchy skalne rozpadły się w wodzie, a w przypadku roztworów soli nie uległy dezintegracji.

Wykonany test pęcznienia przy pomocy LINEAR SWELLING METER przedstawiono na wykresie nr 2.



Wykres nr 2. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia iłu "B".

Największy przyrost objętości następuje w ciągu pierwszych 3 godzin oddziaływania wody i roztworów soli na próbki iłu. W przypadku soli, po 6 godzinach przyrost objętości praktycznie ustaje. W przypadku wody, po 3 godzinach przyrost objętości stopniowo maleje, by ustać po około 15 – 18 godzinach. Próbka

w wodzie osiąga tą samą objętość, co próbka w roztworze KCl po około 9 godzinach, by nieznacznie przewyższyć objętość próbki w roztworze KCl. W przeciwieństwie do pozostałych iłów służących jako surowiec do produkcji bentonitów, przyrost objętości **ilu "B"** w wodzie i roztworach soli jest zbliżony.

# 3. Ił "I"

Kolejną próbką poddaną testom, była próbka iłu "I".

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $81 \pm 2 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Na fot. nr 15 przedstawiono wygląd naturalnej próbki po wysuszeniu w temp 105 °C, której właściwości pęczniejące sprawdzono dokładnie tak samo jak w pozostałych testach.



Fot. nr 15. Próbka iłu "I".

Próbka iłu po dodaniu wody czy roztworów soli, natychmiast zaczęła się rozpadać na małe cząsteczki, a cały proces rozpadu zakończył się po kilku minutach. Na fot. nr 16a – b, 17a – b i 18a – b przedstawiono zachowanie iłu w wodzie oraz roztworach soli.



Fot. nr 16a. Próbka po dodaniu wody.



Fot. nr 16b. 1 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 17a. Próbka po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 17b. 1 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 18a. Próbka po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 18b. 1 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Wykonano test pęcznienia przy pomocy LINEAR SWELLING METER, a wyniki przedstawiono na wykresie nr 3.

Największy przyrost objętości następuje w ciągu pierwszych 3 godzin dla próbek użytych w teście. W przypadku próbki reagującej z wodą, w kolejnych godzinach następuje znaczne spowolnienie przyrostu objętości próbki, ale nie ustaje całkowicie. Podobnie próbka zachowuje się w przypadku reakcji z roztworem NaCl, ale w kolejnych godzinach przyrost objętości próbki jest mniejszy niż w przypadku wody. W przypadku próbki zanurzonej w roztworze KCl, po 6 godzinach przyrost ustaje całkowicie i nie ulega zmianie w kolejnych godzinach, co świadczy o stabilizacji składników budujących bentonit przez jony potasu.



Wykres nr 3. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia ilu "I".

#### 4. Ił "K"

Ostatnią próbką poddaną testom, była próbka iłu "K".

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $98 \pm 2 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Na fot. nr 19 przedstawiono wygląd naturalnej próbki po wysuszeniu w temp 105°C, której właściwości pęczniejące sprawdzono dokładnie tak samo jak w powyższych testach.



Fot. nr 19. Próbka iłu "K".

Tak jak w przypadku wcześniejszych testów, próbka iłu, po dodaniu wody, czy roztworów soli natychmiast zaczęła się rozpadać na małe cząsteczki, a cały proces rozpadu zakończył się po kilku

minutach. Na fot. nr 20a – b, 21a – b i 22a – b przedstawiono zachowanie iłu w wodzie oraz roztworach soli.



Fot. nr 20a. Próbka po dodaniu wody.



Fot. nr 20b. 1 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 21a. Próbka po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 22a. Próbka po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 21b. 1 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 22b. 1 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Równolegle wykonano test pęcznienia przy pomocy LINEAR SWELLING METER, a wyniki przedstawiono na wykresie nr 4.



Wykres nr 4. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia iłu "K".

Przyrost objętości następuje w ciągu pierwszych 3 godzin dla wszystkich próbek. W przypadku próbki z wodą, w kolejnych godzinach następuje znaczne spowolnienie przyrostu objętości próbki, ale nie ustaje całkowicie. Podobnie próbka zachowuje się w przypadku roztworu NaCl, ale w kolejnych godzinach przyrost objętości próbki jest mniejszy niż w przypadku wody. W przypadku próbki zanurzonej w roztworze KCl, po 6 godzinach przyrost ustaje całkowicie i nie ulega zmianie w kolejnych godzinach, co świadczy o stabilizacji struktury iłu przez jony potasu.

#### Podsumowanie

Cechą charakterystyczną próbek użytych do testów jest to, że wysuszona próbka iłu pod wpływem wody bardzo szybko się rozpada. To na jakie fragmenty rozpadnie się próbka zależy od jej składu mineralogicznego co widać na powyższych fotografiach.

Na podstawie zaprezentowanych wykresów z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że zawartość montmorylonitu sodowego w próbkach iłu stanowiącego surowiec do produkcji bentonitów jest znikoma lub bardzo mała, a wynika to z faktu, że skały ilaste zawierające w swoim składzie duże ilości montmorylonitu sodowego, występują w przyrodzie bardzo rzadko. Najczęściej występują skały ilaste zawierające montmorylonit wapniowy, rzadziej magnezowy i inne kationy.

W przypadku zjawiska pęcznienia próbek iłu w roztworze KCl, można zaobserwować stabilizację struktury iłu przez kationy potasu. Widać to wyraźnie, kiedy po wzroście objętości próbki w pierwszych trzech godzinach, w kolejnych godzinach przyrost objętości próbki jest praktycznie zerowy.

W przypadku zjawiska pęcznienia próbek iłu w roztworze NaCl, można zaobserwować wpływ stężenia elektrolitu na zjawisko pęcznienia. Tak jak w przypadku wody, czy roztworu KCl, największy przyrost objętości jest w pierwszych trzech godzinach oddziaływania roztworu. W kolejnych godzinach przyrost objętości próbki maleje do dziesiątych części procenta.

## 3.3.2 Komercyjne bentonity wiertnicze

Bentonit komercyjny jako materiał płuczkowy jest powszechnie używany w wiertnictwie. Na przestrzeni wielu lat w Laboratorium Płynów i Cementów Exalo Drilling S.A. przetestowano wiele komercyjnych bentonitów różnych dostawców; spośród których wybrano kilka przykładowych. Generalnie, wszystkie komercyjne bentonity zachowują się tak samo w wodzie, czy roztworach soli.

Głównym składnikiem bentonitów wiertniczych jest montmorylonit sodowy. W przyrodzie częściej występuje montmorylonit wapniowy, który jest surowcem do produkcji bentonitu wiertniczego. W tym celu montmorylonit wapniowy poddawany jest procesowi zamiany wymiennego kationu wapnia na kation sodu w przestrzeni między pakietami.

Wszystkie bentonity zawierające montmorylonit sodowy z wyjątkiem **Compactonitu**, które testowano w Laboratorium Płynów i Cementów Exalo Drilling S.A. zachowują się podobnie, zarówno w wodzie jak i roztworach soli.

#### 1. Compactonit 10/200

W Laboratorium Płynów i Cementów Exalo Drilling S.A. do testów dezintegracji powszechnie używany jest bentonit granulowany o nazwie handlowej Compactonit 10/200 Tonpellets (produkt firmy: **Stephan Schmidt Gruppe**). Bentonit ten używany jest powszechnie w wierceniach hydrogeologicznych do uszczelniania przestrzeni pierścieniowej, gdzie tworzy szczelną warstwę izolacyjną. Jest jedynym bentonitem, który został zmielony tak jak okruchy skalne ponieważ granulki mają średnicę 8 – 10 mm i długość 5 – 20 mm i nie dało się z nich przygotować takiej próbki jak pokazano na fot. nr 6b.. Na fot. nr 23 pokazano granulki bentonitu, które zostały użyte do testów pęcznienia.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $39 \pm 2 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.



Fot. nr 23. Widok granulek bentonitu Compactonit 10/200.

Zarówno granulki **Compactonitu** jak i sprasowana pastylka powoli pęcznieją w wodzie i rozpadają na mniejsze ziarna. Wynika to z nadmiaru wody w stosunku do ilości bentonitu w teście. Zachowanie **Compactonitu** w wodzie przedstawiono na fot. nr 24a – b. Natomiast na fot. 25a – b oraz 26a – b przedstawiono zachowanie bentonitu w 7% roztworze KCl i 26% roztworze NaCl.



Fot. nr 24a. Próbki po dodaniu wody.



Fot. nr 24b. 24 godz. po dodaniu wody.

Na obu fotografiach po lewej stronie napisu WODA są granulki bentonitu, a po prawej stronie próbka sprasowanego bentonitu **Compactonit**, taka jak użyta do testów pęcznienia.



7% KCL

Fot. nr 25a. Próbki po dodaniu roztworu KCl.

Fot. nr 25b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.

Na fot. nr 25a i 25b po lewej stronie napisu 7% KCl próbka sprasowanego bentonitu **Compactonit**, a po prawej stronie granulki bentonitu.





Fot. nr 26a. Próbka po dodaniu roztworu NaCl.Fot. nr 26b.4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.Na fotografiach nr 26a i 26b po lewej stronie napisu 26% NaCl próbka sprasowanego bentonitu Compactonit,<br/>a po prawej stronie granulki bentonitu.

Po dodaniu 7% roztworu KCl, zarówno próbka sprasowanego bentonitu jak i granulek natychmiast się rozpadają. W przypadku 26% roztworu NaCl rozpad następuje wolniej. W odróżnieniu od granulek, sprasowany bentonit rozpada się na bardzo drobne ziarna, co wynika z faktu, że granulki zostały zmielone. Granulki bentonitu pod wpływem roztworów soli rozpadają się na blaszki, przy czym w roztworze KCl są one mniejsze, niż w przypadku roztworu NaCl. Poniżej, na fot. nr 25c pokazano wygląd próbki granulek **Compactonitu** w 7% roztworze KCl i dla porównania próbki granulek w roztworze NaCl (fot. nr 26c) po zakończeniu testu.



Fot. nr 25c. Granulki **Compactonitu** po zakończniu testu, 7% roztwór KCl.



Fot. nr 26c. Granulki **Compactonitu** po zakończeniu testu, 26% roztwór NaCl.

Równolegle wykonano test pęcznienia przy pomocy LINEAR SWELLING METER, a wyniki przedstawiono na wykresie nr 5.



Wykres nr 5. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia Compactonitu.

Największy przyrost objętości następuje w ciągu pierwszych 3 godzin testu dla wszystkich próbek. W przypadku reakcji próbki z wodą w kolejnych godzinach następuje stopniowe zwolnienie przyrostu objętości próbki, ale nie ustaje ono całkowicie. W przypadku roztworów soli, po wzroście objętości próbki w pierwszych 3 godzinach testu, praktycznie ustaje przyrost objętości próbki do końca trwania testu. Na podstawie wykresu oraz zachowania się próbek w wodzie i roztworach soli można stwierdzić, że głównym składnikiem **Compactonitu** może być montmorylonit wapniowy, a jeżeli zawiera

montmorylonit sodowy, to w niewielkiej ilości. Określenie, jakie minerały ilaste wchodzą w skład **Compactonitu** wymaga szczegółowych badań mineralogicznych.

# 2. Wpływ wody i roztworów soli na sprasowaną próbkę bentonitu

Ze względu na skład mineralny, **Compactonit** różni się od pozostałych testowanych bentonitów swoim zachowaniem w wodzie i roztworach soli. Pozostałe testowane bentonity reagowały z wodą i roztworami soli podobnie. Stąd zachowanie to przedstawiono na przykładzie jednego z testowanych poniżej bentonitów. Do tego testu użyto sprasowanych pastylek bentonitu, których używano w teście pęcznienia.

Fotografie nr 27a – c pokazują zachowanie się bentonitu w wodzie. Po dodaniu wody pastylka bentonitu powoli pęcznieje w sposób ciągły. Po zakończeniu testu, pod wpływem intensywnego mieszania, najmniejsze fragmenty rozpadają się na ziarna tworząc zawiesinę.



Fot. nr 27a. Pastylka bentonitu tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 27b. 4 godz. po dodaniu wody. Po lewej stronie dla porównania pastylka bentonitu użyta do testu.



Fot. nr 27c. 24 godz. po dodaniu wody. Po lewej stronie dla porównania pastylka bentonitu użyta do testu.

Pastylka bentonitu, po dodaniu 7% roztworu KCl natychmiast uległa spęcznieniu i rozpadowi na różnej wielkości fragmenty. Cała reakcja trwała ~ 30 min. Po zakończeniu testu, pod wpływem delikatnego

mieszania próbka rozpadła się na bardzo drobne fragmenty. Na fot. nr 28a – b pokazano zachowanie bentonitu w roztworze KCl.

Pastylka bentonitu, po dodaniu 26% roztworu NaCl zachowała się dokładnie tak samo, jak po dodaniu roztworu KCl. Po zakończeniu testu, pod wpływem delikatnego mieszania próbka rozpadła się na bardzo drobne fragmenty. Na fot. nr 29a – b pokazano zachowanie bentonitu w roztworze NaCl.



Fot. nr 28a. Pastylka bentonitu tuż po roztworu KCl.



Fot. nr 28b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 29a. Pastylka bentonitu tuż po roztworu NaCl.



Fot. nr 29b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Zachowanie to można skorelować z wykresami przedstawiającymi pęcznienie bentonitu w wodzie i w roztworach soli.

#### 3. Bentopol

Jednym z powszechnie używanych komercyjnych bentonitów do testów laboratoryjnych przez Laboratorium Płynów i Cementów Exalo Drilling S.A. jest bentonit API o nazwie handlowej **Bentopol** (produkt firmy: **Zakłady Górniczo – Metalowe "Zębiec" , Zębiec**).

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wynosi 101 ± 2 meq / 100 g iłu.

Najważniejszym badaniem właściwości pęczniejących bentonitów jest wykonanie testu pęcznienia, przy pomocy LINEAR SWELLING METER. Dla **Bentopolu** wyniki przedstawione są na wykresie nr 6.



Wykres nr 6. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na Bentopol.

Generalnie, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, z czego dla testu w 7% roztworze KCl jest on najwyższy; nieznacznie mniejszy przyrost objętości jest dla 26% roztworu NaCl, a najmniejszy dla wody. Po trzech godzinach, w roztworze KCl przyrost objętości maleje praktycznie do zera, co świadczy o stabilizacji struktury przez kationy potasu. Podobnie, przyrost objętości maleje po trzech godzinach w roztworze NaCl z tą różnicą, że przyrost objętości próbki maleje do dziesiątych części procenta w ciągu trzech godzin między kolejnymi pomiarami.

Zupełnie inaczej zachowuje się próbka w wodzie, ponieważ po trzech godzinach przyrost objętości częściowo zwalnia. Pęcznienie próbki (uwodnienie) odbywa się w sposób ciągły do momentu, w którym zostanie osiągnięta górna granica pomiarowa przyrządu lub zostanie zakończony test. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla montmorylonitu sodowego.

## 4. Próbka laboratoryjna iłu naturalnego firmy Certech

Kolejną próbką bentonitu testowaną w Laboratorium Płynów i Zaczynów Cementowych była próbka laboratoryjna bentonitu firmy **CERTECH**, **Niedomice.** Producent nie podał nazwy handlowej bentonitu. Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wynosi  $114 \pm 2 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Wykonano test pęcznienia **bentonitu naturalnego** przy pomocy LINEAR SWELLING METER, a wyniki zostały przedstawione na wykresie nr 7. Podobnie jak w przypadku Bentopolu, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, z czego dla testu w 7% roztworze KCl jest on najwyższy; o kilka procent mniejszy przyrost objętości jest dla 26% roztworu NaCl, a najmniejszy dla wody. Po trzech godzinach, w roztworze KCl przyrost objętości maleje praktycznie do zera, co świadczy o stabilizacji struktury przez kationy potasu.



Wykres nr 7. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na bentonit naturalny (Certech).

Podobnie przyrost objętości maleje po trzech godzinach w roztworze NaCl, z tą różnicą, że przyrost objętości próbki maleje do dziesiątych części procenta w ciągu trzech godzin między pomiarami. Próbka **bentonitu naturalnego** w wodzie zachowuje się analogicznie jak próbka Bentopolu. Pęcznienie próbki (uwodnienie) odbywa się w sposób ciągły do momentu, w którym zostanie osiągnięta górna granica pomiarowa przyrządu lub zostanie zakończony test.

## 5. Teqgel API

Następnym, przykładowym bentonitem, którego właściwości pęczniejące sprawdzono, był **Teqgel API**. Próbkę otrzymano z firmy **HEKOBENTONITY sp. z o.o., Korzeniów**.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wynosi  $64 \pm 2 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Wykonano test pęcznienia **Teqgel API** przy pomocy LINEAR SWELLING METER, a wyniki zostały przedstawione na wykresie nr 8. Podobnie jak w przypadku innych bentonitów, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, z czego dla testu w 7% roztworze KCl jest on najwyższy; o kilka procent mniejszy przyrost objętości jest dla 26% roztworu NaCl, a najmniejszy dla wody. Po trzech godzinach, w roztworze KCl przyrost objętości maleje praktycznie do zera, co świadczy o stabilizacji struktury przez kationy potasu (K<sup>+</sup>). Podobnie przyrost objętości maleje po trzech godzinach w roztworze NaCl, z tą różnicą, że przyrost objętości próbki maleje do dziesiątych części procenta w ciągu trzech godzin między pomiarami.



Wykres nr 8. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **Teqgel** API.

W wodzie, próbka bentonitu **Teqgel API** zachowuje się analogicznie jak wcześniejsze testowane próbki. Pęcznienie próbki (uwodnienie) odbywa się w sposób ciągły do momentu, w którym zostanie osiągnięta górna granica pomiarowa przyrządu lub zostanie zakończony test. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla montmorylonitu sodowego, który jest głównym składnikiem bentonitu **Teqgel**  **API**. Mimo mniejszej zawartości montmorylonitu sodowego w próbce, przebieg krzywej pęcznienia jest identyczny jak pozostałych bentonitów (z wyjątkiem Compactonitu).

## 6. Bentonit S

Drugim bentonitem firmy **HEKOBENTONITY sp. z o.o.**, którego właściwości pęczniejące sprawdzono, był **Bentonit S**.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wynosi  $83 \pm 2 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Wykonano test pęcznienia **Bentonitu S** przy pomocy LINEAR SWELLING METER, a wyniki zostały przedstawione na wykresie nr 9. Podobnie jak w powyższych przypadkach, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, z czego dla 7% roztworu KCl jest on najwyższy, o kilka procent mniejszy przyrost objętości jest dla 26% roztworu NaCl, a najmniejszy dla wody. Po trzech godzinach, w roztworze KCl przyrost objętości maleje praktycznie do zera, co świadczy o stabilizacji struktury przez kationy potasu. Podobnie przyrost objętości maleje po trzech godzinach w roztworze NaCl z tą różnicą, że przyrost objętości próbki maleje do dziesiątych części procenta w ciągu trzech godzin między poszczególnymi pomiarami.



Wykres nr 9 . Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia Bentonitu S.

W wodzie próbka Bentonitu S zachowuje się analogicznie jak wcześniejsze testowane próbki. Pęcznienie próbki (uwodnienie) odbywa się w sposób ciągły do momentu, w którym zostanie osiągnięta górna granica pomiarowa przyrządu lub zostanie zakończony test. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla montmorylonitu sodowego, który jest głównym składnikiem Bentonitu S.

### 7. Bentonit Special

Ostatnim bentonitem firmy **HEKOBENTONITY sp. z o.o.**, którego właściwości pęczniejące sprawdzono, był **Bentonit Special**.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wynosi 101 ± 2 meq / 100 g iłu.

Wykonano test pęcznienia **Bentonitu Special** przy pomocy LINEAR SWELLING METER, a wyniki zostały przedstawione na wykresie nr 10. Największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, z czego dla 7% roztworu KCl jest on najwyższy, o kilka procent mniejszy przyrost objętości jest dla 26% roztworu NaCl, a najmniejszy dla wody. Po trzech godzinach, w roztworze KCl przyrost objętości maleje praktycznie do zera, co świadczy o stabilizacji struktury przez kationy potasu. Podobnie przyrost objętości maleje po trzech godzinach w roztworze NaCl z tą różnicą, że przyrost objętości próbki maleje do dziesiątych części procenta w ciągu trzech godzin między poszczególnymi pomiarami.



Wykres nr 10. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **Bentonitu** Special.

W wodzie próbka **Bentonitu Special** zachowuje się analogicznie jak wcześniejsze testowane próbki bentonitów, to znaczy, że pęcznienie próbki odbywa się w sposób ciągły do momentu, w którym zostanie osiągnięta górna granica pomiarowa przyrządu lub zostanie zakończony test.

### Podsumowanie

Powyżej przedstawiono kilka wybranych testów bentonitów spośród wielu jakie wykonano w Laboratorium Płynów i Cementów Exalo Drilling S.A. Generalnie, przebieg testu w wodzie, czy roztworach soli wygląda podobnie z wyjątkiem **Compactonitu.** W 7% roztworze KCl i 26% roztworze NaCl największy przyrost objętości jest w pierwszych trzech godzinach testu. W następnych godzinach w 7% roztworze KCl przyrost gwałtownie maleje praktycznie do zera. W przypadku 26% roztworu NaCl przyrost maleje do dziesiątych części procenta między poszczególnymi pomiarami.

W wodzie przyrost objętości w pierwszych trzech godzinach jest mniejszy niż w przypadku roztworów soli. Pęcznienie próbki odbywa się w sposób ciągły do momentu, w którym zostanie osiągnięta górna granica pomiarowa przyrządu lub zostanie zakończony test. Na wykresie nr 11 pokazano przykładowe zachowanie się próbki jednego z testowanych bentonitów w czasie trwania 96 godzin testu.



Wykres nr 11. Przykładowy 96 godzinny test pęcznienia bentonitu w wodzie.

Na wielkość przyrostu objętości w czasie mają wpływ następujące czynniki:

 Przemiał danego bentonitu. Im większy udział frakcji poniżej 2 µm tym większy przyrost objętości próbki,

- Wilgotność próbki bentonitu. Im bardziej wysuszona próbka, tym w wodzie przyrost objętości jest większy w tym samym czasie, w porównaniu do wilgotnej próbki bentonitu. Na wykresie nr 12 pokazano różnicę w przyroście objętości próbki bentonitu suchego i wilgotnego,
- 3. Zawartość montmorylonitu sodowego w próbce, im wyższa jego zawartość w bentonicie komercyjnym, tym większy przyrost objętości próbki w tym czasie,



Wykres nr 12. Porównanie przyrostu objętości suchego bentonitu i wilgotnego bentonitu.

#### 3.3.3 Inne bentonity

Laboratorium Płynów i Cementów Exalo Drilling S.A. oprócz próbek skał ilastych wykorzystywanych do produkcji bentonitów oraz samych bentonitów posiada także próbki innych bentonitów, które są wykorzystywane w szczególnych przypadkach:

# 1. Bentonit SWDC (słonolubny)

W ramach prac badawczych w Laboratorium Płynów i Cementów sprawdzono właściwości pęczniejące **Bentonitu SWDC (słonolubnego)**. Próbkę bentonitu słonolubnego dostarczyła firma **BDC Poland, Kraków**.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wynosi  $25 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Bentonit słonolubny zawiera minerały ilaste o strukturze warstwowo-wstęgowej, co ma ogromny wpływ na właściwości fizyko-chemiczne bentonitu. W przeciwieństwie do minerałów ilastych o budowie warstwowej, attapulgit / pałygoriskit dodany do roztworu soli (np. KCl, NaCl) dysperguje, tworząc

trwałą zawiesinę. Bentonit SWDC (słonolubny) to po prostu odpowiednio zmielony attapulgit / pałygorskit (obie nazwy są równoważne).

Inną cechą odróżniającą Bentonit SWDC (słonolubny) od pozostałych minerałów ilastych są jego właściwości sprężyste. Przygotowując próbkę sprasowanego bentonitu zauważono, że wypychanie próbki z prasy wymagało użycia ciśnienia  $\sim 2~000$  psi /  $\sim 137,9$  bar. Wypchanie próbki innych iłów czy bentonitów z prasy wymagało użycia ciśnienia od  $\sim 500$  psi /  $\sim 34,5$  bar, do maksymalnie  $\sim 1~000$  psi /  $\sim 68,95$  bar. Podczas wypychania próbki bentonitu słonolubnego następował przyrost objętości prostopadle do kierunku wypychania próbki. To "rozprężanie" powodowało, że na jedną całą próbkę, którą można było użyć do testu, przypadała jedna lub dwie próbki spękane, tak jak pokazano to na fot. nr 30.



Fot. nr 30. Próbka Bentonitu SWDC po sprasowaniu, która uległa rozpadowi w trakcie wypychania z prasy.

Na fot. nr 31a i 31b pokazano różnice między próbką bentonitu API (**Bentopolu**), a **Bentonitem SWDC** (słonolubnym). Sprasowana próbka bentonitu słonolubnego o mniejszej masie posiada większą objętość niż próbka bentonitu API o większej masie. Porównując średnice próbek wymienionych bentonitów wyraźnie widać, że bentonit słonolubny po wypchnięciu z prasy ulega rozprężeniu zwiększając nieznacznie swoją średnicę.





Fot. nr 31a. Porównanie objętości próbek bentonitów.Fot. nr 31b. Porównanie średnic próbek bentonitów.Po lewej stronie próbka bentonitu API, po prawej stronie próbka bentonitu słonolubnego. Na fotografiach podanomasy pastylek bentonitów.

Próbka **Bentonitu SWDC** po dodaniu wody, czy roztworów soli, natychmiast zaczęła się rozpadać, z powrotem na ziarna (okruchy) z których wykonano sprasowane próbki. Cały proces rozpadu zakończył się po kilku, kilkunastu minutach. Po zakończeniu testu wszystkie próbki spęczniały, wypełniając zlewkę. Na fot. nr 32 pokazano dla porównania próbkę sprasowanego bentonitu słonolubnego, a na Fot, nr 33a – b, 34a – b i 35a – b przedstawiono zachowanie iłu w wodzie oraz roztworach soli KCl i NaCl.



Fot. nr 32. Wygląd pastylki bentonitu słonolubnego używanej do testów.



Fot. nr 33a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 33b. 4 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 34a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 34b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 35a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 35b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Wykonano także test pęcznienia bentonitu słonolubnego przy pomocy LINEAR SWELLING METER, a wyniki zostały przedstawione na wykresie nr 13. Podobnie jak w przypadku wcześniej testowanych próbek iłów i bentonitów, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, po tym czasie przyrost objętości maleje i praktycznie ustaje. Przyrost objętości w roztworze KCl i NaCl jest identyczny.



Wykres nr 3. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **Bentonitu** SWDC.

#### 2. Bentonit Standardowy OCMA (kaolinit)

W Laboratorium Płynów i Cementów Exalo Drilling S.A. w latach 90-tych XX wieku powszechnie wykorzystywano do badań laboratoryjnych Bentonit Standardowy OCMA. Głównym składnikiem tego bentonitu był kaolinit i z tego powodu materiał ten był wykorzystywany do sprawdzania jakości materiałów płuczkowych według nieużywanej obecnie normy OCMA. Próbkę tego bentonitu dostarczyła firma **DRILLSAFE JANEL Int. Sp. z o.o., Ustroń**.

Kaolinit należy do minerałów ilastych o budowie pakietu 1:1. Wykazuje także właściwości plastyczne, co zobrazowano na fot. nr 2.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wynosi  $17 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu. Wartość kationowej pojemności sorpcyjnej jest nieco większa niż podaje literatura<sup>1</sup>.

Wykonano test pęcznienia **Bentonitu Standardowego OCMA** przy pomocy LINEAR SWELLING METER, a wyniki zostały przedstawione na wykresie nr 14. Podobnie jak w przypadku **Bentopolu** i innych bentonitów wiertniczych, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, następnie stopniowo maleje praktycznie do zera. Przyrost objętości w poszczególnych roztworach jest zbliżony.



Wykres nr 14. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **Bentonitu** Standardowego OCMA.

#### 3.3.4 Naturalne skały ilaste (próbki okruchowe z otworu)

Zainteresowanie się właściwościami pęczniejącymi skał ilastych wynika z faktu, że często słowo ił odnosi się do osadu ilastego, iłu, iłowca, czy łupka ilastego. Najlepszą metoda na zaobserwowanie wpływu wody, czy wybranych roztworów soli na szybkość i stopień pęcznienia skały były testy na naturalnych skałach ilastych pochodzących z różnych okresów geologicznych występujących w skorupie ziemskiej. Ponieważ Laboratorium Płynów i Cementów Exalo Drilling S.A. nie ma dostepu do rdzeni, zaszła konieczność pozyskania próbek skalnych z wychodni lub z otworu. W przypadku próbek z otworu, przy ich wyborze kierowano się wielkością okruchów skalnych. Na ile było to możliwe, wybierano próbki o potencjalnie dużych rozmiarach. Pomimo usunięcia resztek zaschniętej płuczki z powierzchni próbki istnieje możliwość oddziaływania filtratu z warstwą zewnętrzną okruchu skalnego. Stad obraz otrzymany w wyniku testu może odbiegać od testu tej samej próbki skały nie poddanej oddziaływaniu płuczki wiertniczej. Drugim czynnikiem, który może mieć wpływ na przebieg testu jest obecność okruchów skalnych z warstw nadległych. Z drugiej jednak strony, możemy zaobserwować tendencję w zachowaniu się danej skały ilastej w wodzie, czy wybranym roztworze soli. Pobranie próbek okruchowych z otworu jest jedyna możliwościa uzyskania materiału do testu, ponieważ niektórych warstw w ogóle się nie rdzeniuje lub w warunkach naturalnych nie istnieją wychodnie, z których można by było pobrać skałę w stanie naturalnym.

W tym rozdziale zostały omówione próbki skał ilastych ułożono według wieku geologicznego. Są to zarówno próbki pochodzące z wychodni jak i próbki okruchowe z otworów.

#### 1. Ił mioceński

Pierwszą próbką reprezentującą skałę ilastą pochodzącą z wychodni, którą poddano testom był ił mioceński. Próbkę iłu otrzymano dzięki uprzejmości **Instytutu Nafty i Gazu PIB, Oddział Krosno.** Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 5,33 a 23,3 mln lat; jest to stosunkowo młoda skała, która została pozyskana z wychodni (kamieniołomu) na obszarze fliszu karpackiego. Na fot. nr 36a – b pokazano fragment skały naturalnej.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $22 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Próbka iłu mioceńskiego po dodaniu wody natychmiast rozpada się na bardzo drobne fragmenty w kształcie blaszek. Cały proces rozpadu zakończył się po kilku minutach. Na fot nr 37a – b pokazano efekt reakcji próbki z wodą. W przypadku 7% roztworu KCl, rozpad następował wolniej niż w przypadku wody, a próbka rozpadła się na większe fragmenty, które były spękane. Na fot. Nr 38a – b przedstawiono efekt oddziaływania roztworu KCl na próbkę.



Fot. Nr 36a. Ił mioceński.



Fot. Nr 36b. Ta sama próbka ilu z drugiej strony.



Fot. nr 37a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 37b. 3 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 38a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 38b. 3 godz. po dodaniu roztworu KCl.

W 26% roztworze NaCl, próbka iłu mioceńskiego zachowała się odmiennie, niż w przypadku wody, czy 7% roztworu KCl, a mianowicie nie nastąpił rozpad próbki na formy blaszkowe. Okruch skalny uległ tylko spękaniu. Na fot. nr 39a – b pokazano efekt wpływu roztworu 26% roztworu NaCl na próbkę iłu mioceńskiego, wyraźnie widać strukturę warstwową próbki.

W przypadku roztworów KCl i NaCl spękane próbki ulegały rozpadowi na mniejsze fragmenty pod wpływem mieszania.





Fot. nr 39a Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.

Fot. nr 39b. 3 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Test pęcznienia iłu mioceńskiego w wodzie oraz roztworach soli został przedstawiony na wykresie nr 15 Podobnie jak w przypadku wcześniej wykonanych testów największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, po tym czasie przyrost objętości maleje, a następnie praktycznie ustaje. Przyrost objętości w roztworze KCl i NaCl jest praktycznie taki sam.



Wykres nr 15. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **iłu** mioceńskiego.

# 2. Ił krakowiecki

Drugą próbką reprezentującą skały ilaste, która pochodzi z wychodni jest ił krakowiecki. Próbkę iłu otrzymano dzięki uprzejmości firmy **HEKOBENTONITY sp. z o.o., Korzeniów.** 

Są to iły mioceńskie, podobnie jak wcześniejsza próbka. Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 5,33 a 23,3 mln lat. Na fot. nr 40 pokazano fragment skały naturalnej. Wszystkie fragmenty otrzymanej próbki skały miały kształt taki jak na fotografii poniżej.



Fot. nr 40. Il krakowiecki.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $22 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Próbka iłu krakowieckiego po dodaniu wody natychmiast rozpada się na bardzo drobne fragmenty wypełniając w miarę równomiernie zlewkę osadem ilastym. Cały proces rozpadu zakończył się po kilku minutach. Na fot nr 41a – b pokazano efekt reakcji próbki z wodą.



Fot. nr 41a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 41b. 4 godz. po dodaniu wody.

W 7% roztworze KCl rozpad następował wolniej, a próbka rozpadła się na fragmenty w kształcie blaszek o różnej wielkości. Na fot. nr 42a – b przedstawiono oddziaływanie próbki w roztworze KCl. W przypadku 26% roztworu NaCl nastąpił rozpad próbki podobnie jak w przypadku 7% roztworu KCl

z tą różnicą, że fragmentów w kształcie blaszek było mniej. Część fragmentów była spękana. Na fot. nr 43a – b pokazano wpływ roztworu NaCl na Ił krakowiecki.



Fot. nr 42a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 42b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 43a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 43b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

W przypadku roztworów KCl i NaCl spękane próbki ulegały rozpadowi na mniejsze fragmenty pod wpływem mieszania.

Wykonany test pęcznienia iłu krakowieckiego przy pomocy LINEAR SWELLING METER został przedstawiony na wykresie nr 16. Podobnie jak w przypadku wcześniej wykonanych testów największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, po tym czasie przyrost objętości maleje, by następnie ustać. Przyrost objętości w roztworze KCl i NaCl jest praktycznie taki sam.



Wykres nr 16. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **iłu** krakowieckiego.

# 3. Miocen – 500 m, otwór B – 1, Zapadlisko przedkarpackie

Kolejną próbką reprezentującą skałę ilastą z miocenu była próbka pobrana z otworu B – 1 z głębokości ~ 500 m. Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 5,33, a 23,3 mln lat.

Na fot. nr 44. pokazano fragmenty urobku z otworu B - 1.



Fot. nr 44. Miocen, urobek z głębokości ~ 500 m, otwór B - 1.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $21,5 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Próbka urobku z głębokości ~ 500 m po dodaniu wody uległa stopniowemu spękaniu. Na fot. nr 45a – b pokazano zachowanie próbki w wodzie. W przypadku 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl, próbki urobku podobnie jak w wodze uległy spękaniu ale w znacznie mniejszym stopniu. Na fot. nr 46a – b przedstawiono oddziaływanie próbki w roztworze KCl, a na fot. nr 47a – b w roztworu NaCl. Próbki poddane oddziaływaniu roztworów soli, były twardsze niż w przypadku oddziaływania wody.



Fot. nr 45a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 45b. 4 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 46a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 46b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 47a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 47b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Na wykresie nr 17a zaprezentowano wyniki testu pęcznienia urobku z głębokości ~ 500 m. Podobnie jak w przypadku wcześniej wykonanych testów największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, po tym czasie przyrost objętości maleje, by następnie ustać. Przyrost objętości w roztworze NaCl i w wodzie jest praktycznie taki sam.



Wykres nr 17a. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **urobku** z głębokości ~500 m z otworu B – 1 (miocen).

W trakcie wykonywania testów pęcznienia w wodzie ponad 50% próbek ulegało rozpadowi przed końcem testu. Na wykresie nr 17b pokazano przykładowo zachowanie się dwóch wybranych próbek w wodzie. Takie zachowanie zaobserwowano tylko w przypadku wody. Zarówno w roztworze KCl jak i NaCl badanie przyrostu objętości przebiegło bez problemu.



Wykres nr 17b. Zachowanie się wybranych próbek **urobku (miocen) z głębokości ~ 500 m z otworu B – 1 pod** wpływem wody.

## 4. Miocen – 1500 m, otwór B – 1, Zapadlisko przedkarpackie

Ostatnią próbką reprezentującą skały mioceńskie, którą poddano testowi była próbka urobku z otworu B - 1 z głębokości ~ 1500 m. Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 5,33 a 23,3 mln lat. Na fot. nr 48a i b pokazano fragmenty wymienionej skały z głębokości ~ 1500 m.



Fot. nr 48a. Miocen, urobek z głębokości ~ 1500 m.



Fot. nr 48b. Inne ujęcie tej samej próbki.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $18,5 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.
Próbka urobku z głębokości ~ 1 500 m po dodaniu wody uległ stopniowemu spękaniu. Na fot, nr 49a – b pokazano zachowanie próbki w wodzie. Fragmenty urobku były mniej spękane niż fragmenty zwiercin pochodzących z głębokości ~ 500 m. W przypadku 7% roztworu KCl i 26% roztworu NaCl, próbki urobku podobnie jak w wodze uległy spękaniu ale w mniejszym stopniu. Na fot. nr 50a – b przedstawiono oddziaływanie próbki w roztworze KCl, a na fot. nr 51a – b w roztworu NaCl.



Fot. nr 49a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 49b. 4 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 50a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 50b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 51a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 51b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Na wykresie nr 18 zaprezentowano wyniki testu pęcznienia urobku z głębokości ~ 1 500 m. Podobnie jak w przypadku wcześniej wykonanych testów największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, po tym czasie przyrost objętości maleje, by następnie ustać.

W przeciwieństwie do próbki z głębokości 500 m, urobek z głębokości 1 500 m nie ulegał rozpadowi w czasie testu pęcznienia w wodzie. Próbka zachowywała się tak jak w przypadku innych wcześniej testowanych próbkach.



Wykres nr 18. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **urobku** z głębokości ~ 1 500 m z otworu B – 1 (miocen).

## 5. London clay

Kolejną próbką reprezentującą skały ilaste, którą poddano testom był London Clay. Próbkę skały otrzymano z firmy: **BDC Poland, Kraków** i jest to próbka pochodząca z wychodni zlokalizowanej w Wielkiej Brytanii.

Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 48,6 a 55,8 mln lat (epoka: Eocen, wiek: Ipr (Ypresian)), jest to skała starsza od iłu mioceńskiego oraz iłu krakowieckiego.

Na fot. nr 52a - b pokazano fragment skały naturalnej.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $33,5 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$ iłu.

Próbka London Clay pod wpływem wody natychmiast rozpada się na drobne fragmenty. Cały proces rozpadu trwa kilka, kilkanaście minut, a powstały osad tworzy jednolitą warstwę iłu, w której widać

uwięzione bąbelki powietrza. Zachowanie próbki London Clay w wodzie można zaobserwować na fot. nr 53a – b.



Fot. nr 52a. London Clay.



Fot. nr 52b. Inne ujęcie tej samej próbki.



Fot. nr 53a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr53b. 3 godz. po dodaniu wody.

Po dodaniu do próbki 7% roztworu KCl, rozpad następował wolniej, na fragmenty różnej wielkości. Mniejsze fragmenty mają kształt blaszek, większe fragmenty próbki są spękane. Spękania układają się warstwowo. Na fot. nr 54a – b przedstawiono oddziaływanie roztworu KCl na próbkę skały. W przypadku 26% roztworu NaCl rozpad był wolniejszy niż w przypadku wody, czy 7% roztworu KCl. Po 4 godzinach oddziaływania roztworu NaCl, widok próbki był podobny do próbki zalanej roztworem KCl. Na fot. nr 55a – b pokazano wpływ roztworu NaCl na London Clay. Zachowanie się próbki London Clay w wodzie i roztworach soli jest podobne do zachowania się iłu krakowieckiego.



Fot. nr 54a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 54b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 55a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 55b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

W przypadku roztworów KCl i NaCl spękane próbki ulegały rozpadowi na mniejsze fragmenty pod wpływem mieszania.

Test pęcznienia London Clay w wodzie oraz roztworach soli został przedstawiony na wykresie nr 19. Tak jak w przypadku wcześniej wykonanych testów, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, po tym czasie przyrost objętości maleje do bardzo małych przyrostów rzędu 0,1 - 0,2% w ciągu trzech kolejnych godzin między pomiarami, zarówno dla wody jak i roztworów soli.



Wykres nr 19. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia London Clay.

# 6. Oxford Clay

Inną próbką reprezentującą skały ilaste, którą poddano testom był Oxford Clay. Próbkę skały otrzymano z firmy: **BDC Poland, Kraków** i jest to próbka pochodząca z wychodni w Wielkiej Brytanii.

Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 155,0 a 161,2 mln lat (okres: Jura, epoka: górna, wiek: Oxford) i jest to skała starsza od wyżej testowanych próbek.

Na fot. nr 56a – b pokazano fragment skały naturalnej.



Fot. nr 56a. Oxford clay.



Fot. nr 56b. Inne ujęcie tej samej próbki.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $20 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Próbka Oxford Clay pod wpływem wody stopniowo ulega spękaniu na mniejsze fragmenty. Proces pękania na płytki trwa około godziny. Zachowanie próbki Oxford Clay w wodzie, można zaobserwować na fot. nr 57a – b.



Fot. nr 57a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr57b. 4 godz. po dodaniu wody.

W przypadku 7% roztworu KCl, czy 26% roztworu NaCl, próbki skały zachowują się podobnie jak w wodzie, z tą różnicą, że spękań jest mniej. Czas w jakim następuje spękanie próbek jest identyczny jak w przypadku wody, a spękania układają się warstwowo. Na Fot. nr 58a – b przedstawiono oddziaływanie roztworu KCl na próbkę skały, a na fot. nr 59a – b pokazano wpływ roztworu NaCl na Oxford Clay.



Fot. nr 58a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 58b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.





Fot. nr 59a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.

Fot. nr 59b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Po zdekantowaniu (zlaniu) wody oraz roztworów soli znad okruchów skał, próbki rozpadły się do form płytkowych. W przypadku testu przeprowadzonego w wodzie, płytki były mniejsze i było ich więcej niż w przypadku obu roztworów soli. Na fot. nr 60a pokazano pojedyncze płytki po zakończeniu testu w wodzie, a na fot. nr 60b po zakończeniu testu w roztworze KCl i na fot. nr 60c po zakończeniu testu w roztworze NaCl.



Fot. nr 60a. Próbka po wyjęciu z wody (osuszona).



Fot. nr 60b. Próbka po wyjęciu z 7% roztworu KCl.



Fot. nr 60c. Próbka po wyjęciu z 26% roztworu NaCl

Test pęcznienia Oxford Clay w wodzie oraz roztworach soli został przedstawiony na wykresie nr 20. Tak jak w przypadku wcześniej wykonanych testów, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, po tym czasie przyrost objętości maleje do bardzo małych przyrostów rzędu 0,1 - 0,2% w ciągu trzech kolejnych godzin między pomiarami.



Wykres nr 20. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **Oxford** clay.

### 7. Retyk, otwór B – 5H, Niż Polski, Monoklina przedsudecka

Kolejną próbką reprezentującą skały ilaste, którą poddano testom była próbka retyku z otworu B – 5H z głębokości ~ 720 m. Pokłady retyku należą do utworów najmłodszego piętra Triasu górnego. Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 199,6 a 203,6 mln lat.

Na fot. nr 61a – b pokazano okruchy skały naturalnej z otworu B – 5H.



Fot. nr 61a. Retyk.



Fot. nr 61b. Inne ujęcie tej samej próbki.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $40 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Próbka retyku pod wpływem wody rozpada się na fragmenty o różnej wielkości, jednocześnie zwiększając swoją objętość. Cały proces rozpadu trwa do dwóch godzin. Zachowanie próbki retyku z otworu B – 5H w wodzie, można zaobserwować na fot. nr 62a - b.

Po dodaniu do próbki 7% roztworu KCl skały rozpadły się na fragmenty różnej wielkości. Mniejsze fragmenty mają kształt blaszek, większe fragmenty są spękane. Na fot. nr 63a – b przedstawiono oddziaływanie roztworu KCl na próbkę skały. W przypadku próbki w 26% roztworze NaCl jej zachowanie było podobne do zachowania próbki w 7% roztworze KCl. Po 4 godzinach oddziaływania roztworu NaCl, widok próbki był podobny do próbki zalanej roztworem KCl. Na fot. nr 64a – b pokazano wpływ roztworu NaCl na retyk.



Fot. nr 62a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 62b. 4 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 63a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 63b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 64a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 64b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Test pęcznienia próbek okruchowych retyku z otworu B – 5H w wodzie oraz roztworach soli został przedstawiony na wykresie nr 21. Tak jak w przypadku wcześniej wykonanych testów, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu. W przypadku testu pęcznienia w wodzie po pierwszych 3 godzinach przyrost objętości maleje, ale nie ustaje. W przypadku testów pęcznienia w roztworach soli, po pierwszych trzech godzinach testu przyrost objętości maleje praktycznie do zera.



Wykres nr 21. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **retyku** z otworu B – 5H.

# 8. Retyk, otwór G – 12K, Niż Polski, Monoklina przedsudecka

Drugą próbką reprezentująca skały retyku, którą poddano testom była próbka z otworu G – 12K z głębokości 1 535 – 1 705 m. Pokłady retyku należą do utworów najmłodszego piętra Triasu górnego. Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 199,6 a 203,6 mln lat.

Na fot. nr 65 pokazano zwierciny retyku z otworu G - 12K.



Fot. nr 65. Zwierciny retyku z otworu G - 12K.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła 26,5 ± 1 meq / 100 g iłu.

Pod wpływem wody, część okruchów rozpada na mniejsze fragmenty, a część okruchów ulega tylko spękaniu. Cały proces rozpadu trwa do dwóch godzin. Zachowanie próbki retyku z otworu G - 12K w wodzie, można zaobserwować na fot. nr 66a – b.

Po dodaniu 7% roztworu KCl, czy 26% roztworu NaCl próbki skały zachowały się podobnie jak w przypadku dodania wody. Na fot. nr 67a – b przedstawiono oddziaływanie roztworu KCl na próbkę skały, a na fot. nr 68a – b pokazano wpływ roztworu NaCl na retyk.



Fot. nr 66a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 66b. 4 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 67a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 67b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 68a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 68b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Test pęcznienia próbek okruchowych retyku z otworu G – 12K w wodzie oraz roztworach soli został przedstawiony na wykresie nr 22. Tak jak w przypadku wcześniej wykonanych testów, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, po tym czasie przyrost objętości maleje do bardzo małych przyrostów rzędu 0,1 – 0,4% w ciągu trzech godzin pomiędzy poszczególnymi pomiarami dla wody i jeszcze mniejszych przyrostów dla 26% roztworu NaCl. Dla 7% roztworu KCl przyrost objętości w kolejnych godzinach praktycznie maleje do zera.



Wykres nr 22. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **retyku** z otworu G – 12K.

## 9. Kajper, otwór S – 3, Niż Polski, Monoklina przedsudecka

Następną próbką, którą poddano testy była próbka reprezentująca skały kajpru z otworu S – 3 z głębokości 1800 – 1900 m. Pokłady kajpru należą do utworów piętra Triasu górnego i częściowo środkowego. Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 203,6 a 232,5 mln lat.

Na fot. nr 69a – b pokazano okruchy skały naturalnej z otworu S – 3.



Fot. nr 69a. Kajper.



Fot. nr 69b. Inne ujęcie tej samej próbki.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła 22,5 ± 1 meq / 100 g iłu.

Próbka pod wpływem wody nie rozpadła się na fragmenty o różnej wielkości, ale uległa spękaniu. Cały proces trwał do dwóch godzin. Zachowanie próbki kajpru z otworu S -3 w wodzie, można zaobserwować na fot. nr 70a – b.

Po dodaniu 7% roztworu KCl, czy 26% roztworu NaCl, próbki skały zachowywały się podobnie jak w przypadku wody, to jest nie rozpadły się na fragmenty różnej wielkości, ale ulegały spękaniu. Na fot. nr 71a – b przedstawiono oddziaływanie roztworu KCl na próbkę skały, a na fot. nr 72a – b pokazano wpływ roztworu NaCl.

We wszystkich trzech przypadkach spękania nie były jednakowe dla wszystkich okruchów skalnych, ale zależały od składu mineralogicznego poszczególnych okruchów skały.



Fot. nr 70a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 70b. 4 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 71a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 71b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 72a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 72b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Test pęcznienia próbek okruchowych kajpru z otworu S – 3 w wodzie oraz roztworach soli został przedstawiony na wykresie nr 23. Tak jak w przypadku wcześniej wykonanych testów, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu. W przypadku wody po tym czasie przyrost objętości maleje do bardzo małych przyrostów rzędu 0,1 - 0,2% w ciągu trzech godzin pomiędzy poszczególnymi pomiarami. W roztworach soli przyrost objętości po trzech godzinach testu maleje praktycznie do 0.



Wykres nr 23. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia kajpru z otworu S – 3.

## 10. Kajper, otwór R – 5H, Niż Polski, Monoklina przedsudecka

Druga próbka reprezentująca skały kajpru, którą poddano testom była próbka z otworu R – 5H z głębokości 1511 – 1711 m. Pokłady kajpru należą do utworów piętra Triasu górnego i częściowo środkowego. Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 203,6 a 232,5 mln lat.

Na fot. nr 73a – b pokazano okruchy skały naturalnej z otworu R – 5H.



Fot. nr 73a. Kajper.



Fot. nr 73b. Inne ujęcie tej samej próbki.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $23 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Próbka kajpru z otworu R – 5H zachowuje się w wodzie i w roztworach soli tak jak próbka kajpru z otworu S – 3. Zachowanie próbki kajpru w wodzie oraz w roztworach soli można prześledzić na fot. od nr 74a – b do fot. nr 76a – b.

We wszystkich trzech przypadkach spękania nie były jednakowe dla wszystkich okruchów skalnych, ale zależały od składu mineralogicznego poszczególnych fragmentów skały.



Fot. nr 74a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 74b. 4 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 75a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 75b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 76a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 76b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Test pęcznienia próbek okruchowych kajpru z otworu R – 5H w wodzie oraz roztworach soli został przedstawiony na wykresie nr 24. Tak jak w przypadku wcześniej wykonanych testów, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu. W przypadku wody po tym czasie przyrost objętości maleje do bardzo małych przyrostów rzędu 0,1 - 0,2% w ciągu trzech godzin pomiędzy poszczególnymi pomiarami. W roztworach soli przyrost objętości w czasie praktycznie maleje do 0.



Wykres nr 24. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia kajpru z otworu R – 5H.

### 11. Trias dolny, głębokość ~2135 m, otwór T – 1K, Synklinorium pomorskie

Kolejną próbką reprezentującą skały ilaste jaką poddano testom była próbka skały pochodząca z triasu dolnego z otworu T – 1K z głębokości ~2135 m. Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 245,0 a 251,0 mln lat.

Na fot. nr 77 pokazano okruchy skały naturalnej z głębokości ~2135 m.



Fot. nr 77. Trias dolny z głębokości  $\sim$ 2135 m z otworu T - 1K.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła 14,5 ± 1 meq / 100 g iłu.

Próbka skały z triasu dolnego z głębokości ~2 135 m po dodaniu wody rozpada się przede wszystkim na bardzo drobne fragmenty. Proces rozpadu jest dość szybki, jednocześnie próbka powoli pęcznieje. Zachowanie próbki triasu dolnego ~2 135 m w wodzie przypomina zachowanie próbek retyku. Wpływ wody na próbkę z otworu T – 1k można zaobserwować na fot. nr 78a – b.

Po dodaniu 7% roztworu KCl, fragmenty skały w krótkim czasie uległy rozpadowi na mniejsze fragmenty. Nastąpił także przyrost objętości, ale mniejszy niż w przypadku wody. Na fot. nr 79a – b przedstawiono oddziaływanie roztworu KCl na próbkę skały.

W roztworze 26% NaCl, okruchy skały rozpadły się na fragmenty o różnej wielkości, część okruchów skalnych uległa spękaniu. Na fot. nr 80a – b pokazano wpływ roztworu NaCl.



Fot. nr 78a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 78b. 4 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 79a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 79b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 80a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 80b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Właściwości pęczniejące próbek okruchowych triasu dolnego ~2 135 m z otworu T – 1k w wodzie oraz roztworach soli zostały przedstawione na wykresie nr 25. Tak jak w przypadku wcześniej wykonanych testów, największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, w kolejnych godzinach przyrost objętości stopniowo maleje do 0.



Wykres nr 25. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **triasu** dolnego z głębokości ~2 135 m z otworu T – 1k.

## 12. Trias dolny, głębokość ~2335 m, otwór T – 1K, Synklinorium pomorskie

Drugą próbką reprezentującą skały z triasu dolnego była próbka z tego samego otworu T – 1K z głębokości ~2335 m. Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 245,0 a 251,0 mln lat.

Na Fot. nr 81 pokazano okruchy urobku z głębokości 2335 m.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła 20,5 ± 1 meq / 100 g iłu.

Próbka triasu dolnego z głębokości 2 335 m po dodaniu wody ulega spękaniu. Proces ten jest dość szybki. Zachowanie próbki triasu dolnego 2 335 m w wodzie jest inne niż w przypadku próbki z głębokości 2 135 m. Wpływ wody na próbkę skały z otworu T – 1k można zaobserwować na fot. nr 82a - b.

Podobnie, jak po dodaniu wody, próbki skały zachowywały się po dodaniu 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl. Na fot. nr 83a – b przedstawiono oddziaływanie roztworu KCl na próbkę skały, a na fot. nr 84a – b pokazano wpływ roztworu NaCl.



Fot. nr 81. Trias dolny z głębokości 2335 m z otworu T-1K.



Fot. nr 82a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 82b. 4 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 83a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 84b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.





Fot. nr 84a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.

Fot. nr 84b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Właściwości pęczniejące próbek okruchowych triasu dolnego ~2 335 m z otworu T – 1k w wodzie oraz roztworach soli zostały przedstawione na wykresie nr 26. Tak jak w przypadku wcześniej wykonanych testów, największy przyrost objętości następuje na początku testu, w kolejnych godzinach przyrost objętości praktycznie maleje do 0 z wyjątkiem testu pęcznienia w wodzie, gdzie przyrost objętości próbki jest rzędu części dziesiątych procenta między kolejnymi pomiarami.



Wykres nr 26. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia **triasu** dolnego z głębokości ~2 335 m z otworu T – 1k.

# 13. Czerwony ił solny, głębokość 2928,5 – 2942 m, otwór G – 10, Niż Polski, Monoklina przedsudecka.

Próbkę reprezentującą skały czerwonego ilu solnego otrzymano z otworu G – 10, z głębokość 2928,5 – 2942 m. Pokład czerwonego ilu solnego należy do okresu Permu, grupy Cechsztynu, cyklotemu Aller<sup>3</sup>. Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup>, wiek geologiczny próbki mieści się między 251 a 252 mln lat.

Czerwony ił solny jest bardzo charakterystyczną skałą dla pokładów cechsztynu na Niżu Polskim. Jest to bardzo plastyczna skała. Jej plastyczność wzrasta wraz z głębokością zalegania tego iłu. W trakcie przewiercania czerwonego iłu solnego nie obserwuje się w ogóle przyrostu aktywnej fazy stałej w płuczce, a jedyną metodą stabilizacji tego pokładu jest płuczka wiertnicza o odpowiedniej gęstości dla danego rejonu wiercenia. Czerwony ił solny jest już "in situ" napęczniały. Zalega on pomiędzy dwoma nieprzepuszczalnymi warstwami, to jest między anhydrytem pegmatytowym, a solą młodszą, stąd wyciskana podczas kompakcji woda nie mogła być nigdzie odprowadzona. Dotyczy to także wody powstałej podczas dehydratacji gipsu, jakim pierwotnie był anhydryt pegmatytowy.

Na fot. nr 85a – b pokazano fragmenty urobku z głębokości 2928,5 – 2942 m.



Fot. nr 85a. Czerwony ił solny.



Fot. nr 85b. Próbka czerwonego ilu solnego po wysuszeniu w 105 °C.

Na obu powyższych zdjęciach urobku czerwonego iłu solnego wyraźnie widać kryształy soli, a także białe okruchy anhydrytu.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $4 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$ iłu.

Próbka czerwonego iłu solnego po dodaniu wody oraz 7% roztworu KCl ulega rozpadowi na okruchy różnej wielkości. Kryształki soli obecne w próbce ulegają rozpuszczeniu. Zachowanie urobku czerwonego iłu solnego w wodzie pokazano na fot. nr 86a – b, a na fot. nr 87a – b przedstawiono wpływ roztworu KCl na urobek.

W 26% roztworze NaCl, od dużego fragmentu próbki urobku odpadł duży i bardzo mały fragment. Na fot. nr 88a – b przedstawiono oddziaływanie roztworu NaCl na próbkę skały.



Fot. nr 86a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 86b. 4 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 87a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 87b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 88a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 88b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Właściwości pęczniejące próbek urobku czerwonego iłu solnego z otworu G - 10 w wodzie oraz roztworach soli zostały przedstawione na wykresie nr 27. Tak jak w przypadku wcześniej wykonanych testów, największy przyrost objętości następuje na początku testu, w kolejnych godzinach przyrost objętości praktycznie maleje do 0. Jak widać na poniższym wykresie, przyrost objętości jest mały w porównaniu do wcześniej wykonanych testów.



Wykres nr 27. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia czerwonego ilu solnego z otworu G – 10.

## 14. Sylur, epoka Ludlow, otwór O – 2, Wyniesienie Łeby

Jedną z ostatnich próbek skał była próbka reprezentująca skały Syluru, epoki Ludlow. Próbkę urobku otrzymano z otworu O – 2 z głębokości 1 988 – 2 004 m. Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup> wiek geologiczny próbki mieści się między 418,7 a 422,9 mln lat.

Na fot. nr 89a – b pokazano okruchy skały naturalnej z głębokości 1 988 – 2 004 m.



Fot. nr 89a. Sylur, epoka Ludlow z otworu O - 2.



Fot. nr 89b. Inne ujęcie tej samej próbki.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $9 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Próbka skały syluru (epoka ludlow) z otworu O – 2 zachowuje się w wodzie i w roztworach soli praktycznie tak samo. Pod wpływem wody, czy roztworów soli, fragmenty okruchów skalnych ulegają spękaniu. Pęknięcia są pojedyncze i słabo widoczne. Zachowanie próbek syluru w wodzie oraz w roztworach soli można prześledzić na fot. od nr 90a – b do nr 92a – b.



Fot. nr 90a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 91a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 90b. 4 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 91b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 92a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 92b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Po zdekantowaniu wody oraz roztworów soli z próbek skał, próbki dały się rozdzielić na mniejsze fragmenty wzdłuż spękań. Na fot. nr 93a – c pokazano próbki po wyjęciu z wody i roztworów soli i rozdzieleniu na mniejsze fragmenty. Podobnie zachowywały się okruchy skalne Oxford Clay (fot. nr

60a – c). W odróżnieniu od Oxford clay, fragmenty skały rozpadały się wzdłuż spękań, były większe, dużo trudniej je przełamać w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni spękanej.



Fot. nr 93a. Próbka po wyjęciu z wody.



Fot. nr 93b. Próbka po wyjęciu z 7% roztworu KCl.



Fot. nr 93c. Próbka po wyjęciu z 26% roztworu NaCl.

Właściwości pęczniejące próbki skały syluru z epoki ludlow w wodzie oraz roztworach soli przedstawia wykres nr 28. Tak jak w przypadku wcześniej wykonanych testów, największy przyrost objętości następuje na początku testu, w kolejnych godzinach przyrost objętości praktycznie maleje do 0. Jak widać na poniższym wykresie, przyrost objętości jest stosunkowo mały w porównaniu do wcześniej wykonanych testów z wyjątkiem czerwonego iłu solnego.



Wykres nr 28. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia syluru z epoki ludlow z otworu O – 2.

## 15. Sylur, epoka Landower, otwór L – 3H, Wyniesienie Łeby

Ostatnią próbkę urobku, której właściwości pęczniejące sprawdzono, była próbka reprezentująca skały syluru z epoki landower z otworu L – 3H, głębokości ~ 2 900 m. Na podstawie Tablicy stratygraficznej Polski<sup>1, 2</sup> wiek geologiczny próbki mieści się między 428,2 a 443,7 mln lat.

Na fot. nr 94a – b pokazano okruchy skały naturalnej z głębokości ~ 2 900 m.



Fot. nr 94a. Sylur, epoka Lanower z otworu L - 3H.



Fot. nr 94b. Inne ujęcie tej samej próbki.

Zmierzona kationowa pojemność sorpcji wyniosła  $3,5 \pm 1 \text{ meq} / 100 \text{ g}$  iłu.

Próbka skały syluru (epoka landower) z otworu L – 3H zachowuje się w wodzie i w roztworach soli tak samo. Pod wpływem wody, czy roztworów soli, z fragmentami okruchów skalnych praktycznie nie dzieje się nic. Jeżeli pojawiają się spękania, to są one bardzo rzadkie i bardzo słabo widoczne. Zachowanie próbek syluru z epoki landower w wodzie oraz w roztworach soli można prześledzić na fot. od nr 95a – b do nr 97a – b.



Fot. nr 95a. Próbka tuż po dodaniu wody.



Fot. nr 95b. 4 godz. po dodaniu wody.



Fot. nr 96a. Próbka tuż po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 96b. 4 godz. po dodaniu roztworu KCl.



Fot. nr 97a. Próbka tuż po dodaniu roztworu NaCl.



Fot. nr 97b. 4 godz. po dodaniu roztworu NaCl.

Właściwości pęczniejące próbki syluru z epoki landower w wodzie oraz roztworach soli przedstawia wykres nr 29. W przypadku tych próbek trudno jest mówić o przyroście objętości, ponieważ jest on nieznaczny i taki sam zarówno dla wody jak i dla roztworów soli.



Wykres nr 29. Wpływ wody, 7% roztworu KCl oraz 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia syluru z epoki landower z otworu L – 3H.

## Publikacje wykorzystane w podrozdziale.

- 1. "Tablica Stratygraficzna Polski, Karpaty" Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 2008,
- 2. "Tablica Stratygraficzna Polski, Polska pozakarpacka" Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 2008,
- Dyjaczyński K., Mamczur St.: "Vademecum geologa dozoru materiały szkoleniowo – instruktażowe", Wydawnictwo ZZGNiG, Zielona Góra 1988;

# 4. PODSUMOWANIE

Niniejszy przewodnik po właściwościach pęczniejących skał nie wyczerpuje w całości tematu; spowodowane to jest dostępnością próbek skał ilastych i łupkowych z wierconych otworów. Brak opisu mineralogicznego poszczególnych próbek skał wynika z faktu, że wszystkie prace wykonano w ramach działalności Laboratorium Płynów i Cementów Exalo Drilling S.A., którego prace koncentrują się na badaniu płuczek wiertniczych i zaczynów cementowych. Uzupełnienie opisu o dane mineralogiczne poszczególnych skał wymagałoby przeprowadzenia zaawansowanych i kosztownych badań mineralogicznych, które zapewne umożliwiłyby lepsze zrozumienie właściwości pęczniejących skał ilastych. Jeżeli w przyszłości pojawi się możliwość wykonania takich badań to przewodnik zostanie o nie uzupełniony.

#### Doświadczenia laboratoryjne

W 2017 roku przeprowadzono w Laboratorium Płynów i Cementów Exalo Drilling S.A. pierwsze badania nad oddziaływaniem wody na skały ilaste. W następnych latach badania te zostały rozszerzone o nowe próbki skał pochodzących z otworów lub z wychodni, a także próbki surowców ilastych wykorzystywanych do produkcji bentonitów.

W technologii płuczek wiertniczych szeroko wykorzystywana jest sól potasowa oraz sól kamienna. Sól potasowa jest źródłem jonów potasu, które spełniają rolę inhibitora pęcznienia skał ilastych. Sól kamienna dodawana jest do płuczki dlatego, że zapobiega kawernowaniu otworu przy przewiercaniu pokładów soli, a także spełnia rolę inhibitora pęcznienia skał ilastych. Stąd postanowiono sprawdzić wpływ 7% roztworu KCl i 26% roztworu NaCl na skały ilaste i łupkowe oraz bentonity komercyjne. Do testów użyto wyłącznie czystych roztworów bez zawartości fazy stałej, czy polimerów.

Na podstawie przeprowadzonych badań zauważono, że w momencie kontaktu wody, czy roztworu soli następuje gwałtowny przyrost objętości próbki skały. Wielkość przyrostu objętości zależy od składu mineralnego danej próbki oraz procentowej zawartości poszczególnych minerałów ilastych. Dotyczy to praktycznie wszystkich próbek, które wykorzystano do przeprowadzenia testów pęcznienia, a przetestowane próbki można podzielić na trzy grupy:

### 1. Komercyjne bentonity

W teście pęcznienia prowadzonym w wodzie, komercyjne bentonity zachowują się inaczej niż inne próbki skał, co wynika z faktu, że głównym składnikiem komercyjnych bentonitów jest montmorylonit sodowy. Pęcznienie (przyrost objętości) w wodzie przy jej nadmiarze odbywa się w sposób ciągły. Zachowanie to jest spowodowane tym, że w wodzie liczba warstw monomolekularnych wzrasta na tyle,

że cząsteczki rozpadają się na pojedyncze pakiety. Podczas trwającego kilkadziesiąt godzin testu, próbka komercyjnego bentonitu pęcznieje aż do osiągnięcia górnej granicy pomiarowej przyrządu (wykres nr 11). Jest to cecha charakterystyczna dla komercyjnych bentonitów o dużej zawartości **montmorylonitu sodowego**.

Na wykresie nr 30A przedstawiono wpływ wody na próbki bentonitów komercyjnych użytych w testach oraz na Bentonit słonolubny SWDC (attapulgit) i Bentonit Standardowy OCMA (kaolinit).



Wykres nr 30A. Wpływ wody na szybkość i stopień pęcznienia próbek bentonitów komercyjnych, Bentonitu słonolubnego SWDC i Bentonitu Standardowego OCMA. W nawiasie podano kationową pojemność sorpcyjną (CEC).

Szybkość przyrostu objętości poszczególnych próbek komercyjnych bentonitów zależy od zawartości montmorylonitu sodowego w danym produkcie. W przypadku próbek o tej samej wartości kationowej pojemności sorpcyjnej i przy tych samych warunkach testu, różnica w szybkości przyrostu objętości może wynikać jedynie z uziarnienia poszczególnych próbek.

W przypadku 7% roztworu KCl, komercyjne bentonity zachowują się tak samo jak pozostałe próbki skał, tj. w pierwszych trzech godzinach testu następuje największy przyrost objętości, by w następnych praktycznie zmaleć do zera. Takie zachowanie można wyjaśnić faktem, że w pierwszym etapie następuje wypełnianie przestrzeni międzypakietowej wodą i zastąpienie jonów sodu przez jony potasu. Ponieważ kation potasu pozostaje niehydratyzowany, a w przestrzeni międzypakietowej powstaje tylko

pojedyncza warstwa monomolekularna wody, następuje stabilizacja struktury bentonitu przez jon potasu. Na wykresie nr 30B przedstawiono wpływ 7% roztworu KCl na próbki bentonitów komercyjnych użytych w testach oraz na Bentonit słonolubny SWDC (attapulgit) i Bentonit Standardowy OCMA (kaolinit).



Wykres nr 30B. Wpływ 7% roztworu KCl na szybkość i stopień pęcznienia próbek bentonitów komercyjnych, Bentonitu słonolubnego SWDC i Bentonitu Standardowego OCMA. W nawiasie podano kationową pojemność sorpcyjną (CEC).

W 26% roztworze NaCl zachowanie bentonitów jest identyczne, jak w przypadku pozostałych próbek skał. W pierwszych trzech godzinach testu następuje przyrost objętości próbki, który następnie maleje do dziesiątych części procenta pomiędzy kolejnymi pomiarami. Spowodowane jest to dwoma przeciwstawnymi zjawiskami, a mianowicie z jednej strony mamy kation sodu , którego obecność zwiększa pęcznienie montmorylonitu, a z drugiej strony mamy elektrolit o dużym stężeniu, czyli roztwór nasycony chlorku sodu, który zmniejsza ilość warstw monomolekularnych wody między pakietami.

Na wykresie nr 30C przedstawiono wpływ 26% roztworu NaCl na próbki bentonitów komercyjnych użytych w testach oraz na Bentonit słonolubny SWDC (attapulgit) i Bentonit Standardowy OCMA (kaolinit).



Wykres nr 30C. Wpływ 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia próbek bentonitów komercyjnych, Bentonitu słonolubnego SWDC i Bentonitu Standardowego OCMA. W nawiasie podano kationową pojemność sorpcyjną (CEC).

Uogólniając, przyrost objętości bentonitów komercyjnych w czasie, nie jest jednakowy dla wszystkich próbek, ale zależy od uziarnienia bentonitów od ich wilgotności oraz od procentowej zawartości montmorylonitu sodowego w próbce.

# 2. Skały ilaste pochodzące z wychodni (kamieniołomów) oraz wykorzystywane do produkcji bentonitów komercyjnych

Głównym składnikiem iłów, które wykorzystywane są do produkcji bentonitów komercyjnych jest montmorylonit wapniowy lub magnezowy. Zachowanie się tych iłów w wodzie jest podobne jak innych próbek użytych do testów pęcznienia, czyli największy przyrost objętości następuje w ciągu 3 pierwszych godzin trwania testu, a następnie stopniowo maleje praktycznie do dziesiątych części procenta między poszczególnymi pomiarami. W przypadku wysuszonej próbki, w pierwszej kolejności ulega zwilżeniu zewnętrzna powierzchnia blaszek, następnie woda wypełnia przestrzenie międzypakietowe, następuje hydratacja kationów wymiennych. Następuje wzrost odległości między pakietami na skutek pojawienia się od jednej do czterech warstw monomolekularnych wody. Jest to widoczne na wykresach pęcznienia poszczególnych próbek, gdzie przyrost objętości następuje w pierwszej fazie testu, a następnie praktycznie maleje do dziesiątych części procenta między poszczególnymi pomiarami. Na wykresie nr 31A przedstawiono wpływ wody na próbki skał ilastych wykorzystywanych do produkcji bentonitów komercyjnych użytych w testach oraz na próbki skał

ilastych pochodzących z wychodni (kamieniołomów). Zarówno jedne jak i drugie próbki nie uległy "skażeniu" płuczką wiertniczą. Zachowanie obu rodzajów próbek w wodzie jest identyczne.



Wykres nr 31A. Wpływ wody na szybkość i stopień pęcznienia próbek skał ilastych wykorzystywanych do produkcji bentonitów komercyjnych i skał ilastych pochodzących z wychodni (kamieniołomu). W nawiasie podano kationową pojemność sorpcyjną (CEC).

Na wykresach nr 31A-C przebieg testu pęcznienia w czasie 18 godzin ponieważ części testów wykonano przed 2020 kiedy testy prowadzono w krótszym czasie. Nie ma to żadnego wpływu na obraz zjawiska pęcznienia obu rodzajów próbek skał ilastych.

W 7% roztworze soli potasowej (KCl), jak i w 26% roztworze chlorku sodu (NaCl), największy przyrost objętości następuje w pierwszych trzech godzinach testu, a następnie maleje, praktycznie do zera. Zachowanie to jest podobne do zachowania się bentonitów, a mechanizm pęcznienia jest taki sam. Na wykresie nr 31B przedstawiono wpływ 7% roztworu KCl, a na wykresie nr 31C przedstawiono wpływ 26% roztworu NaCl na próbki skał ilastych wykorzystywanych do produkcji bentonitów komercyjnych użytych w testach oraz na próbki skał ilastych pochodzących z wychodni (kamieniołomów).


Wykres nr 31B. Wpływ 7% roztworu KCl na szybkość i stopień pęcznienia próbek skał ilastych wykorzystywanych do produkcji bentonitów komercyjnych i skał ilastych pochodzących z wychodni (kamieniołomu). W nawiasie podano kationową pojemność sorpcyjną (CEC).



Wykres nr 31C. Wpływ 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia próbek skał ilastych wykorzystywanych do produkcji bentonitów komercyjnych i skał ilastych pochodzących z wychodni (kamieniołomu). W nawiasie podano kationową pojemność sorpcyjną (CEC).

#### 3. Skały naturalne (urobek wiertniczy)

W przypadku skał naturalnych (urobku wiertniczego ) przyrost objętości, zarówno w wodzie jak i w roztworach soli, przebiega podobnie jak w przypadku skał ilastych używanych do produkcji bentonitu z tą różnicą, że jest on mniejszy. Wielkość pęcznienia zależy od składu mineralogicznego danej skały, od wieku geologicznego i głębokości zalegania. Generalnie, im starsza skała, tym jej kationowa pojemność sorpcyjna jest mniejsza, a to przekłada się na mniejsze zdolności pęczniejące skały.

W młodszych oraz płycej zalegających warstwach skał ilastych występują minerały ilaste o różnych właściwościach pęczniejących (kaolinit, smektyt, illit, minerały mieszanopakietowe) w zmiennych proporcjach, więc przyrost objętości jest wypadkową ich składu mineralnego. W przypadku najstarszych skał przeważają minerały ilaste niepęczniejące (miki), stąd ich niski przyrost objętości, który wynika z faktu, że pokrywają się wodą adsorpcyjną tylko na powierzchniach zewnętrznych pakietu. Ma to swoje konsekwencje w procesie wiercenia otworów.

Wyjątkiem wśród przetestowanych próbek naturalnych była próbka miocenu z otworu B – 1, z głębokości 500 m, a mianowicie ponad 50% próbek testowanych w wodzie uległo rozpadowi przed zakończeniem testu. Wyjaśnienie takiego zachowania wymaga przeprowadzenia bardzo dokładnej analizy mineralogicznej próbki, można tylko przypuszczać, że dużą część próbki stanowią składniki nieilaste słabo scementowane. Próbka urobku z tego samego otworu i tego samego okresu geologicznego, ale z głębokości 1 500 m zachowuje się jak pozostałe testowane próbki naturalne, czyli próbka nie uległa rozpadowi przed zakończeniem testu.

Na wykresach nr 32A-C Przedstawiono wpływ wody (nr 32A), 7% roztworu KCl (nr 32B) i 26% roztworu NaCl (nr 32C) na próbki urobku z różnego wieku (piętra) geologicznego. Na wykresach zestawiono skały, które miały kontakt z płuczką wiertniczą.



Wykres nr 32A. Wpływ wody na szybkość i stopień pęcznienia próbek urobku wiertniczego (skał ilastych poddanych działaniu płuczki wiertniczej. W nawiasie podano kationową pojemność sorpcyjną (CEC).



Wykres nr 32B. Wpływ 7% roztworu KCl na szybkość i stopień pęcznienia próbek urobku wiertniczego (skał ilastych poddanych działaniu płuczki wiertniczej. W nawiasie podano kationową pojemność sorpcyjną (CEC).



Wykres nr 32C. Wpływ 26% roztworu NaCl na szybkość i stopień pęcznienia próbek urobku wiertniczego (skał ilastych poddanych działaniu płuczki wiertniczej. W nawiasie podano kationową pojemność sorpcyjną (CEC).

## Doświadczenia przemysłowe

Skały ilaste należą do skał osadowych i mogą stwarzać problemy w trakcie ich przewiercania ze względu na swoją dużą różnorodność. Znajomość ich budowy oraz właściwości może pomóc w bezpiecznym i bezawaryjnym przewiercaniu tych skał. Należy pamiętać, że stabilność otworu w przewiercanych pokładach skał ilastych <u>nie zależy</u> tylko od samej płuczki wiertniczej posiadającej najlepsze właściwości inhibicyjne.

W trakcie wiercenia pokładów ilastych i łupkowych mamy do czynienia z oddziaływaniami fizycznymi (mechanicznymi) i chemicznymi między płuczką wiertniczą, przewodem wiertniczym, a ścianą otworu. O ile płuczka wiertnicza odpowiada za oddziaływania chemiczne, to oddziaływania fizyczne (mechaniczne) zależą nie tylko od płuczki wiertniczej.

Do czynników fizycznych (mechanicznych) zaliczamy między innymi:

- Erozję ściany otworu na skutek przepływu z dużą prędkością płuczki w przestrzeni pierścieniowej,
- Bicie przewodu wiertniczego o ściany otworu,
- Tłokowanie przewodu wiertniczego oraz udary hydrauliczne w trakcie wyciągania i zapuszczania przewodu w otworze,

- Naprężenia występujące w skałach ilastych i łupkowych,
- Inwazję płuczki wiertniczej w formację ilastą lub łupkową.

Nie istnieje jedna recepta na przewiercanie warstw ilastych i łupkowych, tak jak nie istnieje jeden stały profil stratygraficzny dla Polski. Każdy rejon wiercenia różni się stratygrafią, to znaczy, że dane warstwy ilaste mogą zalegać płytko lub być pogrzebane głębiej. Będą się te rejony różnić też miąższością pokładu ilastego, procentową zawartością składników nieilastych. Istnieją także luki stratygraficzne, co oznacza, że dana warstwa ilasta lub łupkowa nie występuje w danym rejonie geologicznym. Na właściwości fizyko-chemiczne warstw ilastych i łupkowych ma wpływ także proces diagenezy. Uogólniając, młode geologicznie, płytko zalegające skały są miękkie, słabo zwięzłe, plastyczne, o dużej porowatości. Wraz z wiekiem geologicznym skały ilaste są bardziej skrystalizowane, scementowane, a porowatość jest zredukowana. Wzrasta ich twardość, a jednocześnie ulega zmniejszeniu kationowa pojemność sorpcyjna, co jest związane z przemianami diagenetycznymi skały. Od tej reguły mogą pojawiać się wyjątki, czego przykładem jest czerwony ił solny, którego pokłady zalegają między dwiema warstwami nieprzepuszczalnymi, to jest między anhydrytem pegmatytowym, a solą młodszą. Jest to skała plastyczna, a jednocześnie niepęczniejąca.

Uwzględniając badania pęcznienia skał ilastych i łupkowych w wodzie i roztworach soli, a także właściwości fizyko-chemiczne można stwierdzić, że:

## A. Osad filtracyjny

Ważną rolę spełnia osad filtracyjny, który stanowi barierę dla wnikania filtratu w skały. Cienki, elastyczny osad stabilizuje ściany otworu, ogranicza możliwość przyklejenia się przewodu wiertniczego na skutek ciśnienia różnicowego, zapobiega zmniejszeniu średnicy otworu na skutek pęcznienia skał ilastych. Dlatego należy unikać zdzierania osadu filtracyjnego ze ścian otworu, ponieważ prowadzi to destabilizacji ścian otworu. Na fot. nr 98a – b pokazano fragmenty zdartego osadu filtracyjnego.



Fot. nr 98a. Fragment zdartego osadu filtracyjnego



Fot. nr 98b. Inne ujęcie tej samej próbki.

Każde zdarcie osadu filtracyjnego ze ściany otworu powoduje, że płuczka ponownie wchodzi w interakcję ze skałą, co powoduje jej przyrost objętości i zmniejszenie średnicy otworu. Jest to szczególnie widoczne przy przewiercaniu skał ilastych wrażliwych na hydratację (uwodnienie).

W tych skałach należy także unikać dużych prędkości przepływu płuczki w przestrzeni pierścieniowej ze względu na zjawisko erozji ścian otworu. W ten sposób niszczony jest osad filtracyjny, a płuczka ma ciągły kontakt ze skałą co powoduje jej hydratację (uwodnienie).

Należy przy tym pamiętać, że w skałach łupkowych zdiagenezownych, charakteryzujących się niską kationową pojemnością sorpcyjną, małą porowatością, osad filtracyjny nie odgrywa takiej roli jak w przypadku skał ilastych wrażliwych na hydratację (uwodnienie). Natomiast należy dalej unikać dużych prędkości płuczki wiertniczej ze względu na możliwość "wyrywania" okruchów skalnych ze ściany otworu, co może prowadzić do "sypania" otworu.

Przykładem na obszarze Polski pozakarpackiej (tzw. Niż polski) są utwory triasu górnego, czyli utwory retyku i zalegające poniżej utwory kajpru. Pokłady retyku należą do skał ilastych szczególnie wrażliwych na uwodnienie, gdzie do jego przewiercenia stosuje się płuczki inhibitowane ograniczające do minimum hydratację skały. W przypadku retyku, nawet najlepsze właściwości inhibitujące płuczki nie pomogą, jeżeli będzie zbyt duża prędkość przepływu płuczki w przestrzeni pierścieniowej, duże udary hydrauliczne w trakcie uruchamiania cyrkulacji płuczki, czy tłokowanie w trakcie wyciągania i zapuszczania przewodu wiertniczego. Może to doprowadzić do "sypania" utworów retyku. Jest to widoczne przy porównaniu kształtów próbki skalnej z otworu B - 5H (fot. nr 61a - b) pobranej w trakcie "sypania otworu" ze zwiercinami pochodzącymi z otworu G - 12K (fot. nr 65).

Odmiennie zachowuje się zalegający poniżej retyku kajper, a mianowicie jest on mniej wrażliwy na hydratację, ale musi być stabilizowany odpowiednią gęstością płuczki wiertniczej. Wynika to z faktu, że w kajprze występują wkładki gipsu lub anhydrytu, a w niektórych rejonach także sól kamienna. Zbyt niska gęstość płuczki wiertniczej użyta do przewiercania kajpru powoduje, że otwór zaczyna "sypać". To właśnie okruchy skalne kajpru pochodzące z "sypania" wykorzystano do testów pęcznienia (otwór S - 3, fot. nr 69a – b oraz otwór R - 5H, fot. nr 73a – b).

#### B. Stabilność skał ilastych i łupkowych

Problem stabilności ścian otworu w skałach ilastych, ilasto-łupkowych i łupkowych jest skomplikowany ponieważ skały te nie są jednorodne. Z jednej strony mamy skały miękkie, plastyczne, porowate, a z drugiej strony skały twarde o bardzo małej porowatości i przepuszczalności. W przypadku pierwszej grupy skał, musimy zwrócić uwagę na właściwości inhibitujące płuczki. Skały te łatwo ulegają rozkruszeniu (rozpadowi) na bardzo małe cząsteczki, co prowadzi do wzrostu koncentracji fazy stałej w płuczce wiertniczej. Często w płuczkach wiertniczych obserwowano wzrost aktywnych części bentonitu (ACB / MBT) przy przewiercaniu skał ilastych o kationowej pojemności sorpcji do 20 –

22 meq/100 g iłu. Przekłada się to na wzrost parametrów reologicznych płuczki, to jest na lepkości plastyczną (PV), granicę płynięcia (YP) i żele (G), a także na wzrost gęstości płuczki. W przypadku skał łupkowych o małej pojemności sorpcyjnej kationów i niskiej zdolności pęcznienia na poziomie do 15%, stosowanie płuczek o wysokiej zdolności inhibicji pęcznienia iłów niekoniecznie zapewni stabilizację ścian otworu. Źle dobrane narzędzia wiercące spowodują, że skała będzie "mielona", ale nie przełoży się to na wzrost koncentracji aktywnych części bentonitu (ACB / MBT) w płuczce wiertniczej. Skały te są najczęściej kruche, ale o dużej twardości, przez co są podatne na uszkodzenia mechaniczne. Objawem takiego uszkodzenia będzie "sypanie" skały.

Dlatego też przy przewiercaniu skał ilastych <u>należy zwrócić uwagę na technikę wiercenia otworu</u>. Dobrą praktyką powinna być współpraca osób zajmujących się płuczką wiertniczą, osób odpowiedzialnych za technologię wiercenia, geologów. <u>Nawet najlepsza płuczka nie zapobiegnie</u> <u>destabilizacji skał ilastych i łupkowych przy źle dobranym zestawie wiertniczym i źle dobranych</u> <u>parametrach hydraulicznych wiercenia.</u>

## C. Kontrola fazy stałej

Czynnikiem, który wpływa korzystnie na kondycję płuczki wiertniczej, a w konsekwencji na parametry wiercenia, jest zawartość najdrobniejszej fazy stałej, zwłaszcza tej poniżej 2 µm. Wzrost zawartości w płuczce najdrobniejszej fazy stałej, przede wszystkim ilastej, powoduje, że rosną właściwości plastyczne płuczki wiertniczej. Przejawia się to wzrostem lepkości plastycznej (PV), granicy płynięcia (YP), żeli (G) oraz koncentracji aktywnej fazy stałej (ACB / MBT). Przekłada się to na wzrost oporów przepływu, możliwość wystąpienia efektu tłokowania, wzrost udarów ciśnienia przy zapuszczeniu przewodu i uruchomieniu cyrkulacji. Stąd ważne jest usuwanie nadmiaru ilastej fazy stałej z płuczki wiertniczej przy pomocy napowierzchniowego systemu jej oczyszczania (sita, hydrocyklony, wirówka dekantacyjna, stacja flokulcyjna).

# 5. LITERATURA

Przy pisaniu niniejszego poradnika korzystano z literatury, którą podzielona na dwie grupy. Pierwszą grupą stanowią są pozycje podstawowe, bez których poradnik by nie powstał; są to:

- 1. Stoch L.: "Minerały ilaste", Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1974;
- 2. Pod red. Maneckiego A. i Muszyńskiego M.: "Przewodnik do petrografii", Uczelniane Wyd. Naukowo – Dydaktyczne AGH, Kraków 2008;
- 3. Kozłowski K., Łapot W., "Petrografia skał osadowych", Skrypt Uniwersytetu Śląskiego nr 440, Katowice 1989;
- 4. Bolewski A.: "Mineralogia szczegółowa", Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1965;
- 5. Środoń J., "Minerały ilaste w procesach diagenezy", Przegląd Geologiczny, vol 44, nr 6, 1996;
- Maliszewska A., "Wybrane zagadnienia diagenezy skał klastycznych", Przegląd Geologiczny, vol 44, nr 6, 1996;
- 7. "Tablica Stratygraficzna Polski, Karpaty" Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 2008;
- 8. "Tablica Stratygraficzna Polski, Polska pozakarpacka" Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 2008;

Drugą grupę stanowią pozycje uzupełniające i obejmują następujące prace:

- 9. Brański P., "Skład minerałów ilastych w osadach Triasu i Jury Basenu polskiego zapis zmian paleoklimatu i paleośrodowiska", Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 444, 15-32, 2011;
- 10. Goc A., Wojtasiak P., Piotrowski J., Stec M., "The influence of water on various clay rocks", AGH Drilling, Oil, Gas, vol 35, nr 1, 2018;
- 11. Bielewicz D.: "Płyny wiertnicze", Wydawnictwa AGH, Kraków 2009;
- 12. Wysocki S., Wiśniowski R., Uliasz M., Zima G., Gaczoł M., "Nowe wodnodyspersyjne płuczki wiertnicze do przewiercania skał ilastych", Wydawnictwa AGH, Kraków 2017;
- 13. Wysocki S., Wójtowicz A., Gaczoł M., "Influence of ionic hydration's inhibitors on swelling of clays and shales", AGH Drilling, Oil, Gas, vol 33, nr 2, 2016;
- 14. Przelaskowska A., Klaja A., "Pomiary pojemności wymiany kationowej (CEC) w badaniach skał osadowych", Nafta-Gaz 2014, nr 7, s. 432–438;
- Przelaskowska A., Kowalska S., "Charakterystyka pojemności wymiany kationowej CEC skał ilastych o różnym stopniu diagenezy", Nafta-Gaz 2016, nr 7, s. 513–519, DOI: 10.18668/NG.2016.07.03;

- Łykowska G., Klaja J., Przelaskowska A., Zagórska A., "Wydzielanie i charakterystyka frakcji pylastej (silt) w skałach mułowcowych zapadliska przedkarpackiego", Nafta-Gaz 2018, nr 4, s. 259–269, DOI: 10.18668/NG.2018.04.01;
- Przelaskowska A., Łykowska G., Klaja J., Kowalska S., Gąsior I., "Application of the cation exchange capacity parametr (CEC) to the characterisation of the swelling capacity of lower Paleozoic, Carpathian Flysch and Miocene Carpathian Foredeep clay rocks", Nafta-Gaz 2015, nr 6, s. 384–389;
- Zima G., Uliasz M., Błaż S., Jasiński B., Wiśniowski R., Wysocki S., "Nowe rodzaje inhibitorów i ich wpływ na właściwości hydratacyjne skał ilasto-łupkowych", Nafta-Gaz 2017, nr 1, s. 36–42, DOI: 10.18668/NG.2017.01.04;
- 19. Błaż S., "Płuczki lateksowo-glinowe do przewiercania niestabilnych formacji łupkowych", Nafta-Gaz 2018, nr 7, s. 526–534, DOI: 10.18668/NG.2018.07.06;
- 20. Uliasz M., Zima G., Jasiński B., Szajna A., Witek E., "Ocena wpływu poliwinyloaminy na inhibitujące właściwości płuczki wiertniczej", Nafta-Gaz 2018, nr 9, s. 669–675, DOI: 10.18668/NG.2018.09.05;
- 21. Uliasz M., "Rola związków glinu w stabilizowaniu skał ilasto-łupkowych", Nafta-Gaz 2020, nr 1, s. 29-36, DOI: 10.18668/NG.2020.01.04;

# PODZIĘKOWANIA

"Przewodnik po właściwościach pęczniejących wybranych skał ilastych i łupkowych" nie powstałby bez pomocy osób, które podzieliły się swoją wiedzą i doświadczeniem z zakresu płynów wiertniczych, technologii wiercenia, czy pracy laboratoryjnej.

Pragnę podziękować Panu Januszowi Dysze za przekazaną wiedzę z zakresu płuczek wiertniczych, Pragnę podziękować Pani Prof. Dr Hab. Inż. Danucie Bielewicz za wieloletnią współpracę między innymi przy badaniach zjawiska pęcznienia skał ilastych,

Pragnę podziękować Panu Prof. Dr Hab. Inż. Tomaszowi Bajdzie za merytoryczne sprawdzenie pracy i jej recenzję,

Pragnę podziękować Panu Andrzejowi Wielgusowi za przekazaną wiedzę z zakresu wiertnictwa,

Pragnę podziękować Panu Jarosławowi Piotrowskiemu za przekazaną wiedzę z zakresu geologii,

Pragnę podziękować wszystkim byłym i obecnym pracownikom <u>najlepszego Laboratorium Płynów</u> <u>i Cementów Exalo Drilling S.A. w Zielonej Górze</u>, a w szczególności podziękować Panu Zbigniewowi Obuchowi i Pani Patrycji Wojtasiak.

Pragnę podziękować wszystkim byłym i obecnym pracownikom <u>najlepszego na świecie Serwisu</u> <u>Płynów Wiertniczych Exalo Drilling S.A.</u>, za dostarczenie próbek okruchowych skał ilastych oraz uwagi praktyczne dotyczące przewiercanych pokładów skał ilastych.