

JAN J. GŁOGOCZOWSKI

NIEKTÓRE WŁASNOŚCI BENTONITÓW I IŁÓW BENTONITOWYCH Z CHMIELNIKA

(14 fig.)

*Some properties of bentonites and bentonitic clays
from Chmielnik*

(14 fig.)

Streszczenie: W związku z poszukiwaniem iłów nadających się do użytku w wiertnictwie przeprowadzono badania iłów bentonitowych i bentonitów z Chmielnika. Iły zwane bentonitowymi składają się głównie z illitu oraz zmiennej ilości montmorylonitu. Bentonity występujące w formie cienkich warstewek są niemal czystym montmorylonitem żelazo-wapniowym. Pojemność wymiany jonowej bentonitów jest niska. W czasie długotrwałego mielenia iłów bentonitowych —prowadzonego w różnych warunkach — ulega dużym zmianom kształt krzywych termicznych, co wskazuje na przechodzenie pierwotnego zespołu minerałów ilastych (głównie illitu) w nowe nie rozpoznane bliżej minerały, zbliżone do grupy minerałów montmorylonitowych.

WSTĘP

Zagadnienie płuczek wiertniczych stanowi obecnie w wiertnictwie jedno z zasadniczych zagadnień, których rozwiązanie pozytywne decyduje o sukcesach wiercenia głębokich otworów. Najczęściej płuczkami wiertniczymi są zawiesiny minerałów ilastych powstające samorzutnie w czasie zwiercania skał ilastych. Jednakże nie zawsze zawiesiny te posiadają odpowiednie własności, które powinny cechować dobrą płuczkę. Własnościami odgrywającymi zasadniczą rolę są: mała wiskoza, duża tiksotropia, jak najmniejsza filtracja (przenikanie wody przez utworzony na ścianach odwiertu osad), wreszcie odpowiedni do głębokości i spodziewanych wystąpień gazu czy też ropy, ciężar właściwy.

Dlatego dla uzyskania płuczek o dobrych własnościach stosuje się wybrane iły naturalne lub odpowiednio spreparowane. Niezależnie od tego stosuje się regulowanie własności płuczki przez odpowiednie dodatki chemikaliów.

Z minerałów ilastych najważniejszą rolę odgrywa tutaj montmorylonit, którego zawiesiny wodne odznaczają się najlepszymi właściwościami reologicznymi. Dlatego poszukiwania w skali przemysłowej prowadzone są w kierunku znalezienia ilów montmorylonitowych, a szczególnie bentonitów. Iły te przerabia się następnie metodą suszenia i mielenia wraz z dodatkiem środków dyspergujących na sproszkowane materiały do płuczek.

WYSTĘPOWANIE MIOCEŃSKICH BENTONITÓW I IŁÓW BENTONITOWYCH W POLSCE

Występowanie ilów bentonitowych i bentonitów związanych z utworami miocenu znane jest w polskiej literaturze geologicznej od 1935 r. z szeregu publikacji. Dane te odnoszą się głównie do okolic Krzemieńca i Lwowa. A. M. Denisow (1955), M. Kamieński (1935), M. Kampioni (1935), G. J. Molawko (1955), J. Czarnocki (1939), Zb. Sujkowski (1935 b), Zb. Sujkowski (1935 c).

Tabela 1

T o r t o n			S a r m a t		
dolny	środkowy	górny	dolny	środkowy	
I					Lwów g. Kortumowa 1
I					Lwów g. Chołm Sławy 1
I					Nowosiółki 1
III					Stary Poczajew 1
I					Tiaczewo 1
I					Weryń 1
I					Kije k/Buska Zdr. 2
		II			Borki Dominikańskie 1
		I			Ratyń 1
		I			Lwów Kajzerwald 1
		I			Lubień Mały 1
		I			Opoka k/Rachowa 3
		I	I		Chmielnik 4
			I		Krzemieniec 1
			I		Zołoby 1
helwet			I		Zukowiec 1
w. br. węgl.			I		Sznury 1
I		I			Wrzawy 5

dane wg 1- J. J. Piekuna, 2- W. Kracha, 3- J. Czarnockiego, 4- Z. Kirchnera, 5- K. Kowalewskiego.

Z załączonej tabeli 1, zestawionej na podstawie zaczerpniętych z opracowań J. Czarnockiego (1939), W. Kracha (1955), Z. Kirchnera (fide J. Kicuła i W. Moryc 1956), I. F. Piekuna (1956), wynika, że w miocenie bentonity występują zasadniczo w dwóch poziomach: a) dolnym tortonie, b) tortonie górnym i dolnym sarmacie. Ostatnio stwierdzono występowanie bentonitu również w warstwach brunatno-węglowych helwetu. Krzywe termiczne tych bentonitów (11, 16, 18) przedstawiono na rysunkach (fig. 1 — 3).

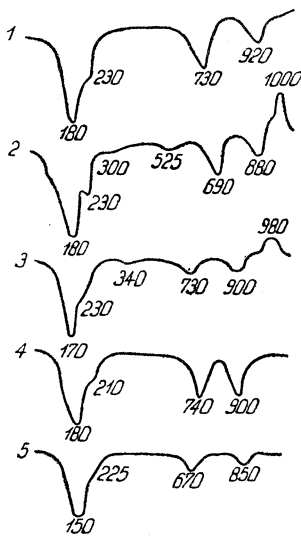


Fig. 1. Krzywe termiczne różnicowe bentonitów tortonu dolnego (wg J. F. Piekuna 1956).

1 — Lwów; 2 — Stary Poczajew; 3 — Chołm Sławy; 4 — Weryń; 5 — Tiaczewo

Fig. 1. Differential thermal curves of the Lower Tortonian bentonites (according to J. F. Piekun 1956).

1 — Lwów; 2 — Stary Poczajew; 3 — Chołm Sławy; 4 — Weryń; 5 — Tiaczewo

Fig. 2. Krzywe termiczne różnicowe bentonitów tortonu górnego (wg J. F. Piekuna, 1956).

1 — Borki Dominikańskie; 2 — Kajzerwald; 3 — Lubień Mały; 4 — Ratyń

Fig. 2. Differential thermal curves of the Upper Tortonian bentonites (according to J. F. Piekun, 1956).

1 — Borki Dominikańskie; 2 — Kajzerwald; 3 — Lubień Mały; 4 — Ratyń

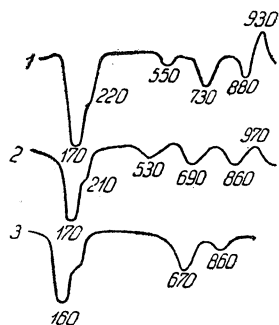
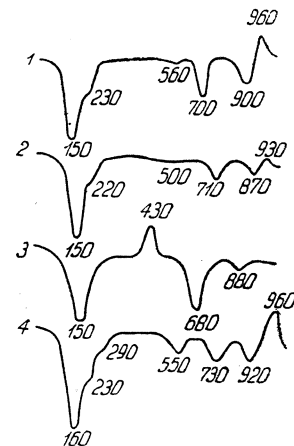


Fig. 3. Krzywe termiczne różnicowe bentonitów sarmatu dolnego (wg J. F. Piekuna, 1956).

1 — Krzemieniec; 2 — Żołoby; 3 — Żukowiec

Fig. 3. Differential thermal curves of the Lower Sarmatian bentonites (according to J. F. Piekun 1956).

1 — Krzemieniec; 2 — Żołoby; 3 — Żukowiec

Na południowym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich znane były od dawna drobne wystąpienia bentonitu, niektóre z nich eksploatowano na małą skalę.

J. Czarnocki (1939) opisuje jedną z pierwszych kopalń bentonitu w Opoce pod Rachowem. Bentonit występuje tutaj pod wapieniami drobnolitolitowymi wieku górnortonońskiego jako warstwa dochodząca do 90 cm miąższości. Bentonit ten wykorzystywany był do produkcji ziemi odbarwiającej pod nazwą „Supersileton”.

W. Krach wspomina o jednym z wystąpień bentonitu w przekopie kolejowym w Kijach koło Buska Zdroju (1955) w poziomie nadlitolitowym tortonu dolnego.

W jednej z najnowszych prac K. Kowalewski (1957) donosi o znalezieniu bentonitu w odwiercie przewiercającym utwory miocenu w widłach Wisły i Sanu w miejscowości Wrzawy. Otwór ten na głębokości 131,90 do 132,40 m nawiercił margiel jasnoszary z warstewką bentonitu o grubości 1,5 cm i tufitu o grubości 0,5 cm. Horyzont ten należy do warstw gipsowych tortonu górnego. Dalej na głębokości 172,40 — 174,10 oraz 182,40 stwierdzono występowanie drugiego horyzontu bentonitowego w warstwach brunatno-węglowych helwetu. Występowanie bentonitu w helwecie jest pierwszym znanym dotychczas w literaturze stwierdzeniem znalezienia bentonitu w utworach tego wieku.

W pierwszych latach po wojnie bentonity oraz tzw. ily bentonitowe eksploatowane były intensywnie w rejonie Chmielnika. Prowadzono nawet próby wykorzystania ich jako surowców do produkcji sproszkowanych materiałów do płuczki wiertniczej. Eksploatacja tych iłów została jednak w ostatnich latach bardzo ograniczona.

Ostatnio na bentonity i ily bentonitowe tego rejonu zwrócił uwagę przemysł naftowy, poszukując wysokowartościowych surowców do produkcji sproszkowanych materiałów do płuczki wiertniczej. Instytut Naftowy prowadził w tym celu od szeregu lat systematyczne badania iłów tak karpackich, jak i pozakarpackich (Czajkowska 1952).

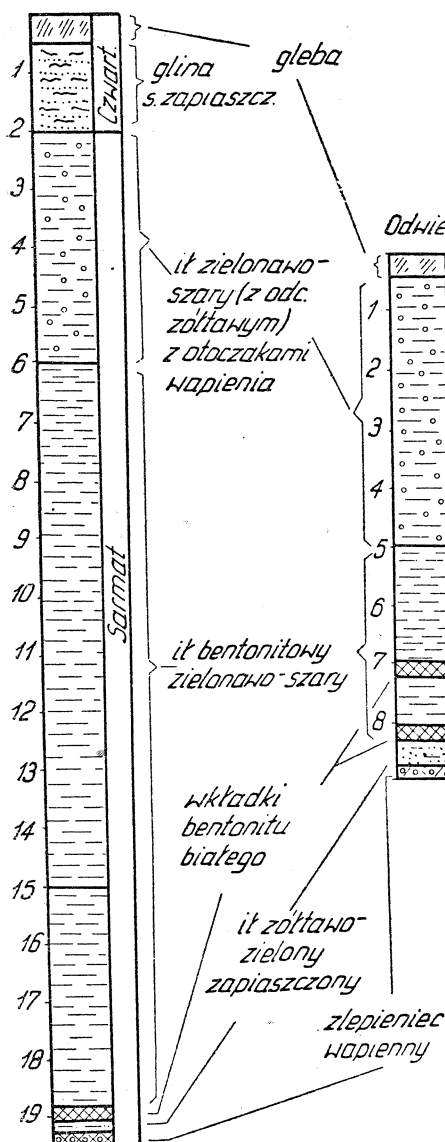
Wykonane ostatnio prace badawcze jak i geologiczne pozwoliły na ocenę tych iłów pod względem przydatności ich dla przemysłu, rzucając równocześnie światło na ich charakterystykę mineralogiczną i chemiczną.

Bentonity w pobliżu Chmielnika występują jako prawie jednolita warstwa grubości od kilku do kilkunastu cm pod przykryciem iłów zielonawoszarych, których miąższość sięga kilku do kilkunastu metrów. Sama wkładka czystych bentonitów nie jest jednorodna i rozróżnić w niej można odmianę białą, kremową, różową i szarą. Bentonity te mają konsystencję kredową i łatwo dają się kruszyć w palcach.

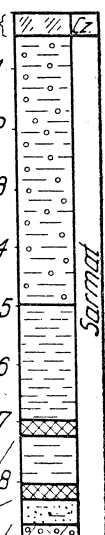
Dla naświetlenia warunków występowania bentonitu i iłów bentonitowych w rejonie Chmielnika mogą służyć dwa profile litologiczne odwiertów (nr 16 i 17) (fig. 4) oraz schematyczny przekrój geologiczny wykreślony przez te odwierty (fig. 5). (Profile i przekrój opracowane przez J. Kicułę (1956).

Jak stwierdzono, wkładka bentonitu występuje niemal we wszystkich odwiertach w spągu iłów zwanych bentonitowymi niemal na kontakcie ze zlepioncem wapiennym, od którego oddziela ją cienka warstwa

Odwiert nr. 16



Odwiert nr. 17



ilu zielonawoszarego z nalotem rdzawym, zapiaszczonego. W wielu odwiertach stwierdzono występowanie dwu poziomów bentonitu w odstępie około 2 m od siebie, przy czym poziom górny nie występuje wszędzie na całym przebadanym obszarze.

Według Z. Kirchnera iły bentonitowe Chmielnika są wieku sarmackiego, ale prawdopodobnie „...przynajmniej dolne warstwy dolnego poziomu są wieku górnortortońskiego, ponieważ (znaleziony tam Spirialis nie występuje w sarmacie. Za górnortortońskim wiekiem przemawiają również pewne powiązania tegoż poziomu z poziomem nadomalinowym w rejonie Biłgoraja, Mielca, Niwisk:” —

Fig. 4. Profile litologiczne odwiertów 16 i 17 w rejonie Chmielnika (wg J. Kicuły 1956).

Fig. 4. Lithological sections of borings on 16 and 17 in the region of Chmielnik (according to J. Kicuły 1956).

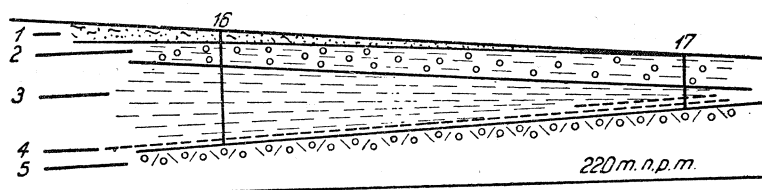


Fig. 5. Schematyczny przekrój geologiczny warstw przypowierzchniowych w rejonie Chmielnika (wg J. Kicuły, 1956).

1 — czwartorzęd; 2 — ił zielonawoszary z otoczkami wapienia; 3 — ił bentonitowy zielonawoszary; 4 — bentonit biały; 5 — zlepienieć wapienny

Fig. 5. Schematic geological section of near surface strata in the region of Chmielnik (according to J. Kicuły 1956).

1 — Quaternary; 2 — greenish grey clay containing limestone pebbles; 3 — greenish grey bentonitic clay; 4 — white bentonite; 5 — conglomerate of limestone pebbles

BADANIA BENTONITÓW I IŁÓW BENTONITOWYCH Z CHMIELNIKA

Dla rozpoznania składu mineralogicznego iłów z Chmielnika przeznaczonych do przeróbki na sproszkowany materiał do płuczek wiertniczych zastosowano kompleks metod analitycznych, składający się z analizy termicznej różnicowej, analizy chemicznej, analizy metodą barwienia, analizy rentgenostrukturalnej oraz oznaczeń pojemności wymiany jonowej. Zespół tych badań pozwolił na określenie przybliżonego składu mineralnego tych iłów. Ze względu na fakt, że głównym składnikiem warunkującym dobroć materiału dla płuczek wiertniczych jest montmorylonit w interpretacji analiz termicznych podano szacunkowo jego zawartość. Ze względu na brak dotychczas ścisłego kryterium określania tego minerału, wartości te mogą być obarczone błędem dochodzącym do około $\pm 5\%$ zawartości.

a. Analizy termiczne

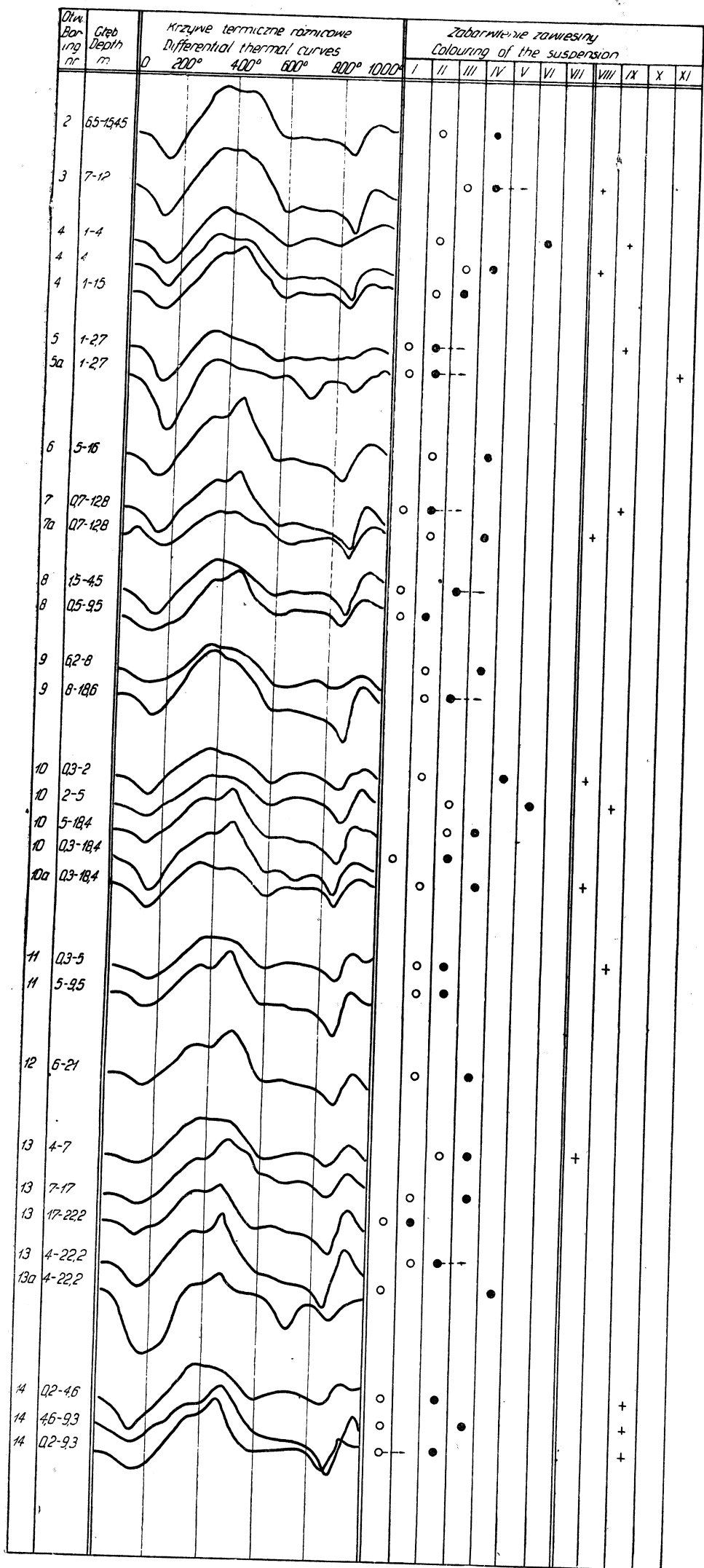
Dla ustalenia ściślejszego szablonu oceny zawartości montmorylonitu w badanych iłach wykonano mieszanki wzorcowe iłu z otworu 10 (głęb. 0,3 — 2 m) przyjętego na podstawie krzywych termicznych jako typowy illit oraz bentonitu oczyszczonego z domieszek iłu ciemnego z otworu 5 (głęb. 2,7 m) określonego na podstawie krzywych termicznych jako niemal czysty montmorylonit. Mieszanki o zawartości 10, 25, 50 i 75% montmorylonitu w ile illitowym poddano analizie termicznej różnicowej. Jak widać z przedstawionych na rys. 6 krzywych termicznych, najbardziej charakterystycznym kryterium oceny zawartości montmorylonitu w iłach jest występowanie i wielkość wychylenia endotermicznego z maksimum około 700° . Mniej charakterystyczne jest zanikanie, w miarę wzrostu zawartości montmorylonitu w próbce, wychylenia endotermicznego z maksimum w pobliżu 600° . Natomiast duże wychylenie endotermiczne na początku krzywej w interwale temperatur $100—300^{\circ}$ nie jest w tym przypadku charakterystyczne dla zawartości montmorylonitu, jakkolwiek wielkość tego wychylenia zmienia się prawidłowo ze wzrostem jego zawartości w próbce badanej. Zaznaczyć przy tym należy, że krzywe termiczne mają w zakresie temperatur $300—500^{\circ}$ nieco zmieniony kształt ze względu na obecność substancji organicznej w ile określonym jako illit

Opisane powyżej krzywe wzorcowe miały służyć tylko jako przybliżone kryterium oceny zawartości montmorylonitu, z tego też powodu nie prowadzono szczegółowych badań i pomiarów mogących w efekcie dać ścisłe cyfrowe ujęcie zależności pomiędzy zawartością tego składnika a wielkością wychylenia endotermicznego.

Tego rodzaju oznaczenie zawartości określić by można jako szacunkowe — półilościowe, przy czym, jak to już wspomniano, określenie zawartości montmorylonitu może być obarczone błędem rzędu 5% zawartości.

Na podstawie powyższych wzorcowych analiz termicznych przyjęto następującą nomenklaturę badanych iłów w zależności od wzajemnego stosunku zawartości montmorylonitu i illitu: „montmorylonit” —

a



b

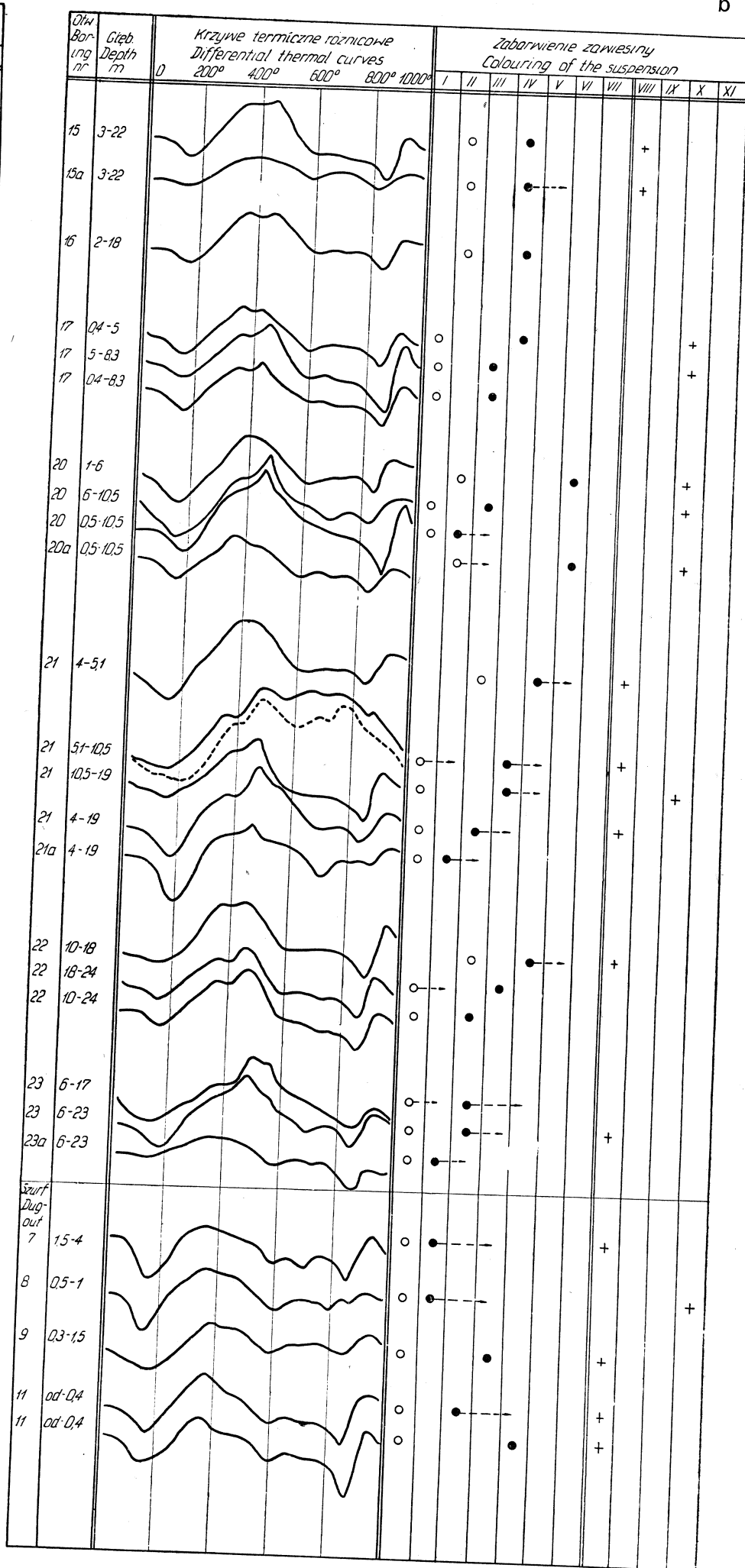


Fig. 7a i 7b. Krzywe termiczne różnicowe oraz wyniki barwienia bentonitów i ilów bentonitowych z Chmielnika (wg M. Soleckiego).

○ — zabarwienie błękitem metylenowym
● — zabarwienie błękitem metylenowym z dodatkiem KCl
+ — zabarwienie benzydyną

Skala odcieni barw: I — fioletowy; II — fioletowoniebieski; III — ciemnoniebieski; IV — niebieski; V — błękitny; VI — błękitnozielony; VII — zielony; VIII — niebieskoszary wyblakły; IX — niebieskogrnatowy wyblakły; X — zielonoszary wyblakły; XI — jasnofioletowy

Fig. 7a and 7b. Differential thermal curves and results of coloration of bentonites and bentonitic clays from Chmielnik (According to M. Solecki).

○ — coloured with methylene-blue
● — coloured with methylene-blue with addition of KCl
+ — coloured with benzidine

Colours explanation: I — violet; II — violet blue; III — dark blue; IV — blue; V — light blue; VI — greenish blue; VII — green; VIII — pale grey blue; IX — pale dark blue; X — pale grey green; XI — light violet

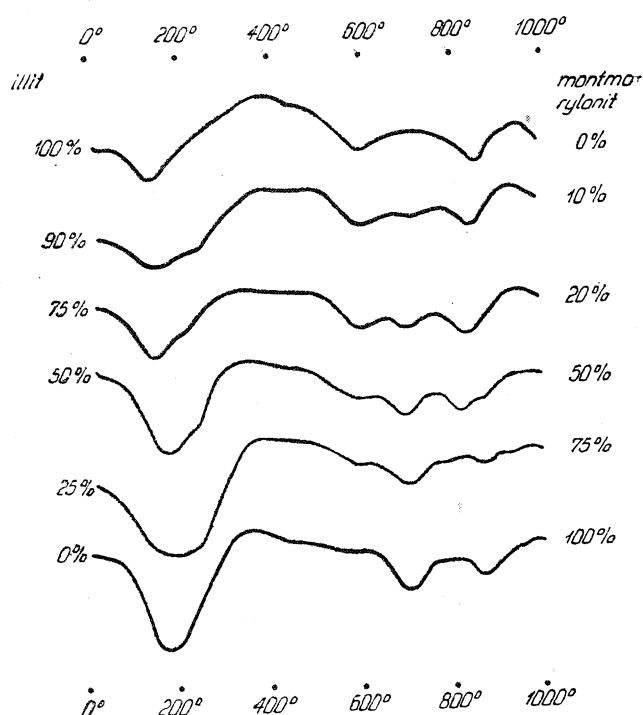


Fig. 6. Krzywe termiczne różnicowe mieszanin montmorylonitu (bentonit z otw. 5 a głęb. 1—2,7 m) i illitu (ił z otw. 10, głęb. 0,3—2 m) z Chmielnika

Fig. 6. Differential thermal curves of montmorillonite (bentonite from boring 5 a, depth 1—2,7 m) and illite mixtures (clay from boring 10, depth 0,3—2 m) from Chmielnik

powyżej 75% montmorylonitu, „ił montmorylonitowo-illitowy” — 50% do 75% montmorylonitu, „ił illitowo-montmorylonitowy — 5 do 50% montmorylonitu, „ił illitowy” o zawartości montmorylonitu 0 do 5%.

Poniżej przedstawiono wyniki analiz termicznych próbek iłów z otworów wiertniczych w Chmielniku (termogramy podano zbiorczo na fig. 7 a, b.):

Odwiert 2.

Próbka z głębokości 6,5—15,45 m (ił bentonitowy zielonawoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznej oraz obecnością limonitu (getyt). Szacunkowa zawartość montmorylonitu około 25%.

Odwiert 3

Próbka z głębokości 7—12 m (ił bentonitowy zielonawoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznych. Szacunkowa zawartość montmorylonitu około 10%.

Odwiert 4

Próbka z głębokości 1—4 m (ił zielonawoszary z otoczkami wapienia); próbka średnia: ił illitowy z dużą zawartością substancji organicznych oraz obecnością limonitu (getyt). Zawartość montmorylonitu poniżej czułości analizy.

Próbka z głębokości 4—9 m (ił bentonitowy zielonawoszary, ciemny); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznych oraz obecnością limonitu (getyt). Szacunkowa zawartość montmorylonitu około 10—20%.

Próbka z głębokości 1—15 m (ił zielonawoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznych, śladami limonitu oraz sporą ilością pirytu. Zawartość montmorylonitu powyżej 25%.

Odwiert 5

Próbka z głębokości 1—2,7 m (ił bentonitowy zielonawoszary); próbka średnia: ił montmorylonitowo-illitowy z niewielką ilością substancji organicznej. Zawartość montmorylonitu powyżej 50%.

Próbka z głębokości 1—2,7 m próbka wybrana (tylko jasne okruchy): montmorylonit

Odwiert 6

Próbka z głębokości 5—16 m (ił bentonitowy zielonawoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznych oraz z dużą ilością pirytu. Zawartość montmorylonitu około 10—20%.

Odwiert 7

Próbka z głębokości 0,7—12,8 m (ił bentonitowy zielonawoszary z małą ilością otoczków wapienia); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznych oraz pirytu. Zawartość montmorylonitu około 10—20%.

Próbka z głębokości 0,7—12,8 m; próbka wybrana (ił żółty): ił montmorylonitowo-illitowy ze średnią zawartością substancji organicznej oraz limonitu (getyt). Zawartość montmorylonitu powyżej 50%.

Odwiert 8

Próbka z głębokości 1,5—4,5 m (ił zielonawoszary z otoczkami wapienia); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z zawartością substancji organicznych. Zawartość montmorylonitu około 25%.

Próbka z głębokości 0,5—9,5 m (ił zielonawoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznej oraz pirytu. Zawartość montmorylonitu około 10 do 20%.

Odwiert 9

Próbka z głębokości 6,2—8 m (ił zielonawoszary, zapiaszczony z otoczkami wapienia, próbka średnia: ił illitowy z zawartością substancji organicznych i limonitu (getyt). Zawartość montmorylonitu poniżej czułości analizy.

Próbka z głębokości 8—18,6 m (ił bentonitowy zielonawoszary); próbka średnia: ił illitowy z dużą zawartością substancji organicznych. Zawartość montmorylonitu w granicy czułości analizy (5—10%).

Odwiert 10

Próbka z głębokości 0,3—2 m (ił żółtawozielony z otoczkami wapienia); próbka średnia: ił illitowy z zawartością substancji organicznych. Montmorylonitu nie stwierdza się.

Próbka z głębokości 2—5 m (ił zielonawoszary z otoczkami wapienia); próbka średnia: ił illitowy z zawartością substancji organicznych. Montmorylonitu nie stwierdza się.

Próbka z głębokości 5—18,4 m (ił bentonitowy zielonawoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznych oraz pirytu. Zawartość montmorylonitu około 20%.

Próbka z głębokości 0,3—18,4 m; próbka wybrana (ił niebieskawy): ił montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznych oraz pirytu. Zawartość montmorylonitu około 75%.

Próbka z głębokości 0,3—18,4 m: próbka wybrana (ił żółty): ił illitowo-montmorylonitowy o średniej zawartości substancji organicznych oraz limonitu (getyt). Zawartość montmorylonitu około 30%.

Odwiert 11

Próbka z głębokości 0,3—5 m (ił zielonawoszary z otoczkami wapienia); próbka średnia: ił illitowy z zawartością substancji organicznych. Obecności montmorylonitu nie stwierdzono.

Próbka z głębokości 5—9,5 m (ił bentonitowy zielonawoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznych oraz pirytu i limonitu (getyt). Zawartość montmorylonitu około 25%.

Odwiert 12

Próbka z głębokości 6—21 m (ił bentonitowy zielonawoszary); próbka średnia: ił illitowy z dużą zawartością substancji organicznych oraz pirytu i limonitu (getyt). Obecności montmorylonitu nie stwierdzono.

Odwiert 13

Próbka z głębokości 4—7 m (ił zielonawoszary); próbka średnia: ił illitowy z dużą zawartością substancji organicznych. Obecności montmorylonitu nie stwierdzono.

Próbka z głębokości 7—17 m (ił bentonitowy zielonawoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznych, pirytu i limonitu. Zawartość montmorylonitu około 30%.

Próbka z głębokości 17—22,2 m (ił bentonitowy zielonawoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznych oraz pirytu i limonitu. Zawartość montmorylonitu około 25%.

Próbka z głębokości 4—22,2 m; próbka wybrana (ił niebieski): ił illitowo-montmorylonitowy z dużą zawartością substancji organicznych oraz pirytu i limonitu. Zawartość montmorylonitu około 15%.

Próbka z głębokości 4—22,2 m; próbka wybrana (białe okruchy): montmorylonit z zawartością pirytu.

Odwiert 14

Próbka z głębokości 0,2—4,6 m (ił zielonożółty); próbka średnia: ił illitowy z zawartością substancji organicznych. Montmorylonitu nie stwierdzono.

Próbka z głębokości 4,6—9,3 m (ił bentonitowy zielonoszary); próbka średnia: ił illitowy z zawartością substancji organicznych, pirytu, limonitu i kalcytu. Obecności montmorylonitu nie stwierdzono.

Próbka z głębokości 0,2—9,3 m (ił bentonitowy zielonoszary); próbka średnia: ił illitowy z dużą zawartością substancji organicznych i pirytu oraz zawartością limonitu (getyt) i kalcytu. Obecności montmorylonitu nie stwierdzono.

Odwiert 15

Próbka z głębokości 3—22 m (ił bentonitowy częściowo zapiaszczony); próbka średnia (ił niebieskawy): ił illitowy z dużą zawartością substancji organicznych. Obecności montmorylonitu nie stwierdzono.

Próbka z głębokości 3—22 m; próbka wybrana (ił żółty): illit z małą zawartością substancji organicznych.

Odwiert 16

Próbka z głębokości 2—18 m (ił bentonitowy zielonoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z zawartością substancji organicznych oraz limonitu (getyt). Zawartość montmorylonitu około 25%.

Odwiert 17

Próbka z głębokości 0,4—5 m (ił zielonoszary z otoczkami wapienia); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z zawartością substancji organicznych oraz limonitu. Zawartość montmorylonitu około 10%.

Próbka z głębokości 5—8,3 m (ił bentonitowy zielonoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z zawartością substancji organicznych oraz pirytu, limonitu (getyt) i kalcytu. Zawartość montmorylonitu około 20%.

Próbka z głębokości 0,4—8,3 m (ił zielonoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z zawartością substancji organicznych, pirytu, limonitu (getyt). Zawartość montmorylonitu około 20%.

Odwiert 20

Próbka z głębokości 1—6 m (ił zielonoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z zawartością substancji organicznej. Zawartość montmorylonitu około 10%.

Próbka z głębokości 6—10,5 m (ił bentonitowy zielonoszary); próbka średnia: ił montmorylonitowy z zawartością substancji organicznych oraz dużej ilości pirytu. Zawartość montmorylonitu około 75%.

Próbka z głębokości 0,5—10,5 m, próbka średnia (ił niebieskawy): ił illitowo-montmorylonitowy z kalcytem oraz z substancją organiczną i pirytem. Zawartość montmorylonitu około 10%.

Próbka z głębokości 0,5—10,5 m; próbka wybrana (ił żółty): ił montmorylonitowo-illitowy z zawartością substancji organicznych. Zawartość montmorylonitu około 50%.

Odwiert 21

Próbka z głębokości 4—5,1 m (ił zielonoszary); próbka średnia: ił illitowy

z dużą zawartością substancji organicznych. Zawartość montmorylonitu w pobliżu granicy czułości analizy.

Próbka z głębokości 5,1—10,5 m (ił bentonitowy zielonoszary); próbka średnia: ił montmorylonitowo-illitowy z dużą zawartością substancji organicznych, limonitu, pirytu. Zawartość montmorylonitu około 50%.

Próbka z głębokości 10,4—19 m (ił bentonitowy zielonoszary); próbka średnia: ił illitowy z dużą zawartością substancji organicznych, pirytu, kalcytu. Obecności montmorylonitu nie stwierdzono.

Próbka z głębokości 4—19 m; próbka wybrana (ił niebieskawcy): ił montmorylonitowo-illitowy z dużą zawartością substancji organicznych, pirytu i limonitu. Zawartość montmorylonitu około 50%.

Próbka z głębokości 4—19 m; próbka wybrana (ił żółty): montmorylonit z małą ilością pirytu.

Odwiert 22

Próbka z głębokości 10—18 m (ił bentonitowy zielonoszary); próbka średnia: ił illitowy z dużą zawartością substancji organicznych i kalcytu oraz obecnością limonitu (getyt). Obecności montmorylonitu nie stwierdzono.

Próbka z głębokości 18—24 m (ił bentonitowy zielonoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z zawartością substancji organicznych oraz pirytu i limonitu (getyt). Obecny również kalcyt. Zawartość montmorylonitu około 30%.

Próbka z głębokości 10—24 m (ił bentonitowy zielonoszary); próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z zawartością substancji organicznych oraz pirytu i limonitu (getyt). Obecny również kalcyt. Zawartość montmorylonitu około 30%.

Odwiert 23

Próbka z głębokości 6—17 m (ił bentonitowy zielonoszary); próbka średnia: ił bliżej nie określonego typu z zawartością substancji organicznych, pirytu i limonitu. Obecności montmorylonitu nie stwierdzono.

Odwiert 31

Próbka z głębokości 6—23 m (ił bentonitowy zielonoszary); próbka średnia: (ił niebieskawcy z przerostami białymi): ił montmorylonitowo-illitowy z zawartością substancji organicznych i pirytu. Zawartość montmorylonitu około 50—75%.

Próbka z głębokości 6—23 m; próbka wybrana (ił żółty): ił montmorylonitowo-illitowy z zawartością substancji organicznych. Zawartość montmorylonitu około 50%.

Szurf 7

Próbka z głębokości 1,5—4 m; próbka średnia: ił montmorylonitowy z zawartością illitu i kalcytu. Zawartość montmorylonitu około 75%.

Szurf 8

Próbka z głębokości 0,5—1 m; próbka średnia: ił illitowy z zawartością substancji organicznych oraz słabo zaznaczającą się obecnością montmorylonitu.

Szurf 9

Próbka z głębokości 0,3—1,5 m; próbka średnia: ił illitowy z zawartością substancji organicznych. Zawartości montmorylonitu nie stwierdzono.

Szurf 11

Próbka z głębokości 0,4 m; próbka średnia: ił illitowo-montmorylonitowy z zawartością substancji organicznych i kalcytu. Zawartość montmorylonitu około 25%.

Próbka z głębokości 0,4 m; próbka wybrana (okruchy białe): ił illitowo-montmorylonitowy z zawartością substancji organicznych i dużej ilości kalcytu. Zawartość montmorylonitu około 25%.

Czyste bentonity z Chmielnika po usunięciu zanieczyszczeń iłem illitowym dają krzywe termiczne przedstawione na rysunku 8. Jak widać z zestawionych termogramów, poszczególne odmiany bentonitu różniące się zewnętrznymi barwą posiadają podobne krzywe termiczne różnicowe.

Dla kontroli oznaczeń typu minerałów ilastych występujących w badanych łach zastosowano również metodę barwienia.

Barwienie przeprowadzano za pomocą błękitu metylenowego samego i z dodatkiem KCl oraz przy użyciu benzydyny. Otrzymane wyniki barwienia pokrywają się na ogół z wynikami analiz termicznych, wskazując na obecność illitu i montmorylonitu jako głównych minerałów ilastych wchodzących w skład badanych łów. Wyniki analiz tą metodą przedstawiono na wspólnym rysunku 7 a, b, obejmującym również termogramy badanych próbek.

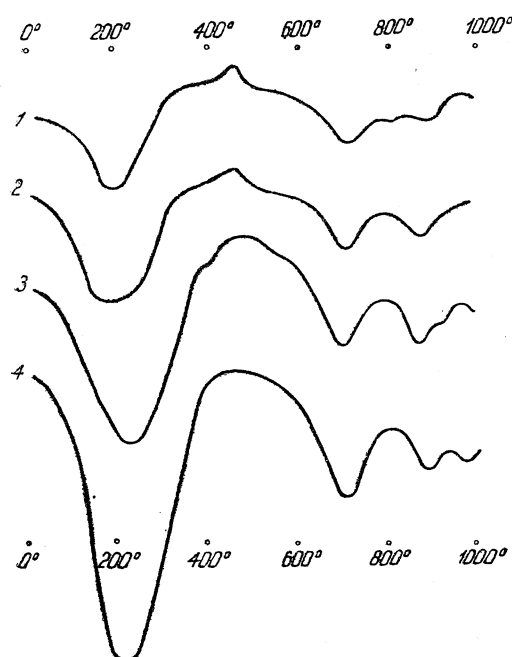


Fig. 8. Krzywe termiczne różnicowe różnych odmian bentonitu z Chmielnika.
1 — żółty; 2 — kremowy; 3 — żółty; 4 — różowy

Fig. 8. Differential thermal curves of various varieties of bentonite from Chmielnik.
1 — yellow; 2 — creamy; 3 — yellow; 4 — pink

b. Analizy rentgenostrukturalne

Analiza rentgenostrukturalna wskazuje, że bentonit czysty wybrany z próbki łu z szurfu 7 i głębokości 1,5—4 m posiada większość charakterystycznych linii montmorylonitu oraz nieliczne linie trudne do zidentyfikowania. Ilość jednak linii i typowe dla minerałów ilastych ich rozmycie przemawia za tym, że mamy tu do czynienia z pojedynczym minerałem ilastym.

Próbka z otworu 3 z głębokości 7—12 m posiada bardzo skomplikowany obraz rentgenostrukturalny wskazujący na wieloskładnikowy agregat mineralny. Głównym składnikiem tutaj jest illit oraz w mniejszych ilościach skalenie, limonit (getyt), kalcyt, kwarc oraz prawdopodobnie montmorylonit.

T a b e l a 2

Debajogram próbki bentonitu czystego z szurfu 7
z głębokości 1,5 — 4 m

Względna intensywność linii	d (kX)	montmorylonit
5 r	14	+
3 r	6,56	?
2 r	4,44	+
3 r	4,40	+
1 r	2,97	+
3 r	2,53	+
2 r	1,69	+
2 r	1,63	+
4 r	1,51	+

T a b e l a 3

Debajogram próbki iłu z otworu 3 z głębokości 7 — 12 m

Względna intensywność linii	d (kX)	mnt	il	sk	g	q	kalc
5 r	10,54		+				
1 r	6,56			+			
1	4,13				+		
5	3,27		+	+		+	
3	2,95	+		+			+
1	2,53	+	+	+			
1	2,40				+		
2	2,25						+
1	2,10						+
1	2,06		+				+
2 r	1,95		+				+
2	1,89					+	
4	1,80						
1	1,67	+					
1 r	1,65		+				
4	1,53		+				
3 r	1,50		+				

Objaśnienie: mnt — montmorylonit; il — illit; sk — skalenie; g — getyt;
q — kwarc; kalc — kalcyt; r — linia rozmyta.

c. Analizy chemiczne

Analizy chemiczne próbek iłów jak również wybranego bentonitu czystego potwierdzają wyniki analiz termicznych, rentgenograficznych i barwienia, wskazując na montmorylonit jako główny składnik w bentonitach wyosobnionych z próbek iłu, w pozostałych zaś próbkach zmien-
ną zawartość illitu, na co wskazuje szczególnie zmiana stosunku zawar-
tości Al_2O_3 do SiO_2 oraz podwyższona zawartość K_2O .

Poza tym skład chemiczny ulega dużym wahaniom z powodu zmiennej zawartości minerałów akcesorycznych takich jak: kwarc, kalcyt, piryt i inne (tabl. 2). Szczególnie w analizach zaznacza się duży nadmiar SiO_2 , co tłumaczyć należy obecnością kwarcu, dalej duża ilość CaO , którego zawartość zaliczyć należy głównie na poczet kalcytu, pozostałą zaś część jako wchodzącą w skład minerału ilastego.

W oczyszczonych próbkach bentonitu charakterystyczna jest większa ilość magnezu, co potwierdzić może obecność montmorylonitu oznaczonego w tych okazach poprzednimi metodami. Duża ilość żelaza oraz wapnia usprawiedliwiałaby nadanie substancji ilastej nazwy montmorylonitu żelazo-wapniowego.

Zaznaczyć tutaj wypada, że ze względu na silne zawodnienie próbek surowych do analizy użyto próbek suszonych w 105° , co oczywiście odzwierciedla się w wielkości przedstawionych cyfr.

Dla porównania w tablicy podano analizy chemiczne niektórych bentonitów mioceńskich wykonane i opublikowane przed 1939 r. Jak z tego zestawienia widać, bentonit z Chmielnika różni się od pozostałych mniejszą zawartością Al_2O_3 , prawie trzykrotnie większą ilością Fe_2O_3 oraz dwukrotnie większą ilością CaO .

d. Oznaczanie pojemności wymiany jonowej

Przeprowadzono również próbę oznaczenia pojemności wymiany jonowej dla kilku próbek iłu z tego terenu, jednakże pobranych w okresie wcześniejszym. Jest rzeczą ciekawą, że pojemność ta posiada dużo niższą wartość aniżeli wynikałoby to ze składu minerałów ilastych określonego za pomocą analiz chemicznych, jak i innych. Według danych literaturowych pojemność ta powinna wynosić dla illitu około 25 miligramów-równoważników na 100 g, dla montmorylonitu zaś 85—165 mgrówn/100 g. Dla mieszaniny tych minerałów, określonych na podstawie analiz, pojemność ta zatem może się wahać w szerokich granicach, jednakże nie powinna być mniejsza od 25 mgrówn/100 g.

Tymczasem wartości pojemności wymiany jonowej badanych próbek bentonitów i łu odbiegają od wartości wyżej przytoczonych. (tab. 3). Są one dużo niższe i wynoszą dla 0,1 N NaCl 9,78 — 32,6 mgrówn/100 g. dla Na wchodzącego do łu przy równoczesnym przejściu do roztworu 19,87 — 48,0 mgrówn/100 g jonów Ca. Przy traktowaniu roztworem 0,1 N CaCl_2 do łu wchodzi 9,37 — 18,75 mgrówn/100 g jonów Ca przy równoczesnym przejściu do roztworu 0,65 — 13,0 mgrówn/100 g jonów Na oraz 1,91 — 2,87 jonów K. Wskazywałoby to na nieco odmienny charakter struktury mineralnej łów, aniżeli przypuszczamy na podstawie analizy mineralogicznej. Fakt przechodzenia dużej ilości jonów Ca i łu do roztworu pod działaniem NaCl przy małych ilościach jonów Ca wchodzących do łu pod działaniem CaCl_2 wskazuje na silne wysycenie badanego zespołu mineralnego wapniem.

Niezależnie od oznaczania pojemności wymiany jonowej przeprowadzono oznaczanie ilości jonów swobodnych przechodzących z łu do wody destylowanej w czasie kilkunastogodzinnego wytrząsania łu z wodą. Zwraca tutaj szczególną uwagę duża ilość potasu przechodzą-

cego do roztworu wodnego, zwłaszcza z iłu bentonitowego, co może mieć związek z charakterem illitowym tego iłu. Pojemność wymiany jonowej wywiera duży wpływ na sprawę przygotowywania iłów sproszkowanych (aktywowanych) dla płuczki. Odgrywa ona zwłaszcza specjalną rolę przy określaniu wielkości dodatku sody przy mieleniu dla otrzymania iłu łatwiej dyspergującego.

METODY PRZERÓBK IŁÓW BENTONITOWYCH

Ze względu na fakt, że przeróbka fabryczna iłów dokonywana jest na podstawie receptury ustalonej wyłącznie na drodze empirycznej (S. Gierlaszyńska 1953), rozpoczęto w Zakładzie Geochemii Instytutu Naftowego wstępne studia nad rozpoznaniem zmian, jakie zachodzą w minerałach ilastych w czasie mielenia i suszenia iłów naturalnych (M. Solecki 1955, J. J. Głogoczowski, M. Solecki 1956). Praca ta nie jest jeszcze zakończona, ale stanowi jedynie pierwszy krok na drodze poznania kierunku tych zmian. Ścisłe ustalenie wpływu wszystkich czynników, jakie odgrywają rolę przy przeróbce fabrycznej, pozwoli na pełne opanowanie technologii produkcji. Wstępne prace orientacyjne przeprowadzono na ile bentonitowym z Chmielnika.

Wyniki przeprowadzonych badań z iłami innych rejonów jako nie wiążących się z tematem niniejszej pracy nie zostaną tutaj zamieszczone, wspomnieć jednakże należy, że uzyskane wyniki są zbliżone do wyników przedstawionych poniżej. Do badań wstępnych użyto iłu bentonitowego, a nie oczyszczonego bentonitu, z tego też względu wyniki mogą być nieco zmienione przez wpływ minerałów akcesorycznych, którymi w tym przypadku są: kalcyt, limonit (getyt), kwarc oraz substancje organiczne. Głównym jednakże minerałem ilastym tworzącym zasadniczą masę iłu jest illit, dlatego też interpretację wyników prowadzono pod tym kątem widzenia.

Ił bentonitowy poddano zabiegom suszenia i mielenia, w czasie których przeprowadzono kontrolę zmian, jakie w nim zachodzą, za pomocą analizy termicznej różnicowej oraz analizy przez oznaczanie strat na wadze w czasie ogrzewania.

Dla stwierdzenia zmian zachodzących podczas suszenia wykonano serię analiz termicznych różnicowych w zakresie temperatur 40° — 180°C , pobierając próbki iłu do analizy w odstępach co 20°C , przy czym czas suszenia w poszczególnych temperaturach wynosił około 3 godz. Wyniki zebrane są na fig. 9. Równolegle do tych badań przeprowadzono szczegółową analizę dehydracyjną, oznaczając straty na wadze w granicach od 40 do 200°C w odstępach do 20°C , przy czym czas ogrzewania w poszczególnych temperaturach wynosił około 3 godz. Wyniki przedstawiono na fig. 10.

Z otrzymanych krzywych odwadniania wynika, że wydzielanie się wody w tym interwale temperatur nie odbywa się stopniowo, lecz skokami. Zaobserwować można dwa zakresy temperatur, w których woda wydziela się szybciej, a mianowicie w pobliżu 80 i 140°C . Szczególnie

wyraźnie te dwa interwały zaznaczają się na różnicowych krzywych odwodnienia (krzywa b na fig. 10).

Na krzywych termicznych różnicowych zaznacza się jedynie stopniowe zmniejszanie się efektu endotermicznego z maksimum wychylenia przy 200 °C.

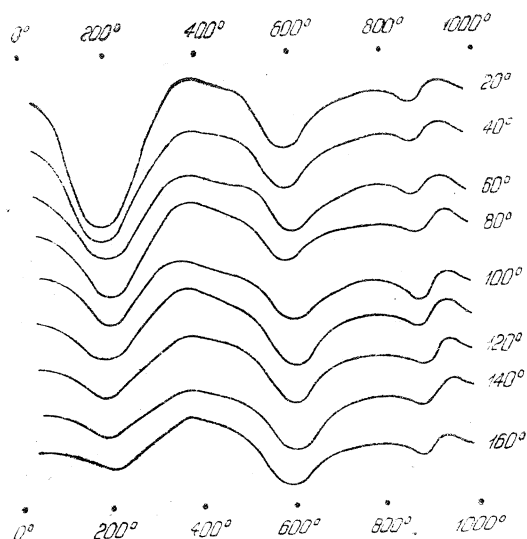


Fig. 9. Krzywe termiczne różnicowe iłu z Chmielnika suszonego w różnych temperaturach

Fig. 9. Differential thermal curves of clay from Chmielnik dried in various temperatures

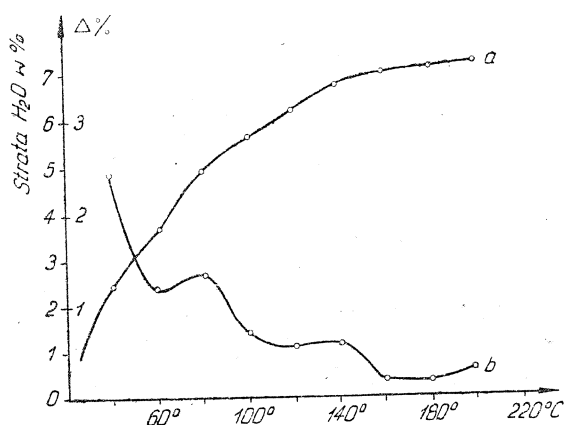


Fig. 10. Krzywe odwadniania iłu z Chmielnika
a — normalna; b — różnicowa

Fig. 10. Dehydration curves of the clay from Chmielnik.
a — ordinary; b — differential

Efekty termiczne zarejestrowane w tych temperaturach podobnie jak i strata na wadze substancji ogrzewanej związane są z wydzielaniem się wody zaabsorbowanej na powierzchni ziarn oraz wody z przestrzeni międzypakietowej. Istnienie dwóch wychyleń na różnicowej krzywej odwadniania wskazywałoby na warstwowe ułożenie drobin wody w tych przestrzeniach i wydzielanie się jej kolejno z każdej z warstw po osiągnięciu odpowiedniej temperatury.

Badanie zmian zachodzących w czasie mielenia przeprowadzono w trzech kierunkach: mielenie na sucho, mielenie w zawieszynie wodnej w środowisku kwaśnym (pH 5) i mielenie w zawieszynie wodnej w środowisku alkalicznym (pH 9). Mielenie prowadzono w młynie kulowym porcelanowym przez okres 100 godzin (w każdym zakresie), pobierając próbki do badań termicznych w odstępach co 25 godzin mielenia.

Minerały ilaste wchodzące w skład badanych ilów pod wpływem tych czynników ulegają poza silnym rozdrobnieniem daleko idącym przemianom wewnętrznej struktury. Przemiany te uwiadcniają się bardzo wyraźnie w kształcie krzywych termicznych różnicowych jak i szczególnie wyraźnie krzywych strat na wadze, jakkolwiek zmiany te nie

mogą być jeszcze na podstawie posiadanego materiału dowodowego ściśle zinterpretowane.

Mielenie na sucho. Termogramy analizy termicznej różnicowej próbek iłu poddanego mieleniu na sucho przedstawiono na fig. 11. Krzywe te wykazują stopniowe zmniejszanie się amplitudy poszczególnych wychyleń endotermicznych, a w szczególności wychylania w temperaturze 800 — 900 °C, które zanika niemal zupełnie po 100-godzinym mieleniu próbki.

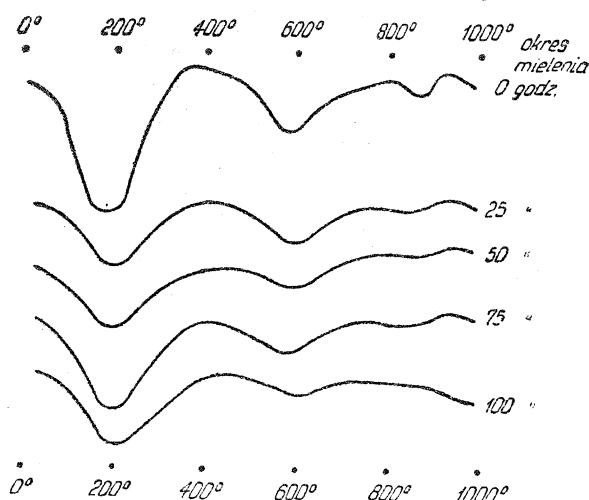


Fig. 11. Krzywe termiczne różnicowe iłu z Chmielnika poddanego mieleniu na sucho

Fig. 11. Differential thermal curves of the clay from Chmielnik subjected to dry pulverization

Bardziej ciekawe i charakterystyczne zmiany dają się zaobserwować w kształcie krzywych strat na wadze w czasie ogrzewania, a zwłaszcza krzywych wykreślonych w ujęciu różnicowym (fig. 10). Obok istniejących pierwotnie dwóch interwałów temperatur, w pobliżu 100 oraz 500 °C, w których zmniejszanie się ciężaru próbki przebiega bardzo szybko, pojawia się trzeci interwał w okolicy 300 °C przy równoczesnym zmniejszeniu się wychylenia w pobliżu 500 °C. Zmiany te w miarę przedłużania się okresu mielenia postępują dalej i po 100 godzinach wychylenie to zanika niemal zupełnie, przesuując się równocześnie ku temperaturze wyższej 600 °C. Powiększa się natomiast nowo powstałe wychylenie w 300 °C.

Mielenie na mokro w środowisku kwaśnym. Do badania wpływu pH środowiska na ił mielony na sucho przygotowano zawiesinę 40% iłu w wodzie, zakwaszając ją dodatkiem HCl do pH 5. Na rysunku (fig. 13) zebrano termogramy analizy termicznej różnicowej próbek iłu mielonego w tych warunkach. Jak widać, podobnie jak przy mieleniu na sucho, poszczególne wychylenia endotermiczne ulegają stopniowemu zmniejszeniu. Odnosi się to zwłaszcza do ostatniego wychylenia w temperaturze około 900 °C. Jednakże jeszcze po 100 godzinach mielenia wychylenie jest widoczne. Zaznacza się równocześnie pojawienie się nowego wychylenia endotermicznego z maksimum około 220 —

250 °C, przy czym pierwsze wychylenie endotermiczne przesuwają się do temperatury 140 °C.

Mielenie na mokro w środowisku alkalicznym. Dla zbadania zachowania się iłu na działanie długotrwałego mielenia w środowisku alkalicznym 40% zawiesinę iłu alkaliczowano węglanem sodu do pH 9. Krzywe termiczne próbek iłu (fig. 14) pobrane w czasie mielenia wykazują całkowity zanik efektu endotermicznego w temperaturze około 900 °C, przy czym zanik ten występuje już po pierwszych 25 godzinach mielenia. Równocześnie wychylenie endotermiczne obejmujące szeroki interwał temperatury z maksimum przy 200 °C przesuwają się ku temperaturom niższym około 150 °C, stając się bardziej wyraźne.

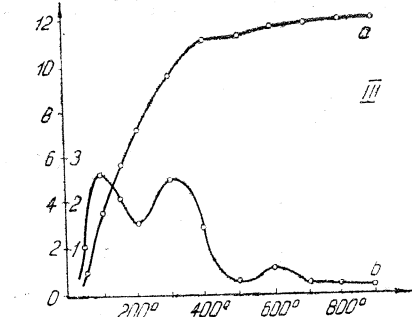
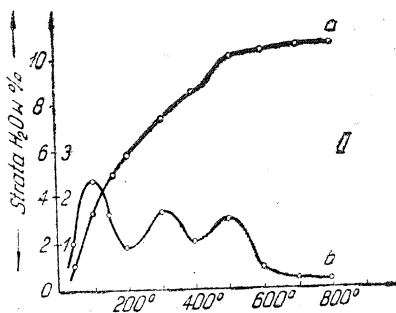
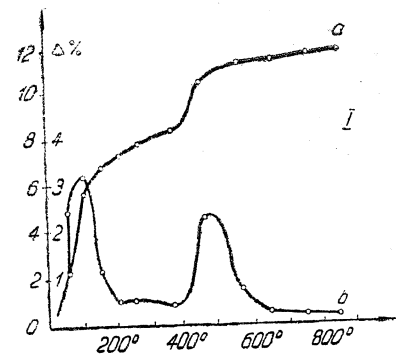
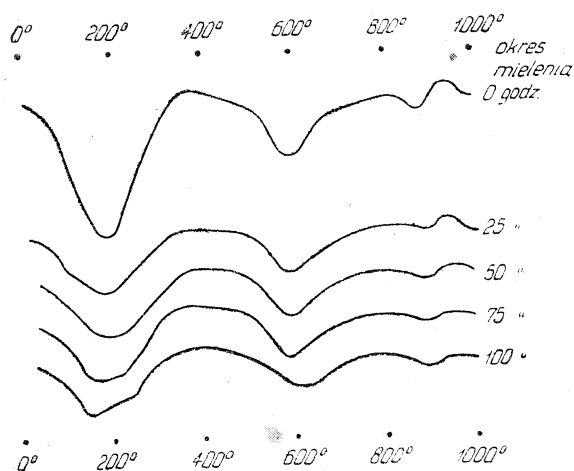


Fig. 12. Krzywe strat na wadze iłu z Chmielnika poddanego mieleniu na sucho.
a — normalna; b — różnicowa

Fig. 12. Curves of weight losses of the clay from Chmielnik subjected to dry pulverization.
a — ordinary; b — differential

Fig. 13. Krzywe termiczne różnicowe iłu z Chmielnika mielonego na mokro w środowisku kwaśnym (pH 5)

Fig. 13. Differential thermal curves of the clay from Chmielnik subjected to wet pulverization in acid medium (pH 5)



Na podstawie przedstawionych powyżej wyników badań stwierdzono, że istotnie w czasie mielenia iłów zachodzą zmiany w kształcie krzywych termicznych, co by wskazywało na przechodzenie pierwotnego zespołu minerałów ilastych, a więc głównie illitu w nowe nierozpoznane dotychczas minerały ilaste, przypuszczalnie zbliżone do grupy minerałów montmorylonitowych. Przeprowadzone analizy rentgenostrukturalne poza większym rozmyciem prążków interferencyjnych (spowodowane większym stopniem rozdrobnienia) nie wykazały większych zmian lub pojawienia się nowych prążków czy też zaniku istniejących.

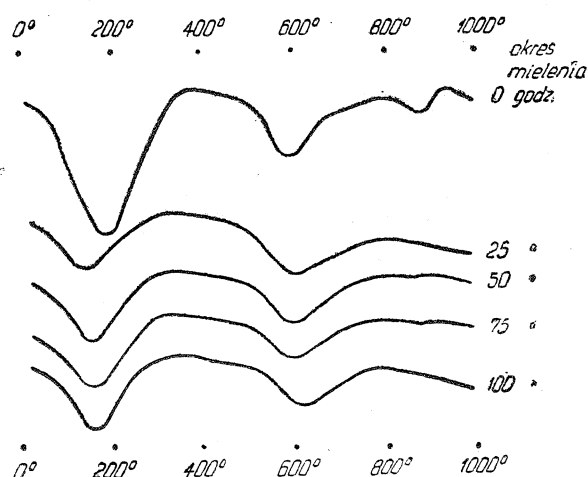


Fig. 14. Krzywe termiczne różnicowe iłu z Chmielnika mielonego na mokro w środowisku alkalicznym (pH 9)

Fig. 14. Differential thermal curves of the clay from Chmielnik subjected to wet pulverization in alkaline medium (pH 9)

Wykonane dotychczas prace doświadczalne pozwalają jedynie potwierdzić słuszność założeń wstępnych o wpływie działania zewnętrznych czynników mechanicznych na strukturę minerałów ilastych, jednakże nie dały jeszcze dotychczas konkretnego wyjaśnienia zachodzących zmian.

Prowadzone obecnie dalej prace doświadczalne przypuszczalnie pozwolą na ściśle ustalenie kierunku działania tych czynników jak również powinny one wyjaśnić niektóre zagadnienia związane z diagenetą osadów ilastych. Z drugiej strony zbadanie tych zjawisk pozwolić może na prowadzenie procesu przeróbki iłów naturalnych w kierunku uzyskania najlepszych własności użytkowych.

Należy również wspomnieć o przeprowadzonej próbie zastosowania bentonitów z Chmielnika jako ziem odbarwiających dla produktów przeróbki ropy naftowej. Prace w podobnym zakresie wykonano dla bentonitów krzemienieckich przed wojną (B. Piaskowski 1938). Jak stwierdzono obecnie, surowy bentonit z Chmielnika posiada w małym stopniu własności odbarwania. Próbną aktywacja za pomocą kwasu solnego w temperaturze 100 °C dała produkt, którego własności odbarwiające leżą na poziomie ziem importowanych, a nawet je przewyższają.

Jak badania terenowe wykazały, zasoby samego bentonitu są dostatecznie duże, aby zaspokoić zapotrzebowanie naszego przemysłu rafineryjnego na ziemię odbarwiające. Z drugiej strony występujące w dużej ilości ily bentonitowe nadają się doskonale do produkcji sproszkowanego materiału do płuczek wiertniczych, pozwalając na całkowite zaspokojenie potrzeb polskiego wiertnictwa.

W wykonaniu prac doświadczalnych brali udział pracownicy Zakładu Geochemii Instytutu Naftowego w Krakowie:

inż. M. Solecki — analizy termiczne i barwienie iłów oraz badanie wpływu mielenia i suszenia na substancje ilaste,

mgr J. Gumułka z zespołem — analizy chemiczne

mgr T. Karpiński z zespołem — oznaczanie pojemności wymiany jonowej.

Wszystkim wyżej wymienionym składam serdeczne podziękowanie za cenną współpracę.

*Zakład Geochemii Instytutu Naftowego
w Krakowie*

WYKAZ LITERATURY

REFERENCES

1. Czajkowska J. (1952), Badanie iłów. *Prace Gł. Inst. Naft.*, nr 18,
2. Czarnocki J. (1939), Bentonit w Opoce pod Rachowem w: *Sprawozdanie z badań terenowych wykonanych w Górach świętokrzyskich w 1938 r. Biul. Państw. Inst. Geol.*, 15.
3. Denisow A. M. Kowalenko. D. N. (1955), Mineralogiczeskij sostaw bentonitowych glin niekotorych miestorożdienij USSR Sbornik: Bientonitowyje gliny Ukrainy — *Izd. A. N. USSR. Kijów*.
4. Gierlaszyńska St. (1953), Wpływ przygotowania łu na jakość płuczki wiertniczej. *Prace Inst. Naft.*
5. Głogoczowski J. J., Solecki M. (1956), Zmiany zachodzące w iłach podczas suszenia i mielenia w świetle analizy termicznej. *Nafta*, 12, 4, BIN.
6. Kamieński M. (1935), Kilka uwag o bentonitach w Polsce. *Arch. miner.* 11.
7. Kampioni M. (1935), O bentonitach z okolic Lwowa. *Kosmos*, 60.
8. Kicuła J., Moryc Wł. (1956), Złoże iłów bentonitowych Chmielnik-Ciecierz. Wstępna dokumentacja geologiczna. *Gt. Lab. Przem. Naft.* Kraków, nie publikowane.
9. Kowalewski K. (1957), Trzeciorząd Polski Ludowej, część I. *Biul. Inst. Geol.* 1, nr 119.
10. Krach W. (1955), Materiały do znajomości miocenu w Polsce. Część I. *Roczn. Pol. Tow. Geol.* 25, 2, 105.
11. Molawko G. J., Baranowa N. M., Dibkowskij W. J., Soroczan J. A. (1955), O biontonitowych glinach iz miocenowych otłożeńij Wołynio-Podola. Sbornik: Bientonitowyje gliny Ukrainy. *Izd. A. N. USSR. Kijów*.
12. Piaskowski B. (1938), Zastosowanie bentonitów krzemienieckich jako ziem odbarwiających. *Przem. Chem.* 22, 450.
13. Piekun J. F. (1956), Mineralogia biontonitowych glin zapadnych obłastiej USSR. *Izd. Lwowskiego Uniwer.*
14. Solecki M. (1955), Badanie przy pomocy analizy termicznej różnicowej zmian zachodzących w czasie suszenia i mielenia iłów dla płuczek wiertniczych. *Dokumentacja Inst. Naft.* nie publikowane.

15. Sujkowski Zb. (1935), Badania na Wołyniu w 1934 r. *Pos. Państw. Inst. Geol.* 10, 41, 3.
16. Sujkowski Zb. (1935), O bentonicie polskim z okolic Krzemieńca. *Arch. Miner.*, X, 1934, 10.
17. Sujkowski Zb. (1935), Znalezienie bentonitu w pow. krzemienieckim. *Pos. Państw. Inst. Geol.* 38.
18. Tokarski J. (1953), Pochodzenie bentonitów i ich miejsce w systematyce. *Biul. PAN*, nr 6, oddz. 3.1.

SUMMARY

Abstract. In connection with the prospecting for clays suitable for use in the boring industry the studies on bentonitic clays and bentonites from Chmielnik were made. The clays known as bentonitic ones consist mainly of illite and of variable amount of montmorillonite. The bentonites appearing as thin beds are almost pure ferro-calcareous montmorillonite. The capacity of ionic exchange of the bentonites is low. During prolonged pulverization of the bentonitic clays performed in various conditions the shape of thermal curves varies considerably; this points out to the transition of the primary complex of clayey minerals (mainly illite) into new, as yet not sufficiently known minerals related to the group of montmorillonite.

The bentonites in the vicinity of Chmielnik occur as almost uniform bed, several to several dozen centimetres thick, under the cover of greenish-grey clays, the thickness of which amounts from several to several dozen metres. The intercalation of pure bentonites alone is not homogenic and the creamy-white, pinkish and grey varieties are distinguishable. The consistency of these bentonites is chalk-like and they can be easily crushed between fingers.

To illustrate the conditions of occurrence of bentonite and bentonitic clays in the region of Chmielnik two lithological profiles of borings no. 16 and 17 are presented in fig. 4 and the schematic geological cross-section defined by these borings is presented in fig. 5 (lithological profiles and the cross-section have been worked out by J. Kiciuła). As it was found the bentonite intercalation occurs in almost all borings at the base of clays known as bentonitic ones almost in contact with a calcareous conglomerate, from which it is separated by a thin bed of greenish-grey clay with rusty tarnish with considerable contents of sand.

In many borings the occurrence of two bentonite beds situated 2 m apart was found, but the upper bed does not appear everywhere within the whole investigated area.

According to Z. Kirchner the bentonitic clays of Chmielnik are of Sarmatian age, but probably „...at least the lower strata of the lower bed are of Upper Tortonian age, since *Spirialis* (found there) does not appear in the Sarmatian.

For Upper Tortonian age speaks also a connection of this bed with that situated over the bed with *Anomalina* in the region of Bilgoraj, Mielec, Niwiska”.

In order to study the mineralogical composition of the clays from Chmielnik designed for preparation of fine grained material for drilling mud several analytical methods were employed; these were: the differential thermal analysis, the chemical analysis, the analysis by the method of coloration, the structural X-ray analysis and the determination of ionic exchange capacity. These studies allowed to define the approximate mineralogical composition of these clays. On account of the fact that the chief component defining the suitability of the material for the use as drilling mud is the montmorillonite, in the interpretation of thermal analyses its approximate contents was given. On account of having thus far no definite criterion of determination of this mineral, these data can bear an error up to ± 5 per cent of the contents.

In order to set up a more detailed method of determination of the montmorillonite contents in the investigated clays the standard mixtures of the clay were made from boring no. 10, from the depth of 0,3—2 m accepted on the basis of thermal curves as the illite typical for this area and the bentonite purified from additions of dark clay from boring no. 5, from the depth of 2,7 m defined on the basis of thermal curves as almost pure montmorillonite. Mixtures containing 10, 25, 50 and 75 per cent of montmorillonite in illitic clay were subject to the differential thermal analysis. As it is evident from thermal curves presented in fig. 6 the most characteristic criterion for the evaluation of montmorillonite contents in the clays is the occurrence and extent of the endothermic effect, the maximum of which lies in about 700°. Less characteristic is the decrease, with the increase of the montmorillonite contents in the sample, of the endothermic effect with the maximum in about 600°. On the other hand the considerable endothermic effect on the beginning of the curve, between 100 and 300° is not in this case characteristic for the montmorillonite contents, although the extent of this effect varies regularly with its increase in the investigated sample.

It should be mentioned here that thermal curves have somewhat different shape between 300 and 500° on account of the presence of organic substance in the clay defined as illite.

The standard curves described above can serve only as the approximate criterion of evaluation of montmorillonite contents, therefore no detailed studies and experiments which could produce exact values for the dependence of the contents of this component on the extent of endothermic effect were made.

Such kind of determination can be defined as approximate semi-quantitative one, and, as it was mentioned above, the determination of the montmorillonite contents can bear an error up to 5 per cent of the contents.

Pure bentonites from Chmielnik, purified from illitic clay impurities give thermal analysis curves presented in fig. 8. As it is evident from them the individual varieties of bentonite differing superficially from each other by colour produce similar differential thermal analysis curves.

On the basis of the above mentioned standard thermal analyses the following nomenclature of the investigated clays was accepted, in dependence on the ratio of montmorillonite to illite: „montmorillonite” — more than 75 per cent of montmorillonite, „montmorillonitic clay” — 50 — 75 per cent of montmorillonite, „illitic-montmorillonitic clay” — 5 — 50 per cent of montmorillonite, „illitic clay” — 0 — 5 per cent of montmorillonite.

To control the determination of the type of clayey minerals appearing in the investigated clays the method of coloration was also employed.

The coloration was made by the use of methylene blue alone and with addition of KCl and by the use of benzidine. The results obtained are generally in agreement with those of the thermal analyses and show the presence of montmorillonite and illite as chief minerals in the investigated clays. The results of analyses by this method are presented in figs. 7 a, b, together with thermogram of the investigated samples.

The structural X-ray analysis points out that pure bentonite taken from the clay sample from boring 7 and from the depth of 1,5 — 4 m presents the majority of characteristic montmorillonite lines and not numerous lines difficult to define. The number of lines, however, and their merged outlines, characteristic for clay minerals speak for the supposition that we deal here with a single clay mineral.

The sample from boring no. 3 from the depth of 7 — 12 m presents a very complicated structural X-ray picture pointing out to a many-component mineral complex. The chief component here is illite, then, in smaller quantities, feldspar, limonite (getite), calcite, quartz and probably montmorillonite.

The chemical analyses of clay samples, as well as those of a selected pure bentonite confirm the results of the thermal, X-ray and coloration analyses, showing montmorillonite as the main component in bentonite separated from clay samples and in remaining samples showing variable contents of illite which is especially well manifested in the change of ratio of Al_2O_3 contents to that of SiO_2 and in a higher contents of K_2O .

In purified samples of bentonite the higher quantity of magnesium is characteristic; this is confirmed by the presence of montmorillonite determined in these samples by methods mentioned above. Considerable amount of iron and calcium justifies calling this clayey substance as the ferro-calcareous montmorillonite.

An attempt was also made to determine the capacity of ionic exchange of several samples of clay from this area but taken at an earlier period. It is interesting that this capacity is much lower than it should follow from the contents of clayey minerals determined by means of chemical analysis as well as by another means. According to data found in literature this capacity for illite should amount to about 25,0 mg eq/100 g, whilst for montmorillonite it should be 85 — 165 mg eq/100 g. For a mixture of these substances, determined by means

of analyses, this capacity can vary within broad limits but should be on no account lower than 25 mg eq/100 g.

The values of the capacity of ionic exchange of the investigated samples of bentonite and clay, however, differ from values mentioned above (table 3). They are much lower and amount for 0,1 N NaCl to 9,78 mg eq/100 g for Na entering the clay with the simultaneous transition to the solution of 19,87 — 47,0 mg eq/100 g of Ca ions. By treating with 0,1 N CaCl_2 solution 9,37 — 18,75 mg eq/100 g of Ca enters the clay with the simultaneous transition of 0,65 — 13 mg eq/100 gram ions of Na and 1,91 — 2,87 mg eq/100 g of K to the solution. This should point out to somewhat different character of the mineral structure of clays than that accepted on the basis of the mineralogical analysis. The fact of the transition of large number of Ca ions from the clays into the solution by the treatment with NaCl with small number of Ca ions entering the clay by the treatment with CaCl_2 points out to strong saturation by calcium of the investigated mineral complex.

On account of the fact that the industrial treatment of clays is done by ways estimated entirely empirically, preliminary studies on the determination of changes occurring in clay minerals during pulverization and drying of natural clays were started in the Department of Geochemistry of the Petroleum Institute. This work is still not completed and it is only a first step to the knowledge of these changes. Precise determination of all factors influencing the industrial treatment will allow to master completely the technology of production. Preliminary studies were made on the bentonitic clay from Chmielnik.

For preliminary studies the bentonitic clays and not purified bentonite were used and therefore the results may be somewhat altered by the influence of accessory minerals which in this case are: calcite, limonite (getite), quartz and organic substance. The chief clay mineral, however, forming the basic mass of the clay is illite, therefore the interpretation of results was discussed with this point of view.

The bentonitic clay was dried and pulverized. Changes occurring during these treatments were controlled by means of the differential thermal analysis and thermogravimetric analysis.

For the determination of changes occurring during drying a series of differential thermal analyses was made in the interval of temperatures between 40 — 180 °C, taking samples of clay for analysis for each 20 °C, whilst the time of drying in individual temperatures was about 3 hrs. The results are presented in fig. 9.

Simultaneously with these studies a detailed dehydration analysis was made; in it the loss of weight between 40 — 200 °C in the intervals of 20 °C was determined. The time of heating in individual temperatures was about 3 hrs. The results are presented in fig. 10.

It is evident from the obtained dehydration curves that the evolution of water in this interval of temperatures is not gradual but takes place by steps. Two points can be observed in which the water evolves more rapidly, i. e. in about 80 and 140 °C. These intervals are especially distinct in the differential dehydration curves. (curve b in fig. 10).

The investigations of changes taking place during pulverization were threefold: dry pulverization, pulverization in water suspension in acid medium (pH 5) and pulverization in water suspension in alkaline medium (pH 9). The pulverization was performed in a ball mill during 100 hrs in each case; samples for thermal analyses were taken in intervals of 25 hrs of pulverization.

Clay minerals constituting investigated clays, under the influence of these factors, are subject, beside strong disintegration, to far reaching changes of internal structure. These changes are very well illustrated in the shapes of the differential thermal analysis curves as well as in especially distinct thermogravimetric curves, although these changes still cannot be, on the basis of data possessed, precisely interpreted.

Thermograms of clay samples subjected to dry pulverization are presented in fig. 9. These curves show gradual decrease of the amplitude of individual endothermic effects, and, in particular, of the effect occurring in $800-900^{\circ}C$ which vanishes completely after 100 hrs pulverization of the sample.

More interesting and characteristic changes can be observed in the shape of thermogravimetric curves and especially in differential curves (fig. 12). Besides two primary temperature intervals in about $100^{\circ}C$ and $500^{\circ}C$, in which the decrease of the weight of sample is very rapid, a third interval appears, in about $300^{\circ}C$ with the simultaneous decrease of the effect at about $500^{\circ}C$. These changes proceed further during the prolongation of the time of pulverization and after 100 hrs the effect in about $500^{\circ}C$ vanishes completely, being displaced all that time towards higher temperatures ($600^{\circ}C$). On the other hand the newly developed effect increases in about $300^{\circ}C$.

In order to investigate the influence of pH of the medium upon the dry pulverized clay a suspension was made containing 40 per cent of clay in water acidized with HCl to pH 5. In fig. 13 are presented thermograms of clay samples thus pulverized. As it is evident, similarly as in dry pulverization, individual endothermic effects are gradually decreased. This refers especially to the last effect at about $900^{\circ}C$. This effect, however, is still visible after 100 hrs of pulverization. Simultaneously a new endothermic effect occurs with the maximum in about $220-250^{\circ}C$, whilst the first effect is displaced towards $140^{\circ}C$.

In order to investigate the reaction of clay to prolonged pulverization in alkaline medium, 40 per cent suspension of the clay was alkalinized with sodium carbonate to pH 9. Thermal curves of clay samples taken during pulverization show complete disappearance of endothermic effect in temperature of about $900^{\circ}C$; this occurs already after the first 25 hrs of pulverization. Simultaneously the endothermic effect comprising wide interval of temperature with a maximum near $200^{\circ}C$ is displaced towards lower temperatures (about $150^{\circ}C$) and becomes more distinct.

On account of results presented above it was found that during the pulverization of clays changes in the shape of thermal curve take place; this should point out to the transition of the primary complex

of clay minerals, i. e. mainly illite, into new, still undetermined clay minerals probably related to the montmorillonite group. The structural X-ray analyses, except greater merging of interference bands (caused mainly by disintegration) have shown neither any greater changes, nor the appearance of new bands or the disappearance of these already present.

Department of Geochemistry
Petroleum Institute