

Anna Przelaskowska, Jolanta Klaja

*Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Pomiary pojemności wymiany kationowej (CEC) w badaniach skał osadowych

Pojemność wymiany kationowej jest ściśle związana z ilością i rodzajem minerałów ilastych, charakteryzujących się, ze względu na wielkość powierzchni właściwej, dużymi zdolnościami jonowymiennymi. W pracy przeprowadzono badania metodyczne umożliwiające wdrożenie procedury pomiaru wartości CEC metodą heksaaminy kobaltowej w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB w Krakowie. Przedstawiono również możliwość wykorzystania parametru CEC do charakterystyki materiału ilastego, ze szczególnym uwzględnieniem skał gazonośnych formacji łupkowych. Zaprezentowane zależności dobrze ilustrują fakt, że parametr CEC odzwierciedla własności pęczniące iłow (% S w mineralu mieszanopakietowym illit–smektyt). W skałach o podobnych własnościach materiału ilastego z parametrem CEC koreluje również sumaryczna zawartość minerałów ilastych.

Słowa kluczowe: pojemność wymiany kationowej (CEC), minerały ilaste, metoda heksaaminy kobaltowej.

### Cation exchange capacity measurements in sedimentary rocks

Cation exchange capacity (CEC) is a property of rocks closely related to the quantity and type of clay minerals. It is measured by a number of methods, one of them is the cobalt-hexamine technique. The presented work shows the results of experimental measurements enabling application of the cobalt-hexamine technique in the Well Logging Department, the Oil and Gas Institute – National Research Institute in Cracow. Also the possibility of characterization of the clay material in sedimentary rocks, especially shale gas formations by means of CEC values has been investigated. The obtained relationships are illustrative of the fact that cation exchange capacity reflects the swelling properties of clay minerals (% S in the interstratified illit–smectite). In rocks containing clay minerals of similar swelling properties CEC correlates also with the total amount of clay minerals.

Key words: cation exchange capacity (CEC), clay minerals, cobalt-hexamine technique.

### Wstęp

Pojemność wymiany kationowej (CEC) jest definiowana jako zdolność minerałów ilastych lub gleby do zaadsorbowania kationów w takiej formie, aby mogły zostać łatwo wymienione na inne kationy występujące w roztworze wodnym [5]. Parametr ten określa ilość kationów zdolnych do wymiany, wyrażany jest najczęściej w miligramorównoważnikach na 100 g skały [meq/100 g] lub m.in. [mval/100 g].

Parametr CEC stanowi jeden z podstawowych wskaźników charakteryzujących minerały ilaste. Minerały te wyróżniają się następującymi własnościami warunkującymi zdolności jonowymiennie:

- dużą powierzchnią właściwą, na którą składają się: duża

powierzchnia zewnętrzna, wynikająca z niewielkich rozmiarów i warstwowej struktury cząstek ilastych (minerały ilaste to glinokrzemiany warstwowe zbudowane z tetraedrycznych warstw krzemotlenowych i warstw oktaedrycznych łączących się w pakiety), oraz w minerałach pęczniących – wewnętrzna powierzchnia międzypakietowa;

- występowaniem niezrównoważonych ładunków elektrycznych na powierzchni cząstek ilastych, powodującym powstanie podwójnej warstwy elektrycznej i przyciąganie kationów;
- występowaniem w przestrzeniach międzypakietowych niektórych minerałów ilastych (minerałów pęczniących)

lużno związanych kationów, które biorą udział w reakcjach jonowymiennych.

Znaczący wpływ na intensywność reakcji jonowymiennych mają skład frakcji ilastej i zawartość substancji organicznej.

### **Skład frakcji ilastej**

Poszczególne minerały ilaste charakteryzują się różnymi wartościami CEC – od niskich, dla kaolinitów ( $3\div 15$  mval/100 g), do wysokich, dla smektytów ( $80\div 150$  mval/100 g). Illity i chloryty wykazują pośrednie własności ( $10\div 40$  mval/100 g) [6]. Zdolność wymiany kationowej skały wiąże się z sumą wszystkich powierzchni mineralnych o zdolnościach jonowymiennych i jest zdominowana przez zewnętrzne powierzchnie minerałów ilastych i powierzchnie międzypakietowe ilów pęczniejących. Minerale ilaste, w tym smektyt, mieszanopakietowy illit–smektyt i inne mieszanopakietowe minerały pęczniące (np. chloryt–smektyt, kaolinit–smektyt), wpływają na wartość CEC proporcjonalnie do swoich zdolności pęczniących. Inne (niepęczniące) minerały, takie jak czysty illit, chloryt, kaolinit, mają niewielki wpływ na ten parametr [3]. Znaczący składnik ilasty najczęściej występujących skał silikoklastycznych stanowią minerały dioktaedryczne typu 2:1 (minerały ilaste z grupy illitu oraz miki), czyli suma smektytu, illitu–smektytu, illitu, glaukonitu i muskowitu [11]. W przypadku większości skał silikoklastycznych głównymi czynnikami wpływającymi na wartość CEC są więc: zawartość minerału mieszanopakietowego illit–smektyt i jego własności pęczniące związane z zawartością pakietów smektytowych – % S. Wyjątkiem od zasady są skały ze znaczącą ilością innych składników o dużej zdolności wymiany kationowej, takich jak zeolity, inne minerały pęczniące (chloryt–smektyt, kaolinit–smektyt), opal A oraz niezmieniona substancja organiczna [11].

### **Zawartość substancji organicznej**

Substancja organiczna występująca w glebach (próchnica) i słabo zmienionych osadach (np. osady czwartorzę-

dowe) charakteryzuje się wysoką zdolnością wymiany kationowej [6]. Cząsteczki próchnicy wykazują, podobnie jak minerały ilaste, ładunek ujemny i są otoczone kationami. Zdolności jonowymienne związane są z obecnością na powierzchni cząstek różnych grup funkcyjnych, między innymi karboksylowych i fenolowych. Wodór z tych grup z łatwością oddysocjowuje i może być wymieniony przez inne kationy, reakcja nie przebiega jednak w środowisku silnie kwaśnym. Substancja organiczna występująca w osadach poddanych procesom kompaktacji i diagenety, reprezentowana głównie przez kerogen, ma odmienne właściwości. Uważa się, że nie przejawia zdolności jonowymiennych charakterystycznych dla próchnicy, ponieważ w trakcie diagenety dochodzi do polimeryzacji grup funkcyjnych i w rezultacie do utraty tych zdolności (*vide* Vanderbrucke 2007 [3]).

Inne czynniki wpływające na własności jonowymienne to:

- wartościowość – kationy o wyższej wartościowości najłatwiej wchodzi do kompleksu sorpcyjnego i najtrudniej są z niego usuwane;
- promień jonowy – jony o większych promieniach jonowych wypierają kationy o mniejszych promieniach jonowych w obrębie kationów o tej samej wartościowości;
- stężenie elektrolitu – zdolność jonowymienna zwiększa się ze stężeniem elektrolitu;
- temperatura – przy podwyższonej temperaturze zdolność wymiany jonowej się zmniejsza [6].

Pomiary wskaźnika pojemności wymiany kationowej należą do rutynowo wykonywanych w badaniach gleb, badaniach geotechnicznych, ochronie środowiska i przemyśle naftowym. Parametr ten jest wskaźnikiem takich własności skał jak zdolności pęczniące, wytrzymałość mechaniczna, zdolności sorpcyjne, przewodność elektryczna [11]. Znajduje zastosowanie w modelach Waxmana-Smita i *dual-water*, wykorzystywanych do oceny nasycenia wodą na podstawie danych geofizycznych. Może być również używany do ilościowej oceny przestrzeni porowej zajętej wodą związaną w ilach, z wykorzystaniem metody rezonansu jądrowego [7].

### **Metodyka pomiarowa**

Pomiary CEC i kationów wymiennych prowadzone są już od II połowy XIX w. [4], stosuje się wiele metod pomiarowych, wykorzystujących takie substancje jak np. octan amonu, chlorek baru, błękit metylenowy [5]. Precyzyjna ocena wartości CEC jest jednak bardzo trudna ze względu na to, że wartość pojemności wymiany kationowej stanowi wynik pewnego stanu równowagi pomiędzy próbką a otoczeniem w danych warunkach pomiarowych. W zależności od użytej metody wpływ takich czynników jak: rodzaj kationu wskaźnikowego, siła jonowa roztworu, pH roztworu

na specyfikę reakcji jonowymiennych może być bardzo różnicowany [2].

W Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB w Krakowie stosowana jest metoda heksaaminy kobaltowej [1, 3, 9], która polega na pomiarze zmiany stężenia kationu wskaźnikowego  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$  przed wprowadzeniem i po wprowadzeniu roztworu do próbki. Metoda ta ma wiele zalet; jest prosta, szybka i dokładna [1]. Kation wskaźnikowy jest trójwartościowy, a więc łatwo ulega wymianie, wypiera oryginalnie zaadsorbowane kationy o niższej wartościowości i daje dobre

rezultaty przy użyciu stosunkowo niewielkiej ilości roztworu. Dzięki temu różnica pomiędzy początkowym a końcowym stężeniem roztworu pozostaje dość duża, co ułatwia określenie ilości zaadsorbowanego wskaźnika. W odróżnieniu od innych metod, w których wyznaczenie ilości zaadsorbowanego kationu wskaźnikowego wymaga wprowadzenia go z powrotem do roztworu, w metodzie heksaaminy kobaltowej wystarczy pomiar stężenia rezydualnego [2]. Dodatkową zaletą jest to, że roztwory wzorcowe są łatwe do przygotowania i stabilne, a w zależności od użytego stężenia mogą być zastosowane do różnego rodzaju próbek (szerokie spektrum wartości CEC) [1].

Stężenie roztworu określane jest metodą spektrofotometryczną, z wykorzystaniem zależności pomiędzy absorbancją a stężeniem kationu wskaźnikowego. Roztwory wzorcowe dobierane są w zależności od przewidywanej wartości CEC. Maksymalne stężenie roztworu stosowanego do pomiarów wynosi 0,01495 mol/l, ponieważ przy jego wyższej wartości zależność pomiędzy absorbancją a stężeniem traci liniowy charakter [1]. Roztwór heksaaminy kobaltowej wprowadzany jest do sproszkowanej próbki poprzez poddawanie zawiesiny

działaniu ultradźwięków. Po odwirowaniu roztworu następuje pomiar absorbancji przy użyciu spektrofotometru.

Warunkiem uzyskania wiarygodnych wartości pojemności wymiany kationowej (CEC) jest zapewnienie optymalnych warunków pomiarowych, czyli właściwe przygotowanie próbek do pomiaru stężenia kationu wskaźnikowego oraz odpowiedni dobór roztworów wzorcowych. Przygotowanie próbek do pomiaru absorbancji wymaga wprowadzenia roztworu wzorcowego do próbki poprzez wytrząsanie [9] lub dezintegrację ultradźwiękami (J. Środoń inf. ustna [3]), a następnie odzyskania roztworu poprzez filtrowanie na sączkach [9] lub odwirowanie (J. Środoń inf. ustna [3]). Może się zdarzyć, że w odwirowanym roztworze występują rozpuszczalne (koloidalne) związki organiczne [3] absorbujące promieniowanie w podobnym zakresie długości fali jak kation wskaźnikowy (470 nm), przez co wpływają na podwyższenie odczytu absorbancji, a tym samym na zaniżenie uzyskanych wartości CEC. Bardzo istotne jest więc dobranie parametrów wirowania próbki tak, aby uzyskać klarowny, pozbawiony zanieczyszczeń roztwór do pomiaru absorbancji.

### Ustalenie optymalnego czasu wirowania próbki

Wykonano szereg eksperymentów w celu ustalenia optymalnego czasu wirowania próbki, tak aby uzyskać klarowny roztwór. Przeprowadzono badania dla pięciu próbek o zróżnicowanych wartościach pojemności wymiany kationowej, reprezentujących łupki sylurskie (próbki 1, 2, 3) oraz iłowce miocenińskie (próbki 4, 5). Dla poszczególnych próbek wykonano od pięciu do sześciu pomiarów. W celu uzyskania jednorodnych naważek próbki zmielone do wielkości ziarna poniżej 0,5 mm wymieszano i rozkwarantowano. Przed pomiarem próbki suszono 12 godz. w temperaturze 105°C. Wirowanie przeprowadzono

dwukrotnie, przez 1 godz. przy 10 tys. obr./min. Po pierwszym wirowaniu wykonano odczyt absorbancji, a następnie zlano odwirowany z nad osadu roztwór do próbek i poddano kolejnemu wirowaniu przy takich samych parametrach, po czym wykonano kolejny odczyt absorbancji.

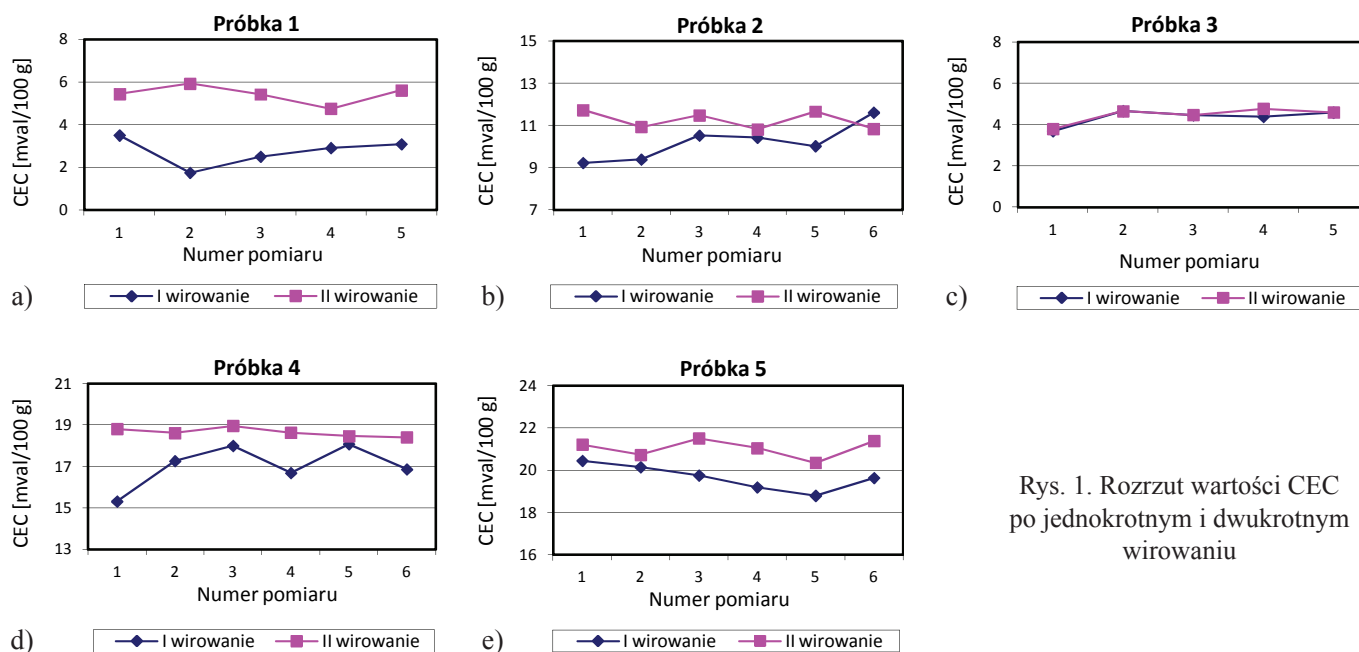
Wyniki uzyskane dla poszczególnych próbek po drugim wirowaniu charakteryzują się mniejszym rozrzutem wartości (tablica 1, rysunek 1), o czym świadczą niższe wartości odchylenia standardowego (tablica 1). Wartości pojemności wymiany kationowej otrzymane po pierwszym wirowaniu

Tablica 1. Zestawienie wartości CEC uzyskanych przy jednokrotnym i dwukrotnym odwirowaniu próbki

Próbka	Wirowanie	Kolejny pomiar CEC [mval/100 g]						CEC [mval/100 g]			Odchylenie standardowe S
		1	2	3	4	5	6	min.	max.	średnia	
1	I	3,50	1,75	2,51	2,91	3,09		1,75	3,50	2,75	0,66
	II	5,44	5,92	5,42	4,75	5,61		4,75	5,92	5,44	0,43
2	I	9,23	9,38	10,52	10,42	10,02	11,61	9,23	11,61	10,20	0,65
	II	11,73	10,93	11,48	10,81	11,66	10,84	10,81	11,73	11,24	0,43
3	I	3,69	4,66	4,46	4,38	4,59		3,69	4,66	4,36	0,39
	II	3,79	4,66	4,47	4,77	4,59		3,79	4,77	4,46	0,39
4	I	15,32	17,26	18,00	16,69	18,08	16,86	15,32	18,08	17,04	1,02
	II	18,81	18,62	18,96	18,63	18,47	18,41	18,41	18,96	18,65	0,21
5	I	20,45	20,15	19,76	19,20	19,64	18,80	18,80	20,45	19,67	0,60
	II	21,22	20,73	21,51	21,05	21,39	20,35	20,73	21,51	21,04	0,44

są niższe, dotyczy to zarówno kolejnych pomiarów, jak i wartości średnich (tablica 1, rysunek 1). Tylko w przypadku próbki 3 uzyskano zbliżone wyniki po I i II wirowaniu (tablica 1, rysunek 1c). Otrzymane rezultaty świadczą o tym, że jednokrotne wirowanie jest niewystarczające, bowiem

w roztworze mogą pozostać zanieczyszczenia, które zawyżają odczyt absorbancji, a tym samym zaniżają wartość CEC, skutkując również większym rozrzutem wartości pomiarów. Wykonane badania wskazują na konieczność dodatkowego odwirowania roztworu zlanego z osadu.



Rys. 1. Rozrzut wartości CEC po jednokrotnym i dwukrotnym wirowaniu

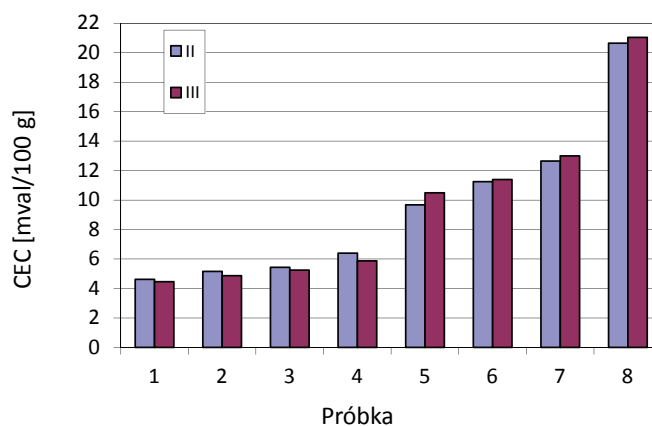
### Dobór stężenia roztworu wzorcowego do przewidywanej wartości CEC

Dobór stężenia lub/i objętości roztworu wzorcowego jest istotny, ponieważ jeśli dla próbki o dużej zdolności jonowymiennej zostanie użyty roztwór o zbyt niskim stężeniu lub zbyt mała jego ilość, reakcja nie zajdzie do końca, nie wszystkie kationy zostaną wymienione przez kation wskaźnikowy. Odwrotnie, jeśli użyjemy roztworu o zbyt wysokim stężeniu lub jego zbyt dużej ilości w stosunku do wartości CEC próbki, to zmiana stężenia roztworu, a więc i mierzonego zabarwienia, będzie zbyt mała do uzyskania dokładnego wyniku.

Wykonano eksperymentalne pomiary dla próbek o różnej wartości pojemności wymiany kationowej, przy zastosowaniu roztworów wzorcowych o różnym stężeniu molowym: I – 0,00150 mol/l, II – 0,00374 mol/l, III – 0,00748 mol/l i IV – 0,01495 mol/l. Roztwory wzorcowe o podanych stężeniach wykonano na podstawie procedury pomiarów CEC stosowanej w Instytucie Geologii Polskiej Akademii Nauk (J. Środoń inf. ustna [3]).

Przy doborze roztworów wzorcowych do badań kierowano się wytycznymi zawartymi w normie dotyczącej pomiarów CEC metodą heksaaminy kobaltowej [9]. Dla wszystkich próbek wykonano badania dwóch roztworów (II i III). Dodatkowo dla wybranych próbek wykonano pomiary dla roztwo-

rów o stężeniu najniższym (I) i najwyższym (IV). Widoczne jest, że w przypadku roztworów II i III uzyskujemy zbliżone wartości CEC dla wszystkich analizowanych próbek (rysunek 2). Daje się jednak zauważyć następującą prawidłowość: dla próbek o wartości CEC poniżej 7 mval/100 g uzyskane wielkości są nieco wyższe dla roztworu II niż dla roztworu III, natomiast w przypadku próbek o wartości CEC powyżej 9 mval/100 g zależność ta jest odwrotna. Pomiary wykonane

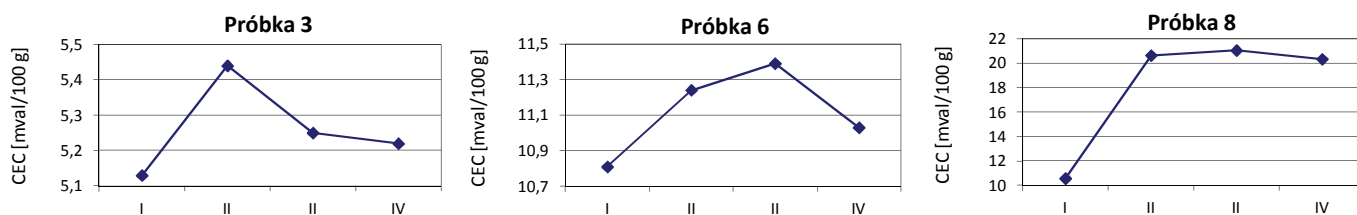


Rys. 2. Zmienność wartości CEC dla poszczególnych próbek w zależności od stężenia roztworu wzorcowego: II)  $c_m = 0,00374$  mol/l, III)  $c_m = 0,00748$  mol/l



dla roztworów I i IV wykazały, że roztwór I daje zaniżone wyniki w każdym przypadku (rysunek 3) i nie nadaje się do użycia do badanych skał, natomiast dla roztworu IV otrzy-

muje się nieco zaniżone wyniki dla próbek 3 i 6, o niższych wartościach CEC, a dla próbki 8, o najwyższej wartości tego parametru, wynik jest porównywalny do roztworów II i III.



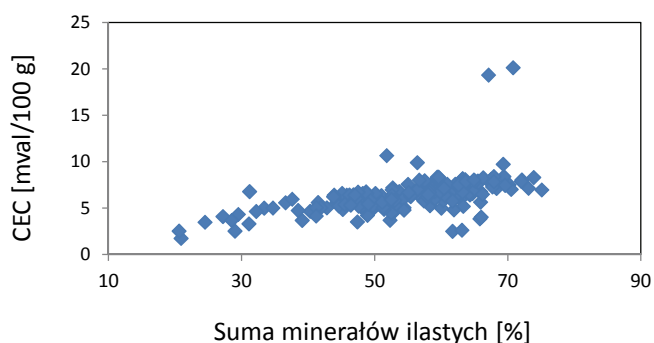
Rys. 3. Zmienność wartości CEC dla czterech roztworów wzorcowych: I)  $c_m = 0,00150$  mol/l, II)  $c_m = 0,00374$  mol/l, III)  $c_m = 0,00748$  mol/l, IV)  $c_m = 0,01495$  mol/l

### Wykorzystanie pojemności wymiany kationowej do charakterystyki materiału ilastego

Jak wspomniano we wstępie, parametr CEC jest ściśle związany z minerałami ilastymi. W typowych skałach sili-koklastycznych odzwierciedla on w szczególności zawartość i własności pęczniące (% S) minerału mieszanopakietowego illit–smektyt.

W celu scharakteryzowania wpływu minerałów ilastych na wartość pojemności wymiany kationowej w skałach formacji łupkowych wykonano korelację tego parametru z zawartością minerałów ilastych określoną na podstawie ilościowej analizy rentgenowskiej wykonywanej standardowo w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB w Krakowie [8]. Przeanalizowano także związek pomiędzy wielkością CEC a składem frakcji ilastej określonej na podstawie analizy XRD wydzielonej frakcji < 0,2 μm. Charakterystykę minerału mieszanopakietowego illit–smektyt (określenie zawartości pakietów smektytowych – % S) przeprowadzono przy pomocy metodyki Środonia [10, 12, 13].

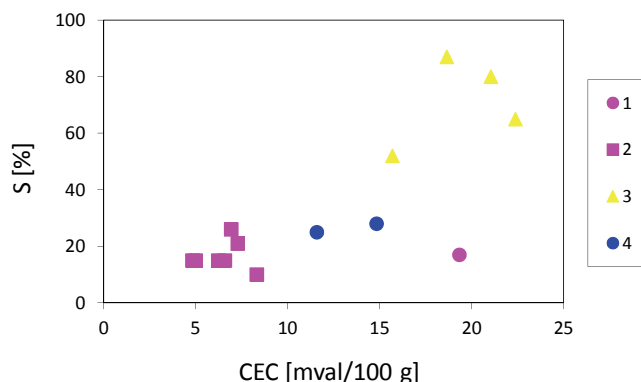
Wartość pojemności wymiany kationowej wyraźnie rośnie wraz ze wzrastającą zawartością sumy minerałów ilastych (rysunek 4). Na przedstawionym wykresie widoczne są dwie odbiegające od reszty próbki, charakteryzujące się znacznie wyższą wartością CEC (> 20 mval/100 g). Próbki



Rys. 4. Zależność pomiędzy zawartością sumy minerałów ilastych (miki i minerałów z grupy illit, chloryt, kaolinit) a wartością CEC w skałach gazonośnych formacji łupkowych

te to bentonity – monomineralne lub prawie monomineralne skały ilaste pochodzenia wulkanicznego zawierające czysty smektyt, przechodzący w trakcie diagenety w illit–smektyt.

Przedstawiono wpływ własności minerału mieszanopakietowego illit–smektyt (zawartość pakietów smektytowych – % S) na wartość CEC na przykładzie 14 próbek reprezentujących: łupki sylurskie (próbki 1–8), iłowce i mułowce mioceńskie (próbki 9–12) oraz iłowce i mułowce fliszowe (próbki 13–14) (rysunki 5 i 6). Najniższe wartości CEC wykazują próbki łupków sylurskich, które w związku z dużym stopniem zdiagenezowania zawierają illit–smektyt charakteryzujący się niewielką zawartością pakietów smektytowych (≤ 26% S), a tym samym niewielkimi własnościami pęczniącymi i jonowymiennymi.

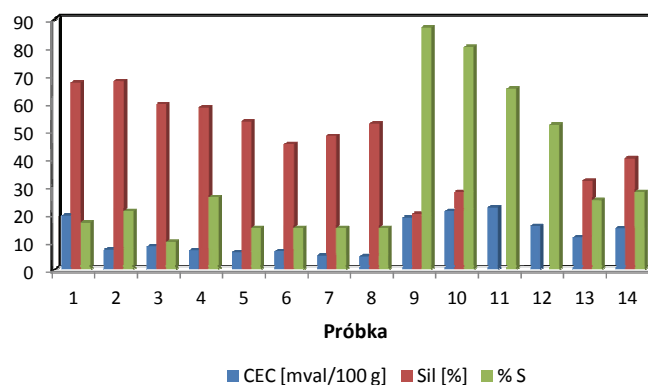


Rys. 5. Zależność pomiędzy zawartością pakietów smektytowych (% S) a wielkością pojemności wymiany kationowej (CEC); 1 – bentonit, 2, 3, 4 – iłowce, mułowce, odpowiednio: sylurskie, mioceńskie i fliszowe

Największymi zdolnościami wymiany kationowej charakteryzują się minerały, w których reakcje jonowymienne występują nie tylko na powierzchniach zewnętrznych, ale przede wszystkim w przestrzeniach międzypakietowych. Taką grupę badanych próbek stanowią najslabiej zdiagene-

nezowane skały mioceńskie, charakteryzujące się znacznie wyższymi wielkościami pojemności wymiany kationowej, zawierające minerał mieszanopakietowy illit–smektyt o wysokiej zawartości pakietów smektytowych (do 87% S). Dwie próbki skał fliszowych wykazują pośrednie właściwości (rysunki 5 i 6).

Spośród wszystkich przebadanych skał wyróżnia się próbka 1 – bentonit. Pomimo niewielkiej zawartości pakietów smektytowych w mineralu illit–smektyt (17% S) charakteryzuje się ona znacznie wyższą wartością CEC niż pozostałe skały sylurskie o podobnej sumarycznej zawartości minerałów ilastych. Jest to związane z odmiennym składem frakcji ilastej tej próbki – dominuje tutaj illit–smektyt, nie występuje natomiast czysty illit (charakteryzujący się niższymi wartościami CEC).



Rys. 6. Wartości pojemności wymiany kationowej (CEC), sumy minerałów ilastych (Sil) i zawartości pakietów smektytowych w mineralu mieszanopakietowym illit–smektyt (% S); próbki 1–8 – iłowce i mułowce sylurskie, próbki 9–12 – iłowce i mułowce mioceńskie, próbki 13–14 – iłowce i mułowce fliszowe

### Podsumowanie i wnioski

W ramach przedstawionej pracy przeprowadzono badania metodyczne, które umożliwiły wdrożenie procedury pomiarów współczynnika pojemności wymiany kationowej (CEC) w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej Instytutu Nafty i Gazu – PIB w Krakowie.

Istotnym aspektem przygotowania próbek do pomiaru pojemności wymiany kationowej jest wyznaczenie optymalnego czasu wirowania próbki, pozwalającego na uzyskanie klarownego, pozbawionego zanieczyszczeń roztworu do pomiaru absorbancji.

Przeprowadzenie szeregu pomiarów na próbkach o różnicowanej wartości CEC pozwoliło na ustalenie, że proces wirowania należy wykonywać dwukrotnie. Wyniki pomiarów otrzymane po drugim wirowaniu roztworu zlanego z osadu charakteryzują się lepszą powtarzalnością i wyższymi wartościami CEC w poszczególnych próbkach. Jednokrotne wirowanie jest niewystarczające – w roztworze pozostają koloidalne związki organiczne, które zawyżają odczyt absorbancji, a tym samym zaniżają wartość CEC, skutkując również większym rozrzutem wartości pomiarów.

Bardzo ważny dla prawidłowego wykonania pomiaru pojemności wymiany kationowej jest także dobór stężenia roztworu wzorcowego do przewidywanej wartości CEC. Eksperymentalne pomiary dla takich roztworów, o różnych stężeniach, umożliwiły określenie optymalnego stężenia roztworu wzorcowego do pomiarów CEC w badanych skałach.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 7, s. 432–438

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wpływ składu frakcji ilastej na wartość pojemności wymiany kationowej CEC* – praca INiG na zlecenie MNiSW; numer zlecenia: 34/SW/13, numer archiwalny: DK-4100-34/13.

Przedstawiono możliwość wykorzystania parametru CEC do charakterystyki materiału ilastego, ze szczególnym uwzględnieniem gazonośnych formacji łupkowych.

Widoczna jest zależność pomiędzy zawartością minerałów ilastych a wartością pojemności wymiany kationowej w skałach formacji łupkowych – parametr ten wyraźnie rośnie wraz ze wzrastającą zawartością sumy minerałów ilastych. Dwie odbiegające od reszty próbki, charakteryzujące się znaczenie wyższą wartością CEC (> 20 mval/100 g), to bentonity, zawierające materiał ilasty o odmiennym charakterze niż pozostałe.

Związek pomiędzy zawartością pakietów smektytowych w mineralu mieszanopakietowym illit–smektyt a wartością CEC przedstawiono na wykresach 5 i 6. Najniższe wartości CEC wykazują próbki łupków sylurskich, które w związku z dużym stopniem zdiagenezowania zawierają illit–smektyt charakteryzujący się niewielką zawartością pakietów smektytowych ( $\leq 26\%$  S). Znacznie wyższymi wielkościami pojemności wymiany kationowej cechują się najslabiej zdiagenezowane iłowce i mułowce mioceńskie, zawierające illit–smektyt o wysokiej zawartości pakietów smektytowych. Dwie próbki skał fliszowych wykazują pośrednie właściwości.

Przedstawione zależności dobrze ilustrują fakt, że parametr CEC odzwierciedla własności pęczniące iłów (% S w mineralu mieszanopakietowym illit–smektyt). W skałach o podobnych właściwościach materiału ilastego z parametrem CEC koreluje również sumaryczna zawartość minerałów ilastych.

Literatura

- [1] Bardon Ch.: *Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux*. Revue de l'Institut Français du Pétrole 1983, vol. 38, no. 5, pp. 621–626.
- [2] Ciesielski H., Sterckeman T.: *Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions*. Agronomie 1996, vol. 17, pp. 1–7.
- [3] Derkowski A., Bristow T. F.: *On the problems of total specific surface area and cation exchange capacity measurements in organic-rich sedimentary rocks*. Clays and Clay Minerals 2012, vol. 60, no. 4, pp. 348–362.
- [4] Dohrmann R., Genske D., Karland O., Kaufhold S., Kiviranta L., Olsson S., Plotze M., Sanden T., Sellin P., Svensson D., Valter M.: *Interlaboratory CEC and exchangeable cation study of bentonite buffer materials: I. Cu(II)-Triethylentetramine method*. Clays and Clay Minerals 2012, vol. 60, no. 2, pp. 162–175.
- [5] Dohrmann R.: *Cation exchange capacity methodology I: An efficient model for the detection of incorrect cation exchange capacity and exchangeable cation results*. Applied Clay Science 2006, vol. 34, pp. 31–37.
- [6] Grabowska-Olszewska B. (red.): *Metody badań gruntów spoistych*. Wydawnictwa geologiczne 1990.
- [7] Klaja J., Gasior I.: *Ilościowa ocena przestrzeni porowej zajętej wodą związana w ilach, z wykorzystaniem metody magnetycznego rezonansu jądrowego*. Nafta-Gaz 2010, nr 3, s. 178–188.
- [8] Kowalska S.: *Okreslenie ilościowego składu mineralnego skal zawierających minerały ilaste metoda Rietvelda*. Nafta-Gaz 2013, nr 12, s. 894–902.
- [9] Norma AFNOR NFX31-130 *Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles*. 1999.
- [10] Srodon J.: *Precise identification of illite/smectite interstratification by X-ray powder diffraction*. Clays and Clay Minerals 1980, vol. 28, pp. 401–411.
- [11] Srodon J.: *Quantification of illite and smectite and their layer charges in sandstones and shales from shallow burial depth*. Clay Minerals 2009, vol. 44, pp. 421–434.
- [12] Srodon J.: *X-ray identification of randomly interstratified illite/smectite in mixtures with discrete illite*. Clay Minerals 1981, vol. 16, s. 297–304.
- [13] Srodon J.: *X-ray powder diffraction identification of illitic materials*. Clays and Clay Minerals 1984, vol. 32, pp. 337–349.



Mgr Anna PRZELASKOWSKA  
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej.  
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
 ul. Lubicz 25A  
 31-503 Kraków  
 E-mail: [anna.przelaskowska@inig.pl](mailto:anna.przelaskowska@inig.pl)



Mgr inż. Jolanta KLAJA  
 Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej.  
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
 ul. Lubicz 25A  
 31-503 Kraków  
 E-mail: [klaja@inig.pl](mailto:klaja@inig.pl)

OFERTA

ZAKŁAD GEOFIZYKI WIERTNICZEJ

Zakres działania:

- trójwymiarowa wizualizacja i analiza wewnętrznej struktury przestrzeni porowej skał metodą mikrotomografii rentgenowskiej (micro-CT);
- określanie rozkładu nasycenia wodą przestrzeni porowej próbek skał i kamienia cementowego metodą magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR);
- oznaczanie jakościowego i ilościowego składu mineralnego skał oraz wydzielonej frakcji ilastej na podstawie analizy rentgenowskiej;
- wyznaczanie zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych: uranu, toru i potasu w skałach, płuczkach wiertniczych i materiałach budowlanych;
- ocena elektrycznych parametrów skał (wskaźnika struktury porowej i zwilżalności);
- określanie zależności elektrycznej oporności właściwej płuczek wiertniczych od temperatury;
- ocena prędkości propagacji fal ultradźwiękowych w skałach, kamieniach cementowych i płuczkach wiertniczych;
- interpretacja profilowań geofizycznych w zakresie oceny stanu zacementowania rur okładzinowych w otworach;
- profilowanie rdzeni wiertniczych (bezpośrednio na otworze) w celu określenia całkowitej energii promieniowania gamma emitowanego przez naturalne pierwiastki promieniotwórcze (U+Th+K) – metodą spektrometrii gamma (Gamma Logger).



**Kierownik:** dr inż. Marek Dohnalik  
**Adres:** ul. Bagrowa 1, 30-733 Kraków  
**Telefon:** 12 617-74-70  
**Faks:** 12 653-16-65  
**E-mail:** [marek.dohnalik@inig.pl](mailto:marek.dohnalik@inig.pl)

