

## ZALEŻNOŚĆ GRANICY PŁYNNOŚCI IŁÓW OD ZEWNĘTRZNEJ POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ I SKŁADU KATIONÓW WYMIENNYCH

### INVESTIGATIONS INTO INFLUENCE OF EXCHANGEABLE CATIONS CONCENTRATION AND EXTERNAL SURFACE AREA ON LIQUID LIMIT OF CLAYEY SOILS

ANDRZEJ OLCHAWA<sup>1</sup>, ALEKSANDRA GORĄCZKO<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Dotychczasowe wyniki badań dotyczące granicy płynności gruntów spoistych wskazują na wyraźną zależność jej wartości od wielkości sił międzycząsteczkowych, tj. ciśnienia odpychania warstw dyfuzyjnych oraz ciśnienia przyciągania London van der Waalsa. Siły te uzależnione są przede wszystkim od zewnętrznej powierzchni właściwej gruntu oraz zawartości kationów wymiennych w naturalnym kompleksie sorpcyjnym i od całkowitej pojemności wymiennej. Celem prezentowanego artykułu jest znalezienie zależności funkcyjnej określającej wpływ tych właściwości na wartość granicy płynności. Przedstawiono wyniki badań granic płynności, zewnętrznej powierzchni właściwej oraz zawartości kationów w naturalnym kompleksie sorpcyjnym i całkowitej pojemności wymiennej dla czternastu gruntów ilastych modelowych i naturalnych. Przeprowadzono analizę statystyczną, potwierdzającą istnienie poszukiwanych związków funkcyjnych dla badanych gruntów. Zależność uzyskana dla przykładowych iłów, po weryfikacji dla większej grupy różnorodnych genetycznie i mineralogicznie typów gruntów ilastych, może być podstawą do sformułowania funkcji.

**Słowa kluczowe:** granica płynności, zewnętrzna powierzchnia właściwa, kationy wymienne w naturalnym kompleksie sorpcyjnym.

**Abstract.** The liquid limit, the external surface area, the concentration of exchangeable cations and the cation exchange capacity of fourteen clayey soils were determined. The correlation of the liquid limit with external surface area and exchangeable cations concentration was the aim of this research. The results of this study point to significant statistical relationship between these three properties. This relationship indicates that interparticle forces have a prominent role in determining liquid limit of clayey soils.

**Key words:** liquid limit, external surface area, exchangeable cations.

### WSTĘP

Granice Atteberga stosowane są szeroko do klasyfikacji gruntów i są skorelowane z innymi właściwościami gruntu, takimi jak: ciśnienie pęcznienia, przewodność hydrauliczna, wilgotność pęcznienia, ścisłość czy wytrzymałość na ścinanie (Stępkowska-Paszyc, 1960; Van der Merwe, 1964; Kumor, 1985; Chen, 1988; Head, 1992).

Dotychczasowe badania nad czynnikami wpływającymi na granicę płynności wykazały, że decydującą rolę odgrywa-

ją oddziaływanie dalekiego zasięgu, tj. ciśnienie odpychania warstw dyfuzyjnych oraz ciśnienie przyciągania London van der Waalsa (Sridharan i in., 1988).

Dla stałego składu kationów w naturalnych kompleksach wymiennych zarówno gruntów naturalnych, jak i gruntów modelowych, granica płynności ( $w_L$ ) wzrasta wraz ze zwiększaniem się powierzchni właściwej gruntu (Munhantan, 1991; Lutenegger, Cerato, 2001; Yukselen-Aksoy, Kaya,

<sup>1</sup> Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J.J. Śniadeckich w Bydgoszczy, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Geotechniki, ul. Sylwestra Kalickiego 7, 85-796 Bydgoszcz; andyolchawa@wp.pl, agora@utp.edu.pl

2010). Biorąc pod uwagę, że procesy elektrokinetyczne w układach dwufazowych woda-ł zachodzą głównie w warstwach dyfuzyjnych minerałów ilastych, można przyjąć, że czynnikiem determinującym granicę płynności nie będzie całkowita powierzchnia właściwa gruntów, lecz ich zewnętrzna powierzchnia właściwa ( $S_e$ ).

W gruntach modelowych, w których zmieniany jest skład kationów wymiennych, granica płynności zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości kationu sodowego w stosun-

ku do kationów dwuwartościowych i/lub trójwartościowych (Stępkowska-Paszyc, 1960).

Na podstawie danych literatury przedmiotu można więc założyć, że granica płynności zależna jest od zewnętrznej powierzchni właściwej gruntu i składu kationów w naturalnym kompleksie wymiennym. Próba określenia związków korelacyjnych, na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych, jest przedmiotem prezentowanego artykułu.

## MATERIAŁ I METODY

Badania eksperymentalne przeprowadzono na dwóch grupach próbek iłó: naturalnych i modelowych. Grunty modelowe preparowano poprzez częściową wymianę kationu wapniowego na kationy  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  w aktywowanym bentonicie ze Zrecza Małego (Z.M.). Zestawienie próbek wraz lokalizacją ich pobrania i charakterystyką mineralogiczną cech zawiera [tabela 1](#).

Zewnętrzną powierzchnię właściwą ( $S_e$ ) wszystkich gruntów, z wyjątkiem iłó z Bydgoszczy, oznaczano na podstawie wyników testu sorpcyjnego (WST) w warunkach względnej prężności pary  $p/p_0 = 0,5$  (Olchawa, 1994), po wcześniejszej wymianie kationów obecnych w naturalnym kompleksie na kation potasowy ( $\text{K}^+$ ).

Po takiej wymianie wewnętrzna (międzypakietowa) powierzchnia minerałów ilastych jest niedostępna dla molekuł sorbowanej wody, a sorpcja pary wodnej może występować wyłącznie na powierzchni zewnętrznej. Zewnętrzną powierzchnię właściwą obliczono według wzoru:

$$S_e = \frac{WS(0,5)}{n \phi \rho} \quad [1]$$

gdzie:

$n = 1,9$  – liczba warstw molekuł wody na zewnętrznej powierzchni cząstki,

$\phi = 27,6 \text{ nm}$  – średnica molekuly wody,

$\rho = 1,27 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$  – gęstość wody adsorbowanej z fazy gazowej,

$WS(0,5)$  – wilgotność sorpcyjna gruntu w procentach w warunkach względnej prężności pary  $p/p_0 = 0,5$  i w temperaturze 293 K.

Po podstawieniu powyższych wartości do wzoru [1] uzyskano ostateczną postać:

$$S_e = [WS(0,5)]15,37 \text{ [m}^2\text{g}^{-1}]. \quad [2]$$

Zewnętrzną powierzchnię właściwą iłó z Bydgoszczy wyznaczono metodą pomiarów izoterm adsorpcji azotu w obszarze niskich ciśnień (metoda objętościowa BET) według normy PN-ISO 9277:2000.

Pojemność wymiany kationowej (*CEC – cation exchange capacity*) oznaczono po wysyceniu próbki gruntu barem na drodze trzykrotnej ekstrakcji za pomocą zbuforowanego, przy użyciu trójetanolaminy, roztworu chlorku baru. Następnie dodano znany nadmiar roztworu siarczanu magnezu o stężeniu 0,02 mol/l. Cała zawartość baru obecna w roztworze oraz bar zaadsorbowany wymiennie są strącane w postaci trudno rozpuszczalnego siarczanu baru, skutkiem czego centra jonowymienne są zajmowane przez magnez. Nadmiar magnezu oznaczono metodą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS). Pomiar zawartości magnezu wykonano za pomocą spektrometru *PU-9100X, Philips* (PN-ISO 13536:2002).

Rodzaj kationów wymiennych we wszystkich próbkach gruntu oznaczono po ich ekstrakcji z naturalnego kompleksu sorpcyjnego jednonormalnym roztworem octanu amonowego.

Granice płynności próbek gruntów naturalnych i modelowych oznaczono w aparacie Casagrande'a według normy PN-88/B-04481. Liczba replikacji dla każdej z próbek wynosiła przynajmniej 5.

## WYNIKI BADAŃ

Zawartość poszczególnych kationów w naturalnym kompleksie wymiennym w odniesieniu do całkowitej pojemności wymiany kationowej (*CEC*) dla badanych próbek iłó zestawiono w [tabeli 1](#).

Na [figurze 1](#) przedstawiono zależność między granicą płynności a zawartością kationów dwuwartościowych i trójwartościowych w naturalnym kompleksie wymiennym dla gruntów modelowych. Zależność ta wskazuje, że dla gruntów o takiej samej zawartości wymiennych kationów dwuwartościowych lub trójwartościowych wartości  $w_L$  są

porównywalne. Zwiększająca się granica płynności wraz ze zmniejszającą się zawartością kationów dwuwartościowych (lub trójwartościowych) w stosunku do jednowartościowych świadczy o istotnym wpływie sił ciśnienia odpychania warstw dyfuzyjnych. Podobne zjawiska zaobserwowali Sridharan i in. (1988) badając wpływ składu kationów wymiennych na wartość granicy płynności iłó kaolinowych.

Z zależności przedstawionych na [figurze 2](#) widać, że w gruntach naturalnych granica płynności zwiększa się wraz ze wzrostem zewnętrznej powierzchni właściwej.

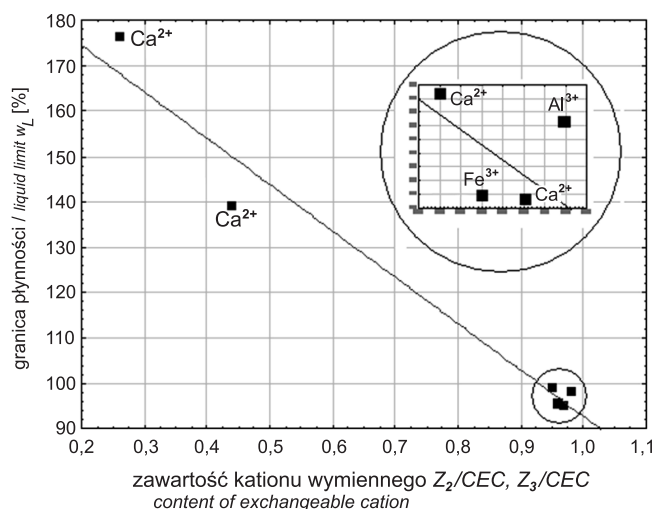
Tabela 1

**Zestawienie wyników badań właściwości ilów**  
Research results the properties of clay samples

Nazwa gruntu	Granica płynności $w_L$ [%]	Granica plastyczności $w_P$ [%]	Powierzchnia zewnętrzna, $S_e$ [m <sup>2</sup> /g]	Skład mineralny	CEC [mval/g]	Zawartość kationu [Z <sub>i</sub> /CEC]				
						Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Bentonit* Z.M.-1	176,5	109,1	117,2	montmorillonit	1,16	0,74	0,24	–	–	–
Bentonit* Z.M.-2	139,0	71,1				0,56	0,41	–	–	–
Bentonit* Z.M.-3	99,1	28,9				0,04	0,95	–	–	–
Bentonit* Z.M.-4	95,2	28,2				–	0,97	–	–	–
Bentonit* Z.M.-5	95,5	23,3				–	–	–	0,96	–
Bentonit* Z.M.-6	98,1	27,7				–	–	–	–	0,98
Kaolin z Sedlec	68,5	34,1	19,8	kaolinit, łyszczyki, illit	–	–	1,00	–	–	–
Il yoldiowy z okolic Elbląga	93,5	–	84,7	illit, montmorillonit, kaolinit, kalcyt, kwarc	0,78	0,15	0,82	–	–	–
Il miopłocieński z Bydgoszczy	74,1	32,7	67,3	montmorillonit, kaolinit, illit, kwarc	0,75	0,09	0,90	–	–	–
Il kaolinitowy z Dommalur M. Bangalore, Indie	101,3	35,2	118,5	kaolinit, montmorillonit, muskowit, kwarc	0,24	0,07	0,68	0,14	–	–
Il hiszpański z Almerii	43,3	–	11,9	kaolinit, montmorillonit	0,12	0,03	0,92	–	–	–
Il z Dommalur M. Bangalore, Indie	47,0	20,9	13,0	kaolinit, montmorillonit, muskowit, kwarc	0,12	0,18	0,58	0,35	–	–
Il kaolinitowy z Żarnowca	18,8	–	4,10	–	0,04	0,13	0,85	–	–	–
Bentonit naturalny z okolic Chmielnika	94,0	–	69,3	montmorillonit, illit	0,62	0,11	0,77	0,11	–	–

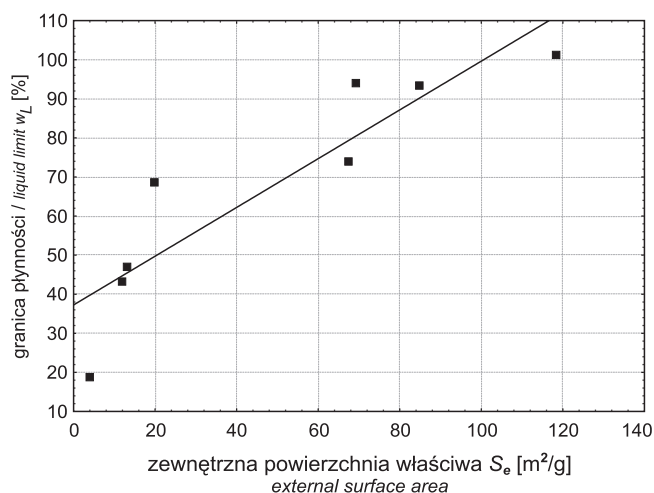
\* grunty modelowe; Z.M.-1–Z.M.-6 – numery próbek ze Zrecza Małego

\* modelled clays; Z.M.-1–Z.M.-6 – sample numbers from Zrecze Male



**Fig. 1. Zależność między granicą płynności a zawartością dwuwartościowych i trójwartościowych kationów wymiennych w gruntach modelowych**

The relationship between the liquid limit and the content of exchangeable divalent and trivalent cations in model clays



**Fig. 2. Zależność granicy płynności ( $w_L$ ) gruntów naturalnych względem zewnętrznej powierzchni właściwej**

The relationship between the liquid limit ( $w_L$ ) and the external surface area

Związek korelacyjny tych wielkości opisuje aproksymowane równanie liniowe, obliczone metodą najmniejszych kwadratów:

$$w_L = 0,624S_e + 37,25. \quad [3]$$

Wartość współczynnika determinacji wielokrotnej  $R^2$  równania wynosi 81,1%. Z tego wynika, że zewnętrzna powierzchnia właściwa gruntów naturalnych może być orientacyjnym parametrem do oszacowania granicy płynności (fig. 2).

Dla określenia związków korelacyjnych między granicą płynności ( $w_L$ ) a zewnętrzną powierzchnią właściwą ( $S_e$ ) i względną zawartością kationów wymiennych, wyrażoną stosunkiem  $Z_i/CEC$  i zapisanym wzorem ogólnym:

$$w_L = w_L \left( S_e; \frac{Z_i}{CEC} \right), \quad [4]$$

gdzie  $Z_i$  jest zawartością kationu wymiennego o wartościowości  $i = 1, 2$  lub  $3$ , przeprowadzono analizę statystyczną. Polega ona na znalezieniu funkcji regresji w postaci:

$$w_L = A \frac{S_e}{4 - 3n} + B, \quad [5]$$

gdzie:

$n$  – stosunek zawartości wymiennego kationu sodowego do pojemności wymiany kationowej, tj.  $Na^+/CEC$ ,

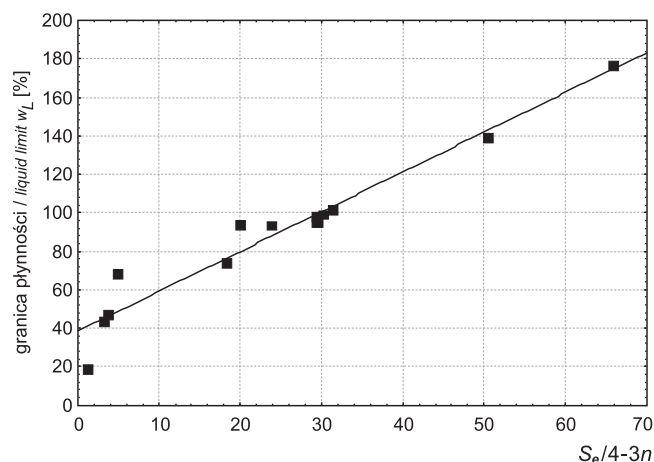
$A, B$  – wartości estymatorów obliczone metodą najmniejszych kwadratów:  $A = 2,12, B = 31,43$ .

Wartość współczynnika determinacji wielokrotnej  $R^2$  wynosi 92,1%, a współczynnika Fischera-Snedecora  $F = 175,8 > F_{kr} = 7,93$  (Nowak, 2002).

Po uwzględnieniu wartości estymatorów równania regresji ostateczny wzór, wyrażający związek korelacyjny między granicą płynności a zewnętrzną powierzchnią właściwą gruntu i względną zawartością wymiennego kationu sodowego, ma postać:

$$w_L = 2,12 \frac{S_e}{4 - 3n} + 37,38. \quad [6]$$

Na figurze 3 przedstawiono położenie granic płynności względem wyrażenia  $S_e/4 - 3n$ , natomiast figura 4 ilustruje powierzchnię odwzorowującą według wzoru [6] zbiór wartości  $S_e$  i  $Na^+/CEC$  w zbiór wartości  $w_L$ .



**Fig. 3. Zależność granicy płynności gruntów ( $w_L$ ) względem wyrażenia  $S_e/4 - 3n$**

The relationship between the liquid limit ( $w_L$ ) and the expression  $S_e/4 - 3n$

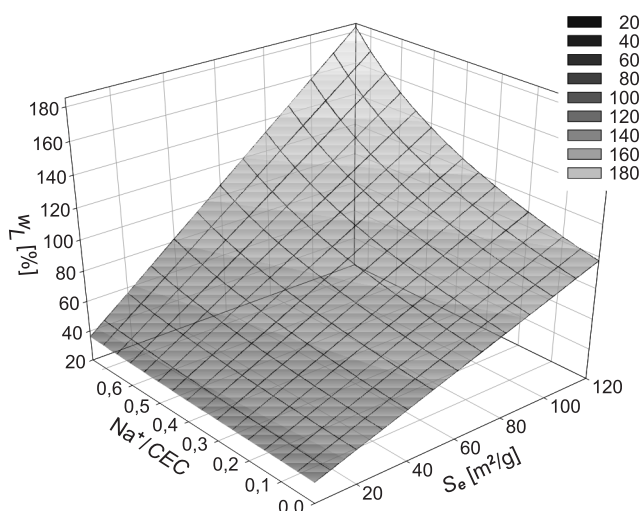


Fig. 4. Powierzchnia odwzorowująca zbiór wartości  $S_e$  i  $Na^+/CEC$  w zbiór wartości  $w_L$  według wzoru [6]

Graph mapping liquid limit ( $w_L$ ) dependence on  $S_e$  and  $Na^+/CEC$  by the formula [6]

Na figurze 5 przedstawiono położenie granic płynności uzyskanych na podstawie laboratoryjnych badań względem obliczonych na podstawie równania regresji [6].

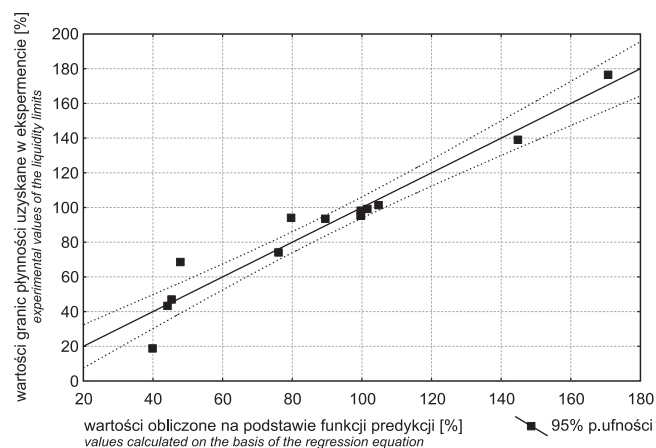


Fig. 5. Zależność eksperymentalnych wartości granic płynności i wartości obliczonych na podstawie równania regresji

The relationship between experimental values of the liquidity limits and the values calculated on the basis of the regression equation

Można zatem uznać, że funkcja wyrażona równaniem [6] z dostateczną dokładnością opisuje współzależność między granicą płynności a zewnętrzną powierzchnią właściwą i względną zawartością kationu sodowego  $Na^+/CEC$ .

## WNIOSKI

Wyniki badań wybranych iłow, zarówno modelowych, jak i naturalnych, upoważniają do sformułowania następujących wniosków:

1. Granica płynności w gruntach naturalnych zwiększa się wraz ze wzrostem zewnętrznej powierzchni właściwej.
2. Zewnętrzna powierzchnia właściwa w rutynowych badaniach może być parametrem do łatwego oszacowania granicy płynności, szczególnie dla dużej liczby próbek gruntu.
3. Granica płynności gruntu o stałej zewnętrznej powierzchni właściwej zwiększa się wraz ze zwiększaniem się zawartości wymiennego kationu sodowego w stosunku do kationów dwuwartościowych i trójwartościowych.

4. Istnieje zależność funkcyjna między granicą płynności a zewnętrzną powierzchnią właściwą gruntów i względną zawartością kationu sodowego, wyrażona wzorem [6].

5. Zależność funkcyjną między granicą płynności a zewnętrzną powierzchnią właściwą gruntów i składem kationów kompleksie wymiennym należałoby przetestować rozszerzając zakres badań o inne grunty ilaste.

6. Czynnikiem, nieuwzględnionym w rozważaniach, jest skład mineralny gruntu. Dla gruntów o porównywalnej zewnętrznej powierzchni właściwej i podobnym składzie kationów wymiennych, obecność montmorillonitu może wpływać na granicę płynności ze względu na występowanie wody w jego przestrzeniach międzypakietowych.

## LITERATURA

- CHEN F.H., 1988 — Foundations on expansive soils. *Dev. In. Geot. Eng.* Elsevier, Amsterdam.
- HEAD K.H., 1992 — Manual of Soil Laboratory Testing: Soil Classification and Compaction Tests, 1. London.
- KUMOR M.K., 1985 — Zmiany wytrzymałości i struktury iltu plioceńskiego pod wpływem zamrażania. *Arch. Hydrotech.*, 32, 3/4: 461–473.
- LUTENEGGER A.J., CERATO A.B., 2001 — Surface area and engineering properties of fine-grained soils. The Proceeding of the 15<sup>th</sup> International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering Istanbul, Turkey: 603–606.
- MUNHUNTAN B., 1991 — Liquid limit and surface area of clays. *Geotechnique*, 41: 135–138.
- NOWAK R., 2002 — Statystyka dla fizyków. PWN, Warszawa.
- OLCHAWA A., 1994 — Określanie powierzchni właściwej gruntów iltowych na podstawie wilgotności desorpcyjnej. *Wiad. IMUZ*, 17, 1: 107–118.
- PN-88/B-04481 — Grunty budowlane. Badania próbek gruntu. PKN, Warszawa.

- PN-ISO 9277: 2000 — Oznaczanie powierzchni właściwej ciał stałych przez adsorpcję gazu metodą BET. PKN, Warszawa.
- PN-ISO 13536:2002 — Jakość gleby. Oznaczanie potencjalnej pojemności wymiennej kationowej i kationów wymiennych z zastosowaniem zbuforowanego roztworu chlorku baru o pH = 8,1. PKN, Warszawa.
- SRIDHARAN A., RAO S.M., MURTHY N.S., 1988 — Liquid limit of kaolinitic soils. *Geotechnique*, **38**, 2: 191–198.
- STĘPKOWSKA-PASZYC E., 1960 — Wpływ rodzaju jonu wymiennego na własności fizyko-mechaniczne bentonitu. *Arch. Hydrotech.*, **7**, 2: 143–213.
- VAN DER MERWE D.H., 1964 — The prediction of heave from the plasticity index and percentage clay fraction of soils. *Trans. S. Afr. Inst. Civ. Eng.*, **6**, 6: 103–107.
- YUKSELEN-AKSOY Y., KAYA A., 2010 — Method dependency of relationships between specific surface area and soil physico-chemical properties. *Appl. Clay Sci.*, **50**: 182–190.

## SUMMARY

In the paper the relations between liquid limit of clayey soils and their external surface area and the type of present exchangeable ions were described. The object of testing were 14 samples of natural soils (located in southern India and in Poland).

The samples were washed in distilled water, dialyzed and the contents of exchangeable cations were measured.

In order to better recognize the influence of exchangeable ion on the liquid limit it was decided to test the soil of the same external surface area and different exchangeable cations content. Ion exchange was performed on bentonite  $\text{Ca}^{2+}$  of Zrecze Małe (Z.M.). The samples of sodium-calcium were prepared and the exchange was performed partially and in different grades.

External surface area of the soil samples was measured by water desorption test and calculated using suitable coefficient of proportionality.

Cation exchange capacity was determined according to PN-ISO 13536:2002. It was stated that there are relations between liquid limit, and external surface area ( $S_e$ ) and relative sodium cation content  $\text{Na}^+/\text{CEC}$ . Formal description of these relationships is given by equation  $w_L = w_L(S_e; \text{Na}^+/\text{CEC})$ .

In conclusion it can be stated that interparticle attraction and repulsion forces have a prominent role in determining the liquid limit of clayey soils. The analysis on factors (e.i. surface area, exchangeable cations concentration) influencing liquid limit confirmed some conclusions drawn in earlier publications.