

Wpływ pęcznienia na zmiany mikrostrukturalne bentonitów badanych metodą ESEM*

Barbara Grabowska-Olszewska**

Do badań wytypowano próbki bentonitów karbońskich z Radzionkowa. Ich głównym minerałem ilastym jest smektyt (Na-montmorillonit) z domieszką kaolinitu i illitu. Zastosowany środowiskowy skaningowy mikroskop elektronowy (environmental scanning electron microscope) (ESEM), pozwolił stwierdzić, iż reorientacja mikrostrukturalna pierwotnych mikrostruktur: pseudoglobularnej i matrycowej nastąpiła w wyniku pęcznienia osmotycznego. Badane próbki bentonitów o izotropowych mikrostrukturach stały się anizotropowymi wobec wyraźnie równoległego układu mikroporów międzymikroagregatowych.

Słowa kluczowe: bentonit, mikrostruktury: pseudoglobularna, matrycowa; środowiskowy skaningowy mikroskop elektronowy (ESEM), pęcznienie osmotyczne

Barbara Grabowska-Olszewska — **An influence of swelling on microstructural changes of bentonites studied with ESEM.** Prz. Geol., 49: 299–302.

S u m m a r y. Carboniferous bentonite samples from Radzionków (Upper Silesia) were selected for the present study. Clay minerals encompass mainly smectite (Na-montmorillonite) with an admixture of kaolinite and illite. An environmental scanning electron microscope (ESEM) allowed to observe microstructural reorientation of primary pseudoglobular and matrix microstructures resulted from osmotic swelling. The studied bentonite microstructures underwent transformation from the initially isotropic into the anisotropic ones, which was evidenced by an parallel orientation of intermicroaggregate micropores.

Key words: bentonite, pseudoglobular and matrix microstructures, environmental scanning electron microscope (ESEM), osmotic swelling

Pęcznienie ilów i bentonitów jest zjawiskiem powszechnie znanym w przyrodzie i opisywanym przez wielu autorów zarówno polskich, jak i zagranicznych. Wynika stąd bogactwo literatury z jednej strony, z drugiej różnorodność metod i sposobów interpretacji uzyskiwanych wyników.

Próbie usystematyzowania częścię stosowanych metod badania pęcznienia, podjęła autorka (Grabowska-Olszewska, 1998).

Wiele jest powodów, dla których zjawiskiem tym zajmują się specjaliści z różnych dziedzin, a o randze problemu świadczą międzynarodowe konferencje „on Expansive Soils”, które odbywają się przeciętnie co 4 lata. Pierwsza taka konferencja odbyła się w 1965 r. w Teksasie (USA).

Pęcznienie, mówiąc najogólniej jest procesem wyrażającym się wzrostem objętości pod wpływem nasycenia wodą. Do dziś nie znane są wszystkie czynniki, które określają dynamikę tego zjawiska.

Niewątpliwie w odniesieniu do bentonitów/ilów za ważniejsze należy uznać:

- skład minerałów ilastych, ich ilościowy udział oraz charakter kompleksu sorpcyjnego,
 - mikrostrukturę i strukturę,
 - chemizm roztworów nasycających oraz
 - stopień nasycenia
- a w przypadku ich komprymacji także:
- gęstość objętościowa.

Pęcznienie jest procesem odnoszącym się w pierwszym rzędzie do minerałów pęczniących z grupy smektytu (montmorillonit, beidelit), mieszanopakietowych (smektyt/illit) i w ograniczonym stopniu do illitu, a badanie pęcznienia w strefie nienasyconej, jest przedmiotem szczególnego zainteresowania specjalistów zajmujących się oceną nośności ilów jako podłoża budowlanego.

Bentonity natomiast zajmują miejsce szczególne.

*ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope). Autorka stosować będzie w tym artykule termin „środowiskowy skaningowy mikroskop elektronowy”

**Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa

Ostatnie lata obfitują niebywałym wzrostem liczby publikacji na temat bentonitów wykorzystywanych do uszczelnienia miejsc składowania odpadów toksycznych oraz radioaktywnych.

Zainteresowanie bentonitami wynika z ich składu mineralnego — reprezentowanego głównie przez minerały z grupy smektytu. To one gwarantują niską przepuszczalność, wysoką zdolność do pęcznienia, wysokie wartości pojemności wymiany jonowej oraz niskie wartości współczynników dyfuzji, co oznacza istotną w praktyce niską zdolność do transportu zanieczyszczeń.

Jest to szczególnie ważna właściwość przy składowaniu odpadów radioaktywnych, zawierających pierwiastki o długim połowicznym rozpadzie (np.: uran, pluton).

Bentonity jako potencjalne bariery geologiczne

W Polsce nie podjęto jak dotychczas poszukiwania bentonitów mogących spełniać rolę barier dookoła pojemników z odpadami radioaktywnymi.

Ogólny przegląd „zasobów bentonitowych” daje publikacja pod red. Żabińskiego (1991), a prowadzone od lat w Instytucie Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału Geologii UW badania nad bentonitami (Grabowska-Olszewska, 1968, 1994; 1998; Kulesza-Wiewióra, 1982; Baker & Grabowska-Olszewska i in., 1995; Kaczyński & Grabowska-Olszewska, 1997) wykazały, że bentonit z Radzionkowa (Na-montmorillonit) spośród polskich przebadanych bentonitów, charakteryzuje się najwyższymi wartościami ciśnienia pęcznienia $\delta_{sp} = 400\text{--}1000$ kPa, aktywnością $A = 2\text{--}4$, pęcznieniem swobodnym FS, wg ASTM D 4546-90, 50-190%, pęcznieniem swobodnym FS_{HG}, wg Holtza i Gibbsa (1956), 140-500% oraz odpowiednio wysokimi wartościami parametrów wyrażających hydrofilność (tab. 1).

Inne natomiast bentonity wykazały niższe wartości δ_{sp} :

- bentonit z Milowic $\delta_{sp} = 500\text{--}800$ kPa,
- bentonit z Jawora $\delta_{sp} = 200\text{--}600$ kPa,

Tab. 1. Bentonity z Radzionkowa wartości wybranych parametrów fizycznych

Nr próbki	Głęb. pobrania w stosunku do spągu pokładu 610 na poziomie 400 (m)	Zawart. frakcji ilowej $f_i \leq 2\mu\text{m}$ (%)	Wilgotność w warunkach powietrzno-suchych w (%)	Granica skurczalności W_s (%)	Granica plastycz. W_p (%)	Granica płynności W_L (%)	Wskaźnik plastyczn.	Aktywność	Gęstość właściwa	Gęstość objęt. szkieletu grunt.	Porowatość	Wskaźnik porowat.	Stopień nasycenia
							I_p (%)	A (-)	ρ_s (Mg/m^3)	ρ_d (Mg/m^3)	n (%)	e (-)	S_r (%)
3	5,4–6,0	29	6,9	8,2	27,6	137,9	110,3	3,8	2,64	2,13	19,3	0,24	80
9	7,5–7,7	34	8,6	8,8	37,5	133,6	96,1	2,8	2,53	2,05	19,0	0,23	90
14	8,6–8,8	56	7,0	7,0	53,3	180,0	126,7	2,3	2,47	2,13	13,8	0,17	100
16	8,9–9,1	27	7,4		21,3	121,8	100,5	3,7	2,52	2,09	17,1	0,21	90

— bentonit z Chmielnika $\delta_{sp} = 100\text{--}200$ kPa (Grabowska-Olszewska, 1998).

Bogate doświadczenia krajów, ze względu na znaczną liczbę elektrowni atomowych, pozwoliły na podanie dokładniejszej charakterystyki bentonitów i ich roli w środowisku jako jednej z barier izolacyjnych (Bucher & Müller-Vonmoos, 1989; Push, 1994):

— bentonity używane do budowania barier, muszą być bardzo silnie skompresowane, aby ograniczyć dostęp wody do pojemników z odpadami radioaktywnymi,

— bentonity muszą także spełniać rolę ciała podlegającego plastycznym deformacjom, ze względu na możliwość występowania takich zjawisk jak płynięcie skał,

— korozja pojemników zachodzi bardzo powoli i szacuje się, że przez okres 1000 lat są one całkowicie szczelne. W tym czasie toksyczność silnie radioaktywnych odpadów maleje do 1% ich pierwotnej wartości. Pozostała promieniotwórczość jest związana z izotopami o długim połowicznym rozpadzie (HLW), takimi jak: ameryk²⁴¹ Am $4,6 \times 10^2$; pluton²³⁹ Pu $2,4 \times 10^4$; neptun²³⁷ Np $2,2 \times 10^6$; uran²³⁸ U $4,5 \times 10^9$ lat,

— migracja izotopów przez osłonę bentonitową na zewnątrz zachodzi na drodze dyfuzji, która doprowadza do wymiany kationowej w montmorillonicie. Przy grubości

osłony bentonitowej 135 cm (ryc. 1) jest wymagane $10^4\text{--}10^6$ lat, aby izotopy mogły osiągnąć otaczające skały,

— toksyczność pochodząca z pojemników po upływie 10^4 lat nawiązuje do naturalnej promieniotwórczości złóż metali,

— bentonity, aby mogły spełnić rolę osłony izolacyjnej, muszą zachować swoją zdolność do pęcznienia i wymiany kationowej przez ponad kilkaset tysięcy lat,

— maksymalne zagęszczenie bentonitów w warunkach laboratoryjnych, może osiągnąć wartości $\rho_d 2\text{--}2,2$ Mg/m^3 , którym odpowiada ciśnienie pęcznienia ok. 60 MPa,

— przy $\rho_d = 1,8$ Mg/m^3 , nie ma już wody porowej, a istniejąca uwadnia jedynie jony i jest przez to mało mobilna,

— dostęp wody do pojemników z otaczających skał, o współczynnika przewodności hydraulicznej 10^{-13} m/s odbywa się już na drodze dyfuzji.

Niezmiernie ważną cechą bentonitów jest utrata ich zdolności do pęcznienia wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury. Według schematu (ryc. 1) w początkowej fazie składowania otaczające pojemnik skały mają 50°C, a następnie wewnętrzna warstwa bentonitu po upływie:

- 1 roku osiąga temp. 150°C,
- 100 lat osiąga temp. 77°C,
- 1000 lat osiąga temp. 65°C.

Montmorillonit ulega transformacji w illit w temperaturze wyższej niż 200°C. Zmienia się również jego mikrostruktura, natomiast w temperaturze poniżej 100°C zachowuje on swoją zdolność pęcznienia.

Kontynuując prace nad bentonitami z Radzionkowa, które wynikają z planu naukowego Instytutu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej UW, dotyczącego oceny polskich bentonitów jako potencjalnych barier geologicznych, autorka podjęła badania nad zmianami mikrostrukturalnymi w wyniku pęcznienia, metodą ESEM. Do badań wytypowano te same próbki, które umieszczono w tab.1, tzn.: 3, 9, 14, 16.

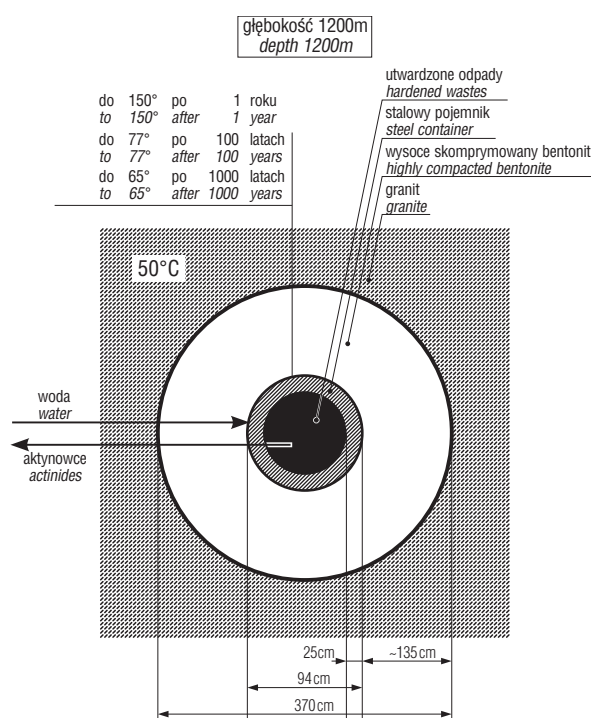
Skład mineralny

Analizę składu mineralnego wymienionych próbek wykonano metodą XRD*, stwierdzając, iż głównym minerałem w próbkach separowanych i nieseparowanych jest smektyt (Na–montmorillonit), ze znacznym udziałem kaolinitu w próbce 16. Ponadto w próbkach nieseparowanych obecne są kwarc, mika i w niewielkich ilościach kaolinit.

Zmiany mikrostrukturalne z zastosowaniem ESEM

Obserwacje zmian mikrostrukturalnych zachodzących w początkowej fazie pęcznienia, umożliwia mikroskop elektronowy (ESEM), którego szczegółowe zasady działania podane są w publikacji Baker i in. (1993 a).

*Badania z zastosowaniem ESM i XRD (X-ray diffraction) wykonano w Australian Petroleum Cooperative Research Centre



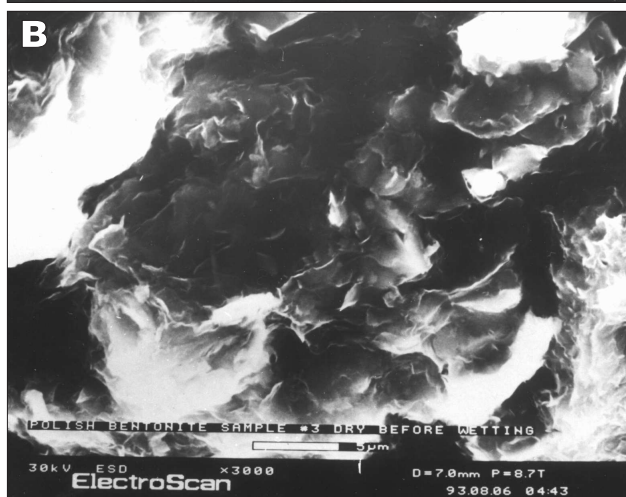
Ryc. 1. Przekrój poprzeczny multi-barrier składowiska odpadów radioaktywnych (wg Bucher & Müller-Vonmoos, 1989)

Fig. 1. A cross-section of the gallery with radioactive wastes (acc. to Bucher, Müller-Vonmoos, 1989)

Mikroskop ten umożliwia obserwację badanej próbki w jej stanie naturalnym oraz po nasyceniu wodą, w przeciwieństwie do skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), w którym musi panować próżnia 10^{-6} tor. ESEM pracuje w warunkach zbliżonych do ciśnienia atmosferycznego (~20 tor).

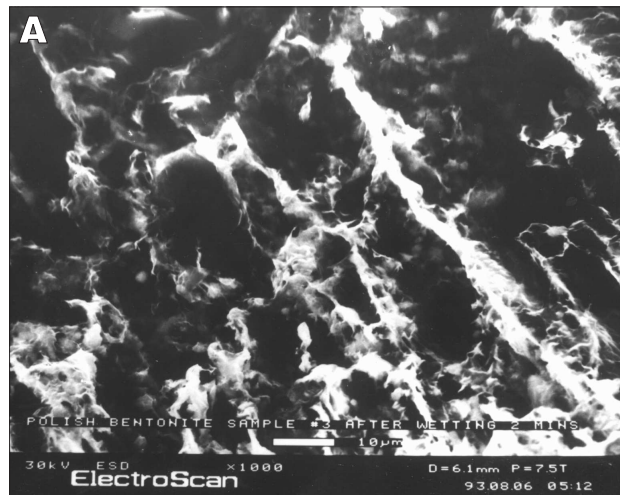
Próbki w zastosowanym Electroscan ESEM mogą używać powiększenia 300–700 razy.

Pierwotnie wykonuje się zdjęcia dla powierzchni o świeżym przełamie, które oznaczono jako *before wetting*, następnie — za pośrednictwem specjalnej mikrostrzykawki — doprowadzana jest woda do próbki umieszczonej w komorze próbki w mikroskopie. Obniżenie temperatury i podwyższenie ciśnienia powoduje kondensację wody na powierzchni próbki. Przez ok. 10 min jest ona poddana



Ryc. 2. Mikrostruktura bentonitu badana w ESEM przed nasyceniem wodą (próbka 3)

Fig. 2. ESEM micrograph of bentonite before wetting (sample 3)



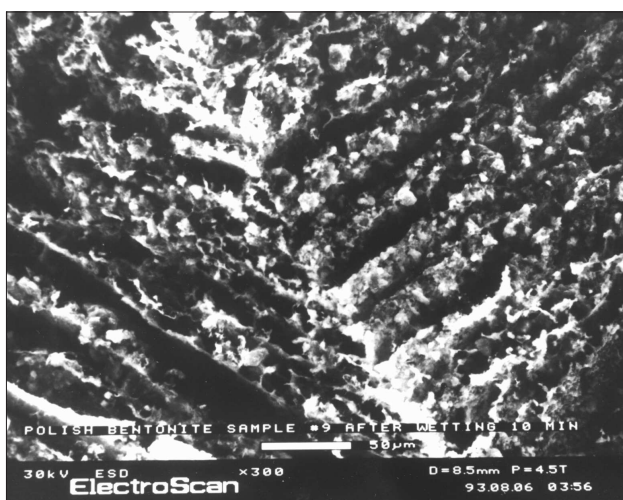
Ryc. 3. Mikrostruktura bentonitu badana w ESEM po nasyceniu wodą (próbka 3)

Fig. 3. ESEM micrograph of bentonite after wetting (sample 3)



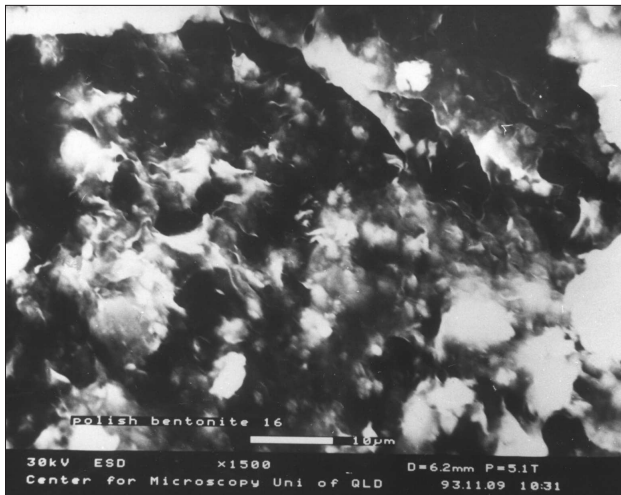
Ryc. 4. Mikrostruktura bentonitu badana w ESEM przed nasyceniem wodą (próbka 9)

Fig. 4. ESEM micrograph of bentonite before wetting (sample 9)



Ryc. 5. Mikrostruktura bentonitu badana w ESEM po nasyceniu wodą (próbka 9)

Fig. 5. ESEM micrograph of bentonite after wetting (sample 9)



Ryc. 6. Mikrostruktura bentonitu badana w ESEM przed nasyceniem wodą (próbka 16)

Fig. 6. ESEM micrograph of bentonite before wetting (sample 16)

nasyceniu wodą, która następnie jest usuwana poprzez sublimację lub parowanie, w wyniku wzrostu temperatury i obniżenia ciśnienia w komorze próbki. Zdjęcia wykonywane dla próbek po nasyceniu wodą oznaczane są jako *after wetting*.

Obserwowane zmiany mikrostrukturalne, będące efektem odpychania warstw podwójnych, jest określane terminem „pęcznienie osmotyczne”.

Według Madsena, Müllera-Vonmos (1989) ESEM badania nie pozwalają na wyróżnienie z pęcznienia osmotycznego deformacji spowodowanych pęcznieniem wewnątrzkrystalicznym, gdyż to ostatnie powoduje wzrost odległości między pakietami minerałów ilastych zaledwie do 1nm.

Przedstawione ryc. 2–7 ilustrują mikrostruktury pierwotne (*before wetting*; ryc. 2, 4, 6) i po nasyceniu wodą (*after wetting*; ryc. 3, 5, 7).

Pierwotne mikrostruktury mają cechy mikrostruktury pseudoglobularnej i matrycowej (Grabowska-Olszewska i in., 1984), nie wykazujących uprzywilejowanej orientacji, a mikropory międzymikroagregatowe równomiernie rozmieszczone o kształtach nieregularnych mają rozmiary od 2 do 10 μm (ryc. 2, 4, 6).

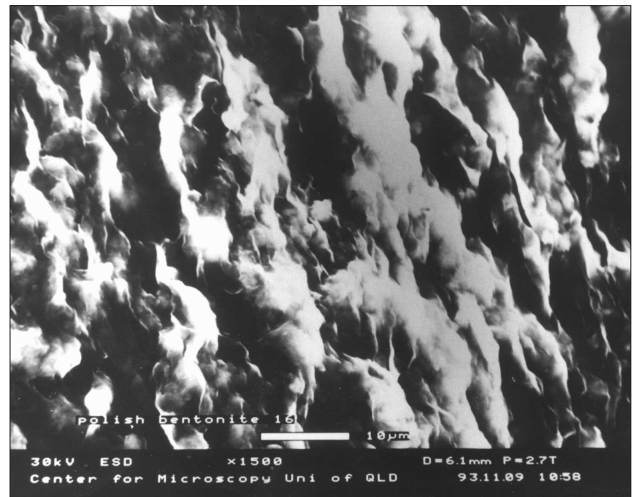
Po nasyceniu wodą próbki spęczniały wielokrotnie względem pierwotnej objętości, a mikrostruktura uległa wyraźnej reorientacji, stała się mniej skompresowana i bardziej porowata. Pojawiły się mikropory międzymikroagregatowe o równoległym układzie (ryc. 3, 5, 7).

Ten typ reorientacji mikrostrukturalnej w wyniku pęcznienia osmotycznego smektytu (wg posiadanej wiedzy autorki) został jak dotychczas opisany przez Baker i in. (1993b) oraz Baker, Grabowska-Olszewska i in. (1995), a reorientacja chlorytu w skałach zbiornikowych przez Baker i in. (1993a). Natomiast zmiany mikrostrukturalne ilów w wyniku procesów mrozowych opisał w Polsce Kumor (1989).

Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań wskazują na fakt, iż pęcznienie osmotyczne spowodowało osłabienie struktury bentonitu z Radzionkowa, powodując jej przemianę z izotropowej w anizotropową, w której regularnie ułożone, wydłużone mikropory, mogą stać się naturalnymi drogami migracji wody lub innych roztworów.

Badania te wykonane na próbkach o nienaruszonej strukturze nawiązują do konkretnych pierwotnych mikrostruktur bentonitów.



Ryc. 7. Mikrostruktura bentonitu badana w ESEM po nasyceniu wodą (próbka 16)

Fig. 7. ESEM micrograph of bentonite after wetting (sample 16)

W przypadku budowy komprymowanych osłon bentonitowych np. dookoła pojemników z odpadami radioaktywnymi, należy liczyć się z faktem iż woda pochodząca z otaczających skał, na etapie pęcznienia osmotycznego może również powodować reorientację mikrostrukturalną, ułatwiającą migrację toksycznych związków do hydrosfery.

Taka reorientacja jest możliwa, zwłaszcza gdy się porówna rzeczywiste wartości gęstości objętościowej szkieletu gruntowego (ρ_d) dla naturalnych bentonitów z Radzionkowa (2,05–2,13 Mg/m^3), tab. 1, z przewidywanymi dla bentonitów komprymowanych do wartości ρ_d 2–2,2 Mg/m^3 .

Literatura

- ASTM D4546–90 — Standard test methods for one-dimensional swell or settlement potential of cohesive soils: 775–781.
- BAKER J.C., GRABOWSKA-OLSZEWSKA B. & UWINS P. J. R. 1995 — ESEM Study of osmotic swelling of bentonite from Radzionków (Poland). *App. Clay Sci.*, 9: 465–469.
- BAKER J.C., UWINS P.J.R. & MACKINNON I.D.R. 1993a — ESEM study of authigenic chlorite acid sensitivity in sandstone reservoirs. *J. Petrol. Sci. Engineer.*, 8: 269–277.
- BAKER J.C., UWINS P. J.R. & MACKINNON I.D.R. 1993b — ESEM study of illite smectite freshwater sensitivity in sandstone reservoirs. *J. Petrol. Sci. Engineer.*, 8: 83–94.
- BUCHER. & MÜLLER-VONMOOS M. 1989 — Bentonite as a containment barrier for the disposal of highly radioactive wastes. *App. Clay Sci.*, 4: 157–177.
- GRABOWSKA-OLSZEWSKA B. 1968 — Wpływ właściwości sorpcyjnych wybranych typów gruntów spoistych na ich hydrofilność. *Biul. Geol. UW*, 10: 5–114.
- GRABOWSKA-OLSZEWSKA B., OSIPOV V., & SOKOLOV V. 1984 — Atlas of the Microstructure of Clay Soils. PWN.
- GRABOWSKA-OLSZEWSKA B. 1994 — Free swell of bentonite from Radzionków (Poland). *Proc. Seventh Intern. Congress Intern. Ass. Eng. Geol.*, Lisboa, Portugal: 725–728, Balkema.
- GRABOWSKA-OLSZEWSKA B. (red.) 1998 — *Geologia Stosowana. Właściwości gruntów nienasyconych*. PWN.
- HOLTZ W.G. & GIBBS H.J. 1956 — Engineering properties of expansive clays. *Trans. Amer. Civ. Eng.*, 121: 2814.
- KACZYŃSKI R. & GRABOWSKA-OLSZEWSKA B. 1997 — Soil mechanics of the potentially expansive clays in Poland. *App. Clay Sci.*, 11: 337–335, Elsevier.
- KULESZA-WIEWIÓRA K. 1982 — Pęcznienie wewnątrzkrystaliczne minerałów ilastych. *Biul. Geol. UW*, 27/28: 5–49; 5–61.
- KUMOR M. K. 1989 — Zmiana mikrostruktury ilów monomineralnych i ilu plioceńskiego pod wpływem cyklicznego przemrażania i odmrażania. *Akad. Techniczno-Rolnicza*, 34.
- MADSEN R.T. & MÜLLER-VONMOOS M. 1989 — The swelling behaviour of clays. *App. Clay Sci.*, 4: 143–156.
- PUSH R. 1994 — Waste disposal in rock. *Developments Engineering in Geotechnical*, 76, Elsevier.
- ŻABIŃSKI W. (red) 1991 — *Sorbenty mineralne* Polski. Wyd. AGH.