

ANALIZA AREOMETRYCZNA W BADANIACH MORSKICH OSADÓW ILASTYCH

UKD 551.352.1:552.123:531.756.3(261.24—13)

Skład frakcyjny skał ilastych i gruntów podobnych odgrywa ważną rolę w ich charakterystyce. Jest on np. podstawą ustalenia jakości surowca w przemyśle ceramicznym, pozwala określić jego zachowanie się w procesie suszenia, wypalania, przewidywać nasiąkliwość, mrozoodporność i inne cechy fizyczne. W geotechnice — pozwala scharakteryzować rodzaj i jakość gruntu, jego własności wytrzymałościowe; w hydrogeologii — zdolność filtracji, przepuszczalność itd.

Istnieje wiele metod określania składu frakcyjnego skał ilastych, mniej lub bardziej precyzyjnych i ogólnie stosowanych. Głównie są to metody sedymentacyjne, np. pipetowa, przy użyciu wagi sedymentacyjnej, mikroskopowa, a między innymi metoda areometryczna. Jest ona powszechnie stosowana w laboratoriach, w oparciu o opracowaną dla niej normę (1). Publikowane prace nie zawsze uwzględniają konieczność specyficznego podejścia do zróżnicowanych typów osadów, np. namulów, osadów deltowych, morskich i in. We wszystkich metodach polegających na badaniach sedymentacji zawieszin skał ilastych podstawową rolę odgrywa odpowiednie przygotowanie próbki, to jest otrzymanie stabilnej zawiesiny, nie ulegającej koagulacji w czasie trwania pomiarów, a tym samym nie zniekształcającej wyników badań. Zjawisko koagulacji zawiesziny występuje bardzo często i praktycznie uniemożliwia wykonanie pomiaru. Przyczyną tego zjawiska jest obecność w układzie nadmiernych ilości kationów Fe^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} oraz anionów Cl^- , SO_4^{2-} , S^{-2} . Dużą rolę odgrywa również obecność substancji organicznych, np. związków humusowych.

Skały ilaste w swym składzie zawierają pewne ilości składników o rozproszeniu koloidalnym. W badaniach składu frakcyjnego tych skał metodami sedymentacyjnymi — podstawowym problemem jest do-

branie odpowiedniego stabilizatora, który będzie zapobiegał koagulacji zawiesziny. Najczęściej są to związki zawierające w swym składzie kationy litowców, np.: Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , $NaOH$, $Na_2C_2O_4$, Na_2HPO_4 , Na_3PA_4 , $Na_4P_2O_7$, Na_2SiO_3 . Poza tym, często stosuje się stężony roztwór amoniaku, w ilości 12—15 $cm^3/100$ g osadu. Wyniki wcześniejszych prac (3) wskazują, że stosowanie roztworu amoniaku pozwala określać zawartość frakcji ilastej w danym osadzie — najbardziej zbliżoną do ilości Al_2O_3 , oznaczonego za pomocą analizy chemicznej. Ilość ta po przeliczeniu na kaolinit powinna dać wynik zbliżony do znalezionych wartości frakcji ilastej. Nie zawsze jednak ma to miejsce, gdyż poza typowymi minerałami ilastymi, występują tu: rozdrobniony kwarc, minerały węglanowe, związki żelaza i inne. Najkorzystniejszą stabilizację zawiesziny uzyskuje się, stosując szczawian sodowy lub pirofosforan sodowy, dozowane w ilości 25—30 $mg/100$ g badanej próbki. Bardzo rzadko stosowane są: szkło wodne i wodorotlenek sodowy — dające zaniżone wyniki w określeniu frakcji ilastej.

Jak wspomniano, niektóre osady ilaste wykazują tendencję do koagulacji, mimo stosowania różnych zabiegów z wymienionymi stabilizatorami. Do takich właśnie typów skał należą morskie osady ilaste — starszych okresów (tj. doggeru — tj. septariowe, krakowieckie i in.) oraz współczesne bałtyckie osady denne. Trudności te skłoniły autorów do podjęcia odpowiednich badań.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA BADANYCH OSADÓW DENNYCH

Badania zostały przeprowadzone na 50 próbkach osadów, z dna Zatoki Gdańskiej oraz Zatoki Puckiej, uzyskanych z Zakładu Geologii Morza Instytutu Geologicznego w Sopocie.

Tabela I

SKŁAD GRANULOMETRYCZNY PRÓBEK OSADÓW Z ZATOKI GDAŃSKIEJ

Nr próbki	Zawartość frakcji w %			
	piaszczysta		mułkowa	ilasta
	<0,06 mm	0,06—0,02 mm	0,02—0,003 mm	> 0,003 mm
1	10,0	68,4	7,60	14,0
2	3,5	0,9	30,20	65,40
3	—	1,20	20,90	77,90
4	—	0,4	23,60	76,00
5	—	1,60	31,50	66,90
6	15,5	6,90	35,50	42,10
7	5,7	1,30	35,00	58,00
8	—	2,20	31,70	66,10
9	—	0,30	22,90	76,80
10	—	0,70	17,50	81,80
11	—	2,00	30,10	67,90
12	—	0,40	20,30	79,30

Próbki z pierwszego obszaru reprezentowane są przeważnie przez ility mułkowe, z niedużą ilością frakcji piaszczystej. Są to osady o barwie zielonawo-szarej lub jasnoszarej w stanie suchym, często z rdzawymi smugami tlenków żelaza. Na mokro barwa ich czarna (materiału nie utlenionego). Makroskopowo widoczne są dość częste blaszki muskowitu — serycytu, typowego minerału wskaźnikowego mułków. Wszystkie próbki charakteryzują się zapachem bagiennym, zawierają mniejsze lub większe ilości resztek organicznych, fito- i zoogenicznych, w postaci odłamków kory, korzonków, muszli, niższych organizmów itp., widocznych gołym okiem.

Inny nieco charakter mają próbki z Zatoki Puckiej. Wszystkie odpowiadają typowym namułom, uzupełnionym obfitym materiałem organicznym. Mamy tu do czynienia z próbkami bogatymi we frakcję piaszczystą i mułkową, przy mniejszej zawartości frakcji ilastej. Są to więc ility piaszczysto-mułkowe, mułki ilaste, względnie piaski ilaste. Barwa próbek — zielonawoszara, ciemnoszara i prawie czarna partii nie utlenionych. Charakteryzują się one bardzo dużą zawartością minerałów luszczkowych.

METODYKA BADAŃ OSADÓW DENNYCH

Próbki do badań przesłamowano przez sito o średnicy oczek 0,06 mm. Pozostałość na sicie poddano badaniom pod lupą binokularną, co pozwalało określić jakościowy skład mineralny grubszych frakcji, ocenić charakter próbki oraz stwierdzić występowanie nietypowych składników. Zabiegi bezpośredniego określenia składu frakcyjnego zawiesiny, przy użyciu wspomnianych stabilizatorów nie dawały rezultatów, gdyż szybko następowała jej koagulacja. Po wymieszaniu próbek w cylindrach otrzymywano kłaczkowatą, ruchliwą zawiesinę, która szybko opadała, dając powyżej przezroczystą ciecz. Szukano więc innych rozwiązań dla uzyskania stabilnych zawiesin. W pierwszym etapie badań usuwano jony chlorkowe i siarczanowe. W tym celu próbki umieszczano w zlewkach o pojemności 2 dm³, zadawano 1 dm³ wody destylowanej i rozlasowano je przy użyciu mieszadła elektrycznego w ciągu 0,5 godz. Następnie pozostawiano zawiesinę do wyklarowania cieczy nad osadem, co trwało czasami kilka dni. Po ostrożnym zdekantowaniu cieczy lewarkiem, zabieg powtarzano jeszcze dwukrotnie. Z kolei próbki suszono ostrożnie na łaźni wodnej, do uzyskania zwartej konsystencji. Tak otrzymany materiał zadawano 3—4-krotnie małymi porcjami perhydrolu w celu zniszczenia substancji organicznej, odparowując za każdym razem próbki prawie do sucha, przy stałym ich mieszaniu. Następnie pozostawiano je na powietrzu w celu uzyskania materiału powietrznie suchego. Stwierdzono bowiem, że suszenie próbek w 105°C jest niekorzystne. Materiał wysuszony rozciera się z trudem, tworzy twarde, zwarte bryłki, które nie

Tabela II

WYNIKI BADAŃ CHEMICZNYCH NIEKÓRYCH PRÓBEK OSADÓW Z ZATOKI GDAŃSKIEJ

Zawartość składników w %	Nr próbki				
	1	3	6	7	10
SiO ₂	79,71	49,76	61,82	52,98	47,67
Al ₂ O ₃					
+TiO ₂	5,15	13,77	10,27	12,81	15,33
Fe ₂ O ₃	3,35	7,03	5,33	6,39	7,67
CaO	1,26	1,20	1,91	1,77	1,03
MgO	1,02	2,11	1,62	2,23	1,82
K ₂ O	1,76	2,28	2,32	2,46	2,72
Na ₂ O	1,82	1,70	2,20	1,47	1,95
MnO	0,02	0,06	0,06	0,06	0,06
P ₂ O ₅	0,13	0,16	0,14	0,16	0,27
Cl-	0,33	1,38	0,74	1,27	1,73
SO ₃	0,38	3,49	2,61	2,95	2,86
S--	0,09	0,11	0,11	0,12	0,15
H ₂ O-	2,74	4,58	3,40	4,37	4,47
H ₂ O+	1,70	9,19	4,99	7,97	9,37
strata praż.	0,15	2,84	2,18	2,74	2,70

ulegają rozlasowaniu. Rozlasowanie materiału powietrznie suchego nie następuje natomiast trudności, jest mniej czasochłonne niż rozcieranie i przesiewanie materiału pozbawionego wilgoci.

Przygotowane wyżej próbki poddawano analizie areometrycznej. W tym celu, odważano próbki o masie 30—40 g, w zależności od oceny makroskopowej i charakteru skały mniej lub bardziej zasobnej w substancję ilastą. Równolegle odważano 10 g próbki w celu określenia wilgoci. Znalezionej jej wartości uwzględnia się przy obliczaniu wyników badań, odejmując od masy podstawowej naważki. Dalszy tok postępowania jest następujący. Odważone próbki umieszczano w zlewkach zadając je 250—300 cm³ wody destylowanej i 10 cm³ 0,5 N roztworu szczywanu sodowego lub pirofosforanu sodowego. Z kolei próbki mieszano przez 20—30 min. mieszadłem mechanicznym, a następnie przepuszczano je przez sito 0,06 mm. Po dokładnym przesłamowaniu i przemyciu pozostałości — zbierano zawiesinę w misce o pojemności około 2 dm³. Pozostałość na sicie spłukiwano ilościowo do parownicy, suszono w temperaturze 105°C i ważono. Do otrzymanej zawiesiny dodawano dodatkowo 15 cm³ roztworu określonego stabilizatora i następnie gotowano przez 15—20 min., stale mieszając. Po oziębieniu zawiesinę przelewano do cylindrów o pojemności 1 dm³ i dokonywano pomiarów przy użyciu areometru.

Przedstawiony sposób przygotowania próbek do badań jest czasochłonny, jednakże uzyskane tą drogą zawiesiny wykazywały dużą stabilność; dobra była też powtarzalność wyników badań. Dla zilustrowania przeprowadzonych prac podano w tabeli I uzyskany skład granulometryczny niektórych próbek osadów z Zatoki Gdańskiej.

Dane przedstawione w tabeli podkreślają wysoką zawartość składników poniżej 0,003 mm, przyjętych jako frakcje ilaste oraz dość znaczne ilości frakcji mułkowych. Niewielka jest natomiast zawartość frakcji piaszczystych, dla których dolną granicę przyjęto 0,02 mm. Wysoka zawartość frakcji ilastej nie jest równoznaczna z zawartością minerałów ilastych. Jak wspomniano wyżej, składają się na nią również inne minerały, o dużym stopniu rozdrobnienia.

Dla uzupełnienia badań areometrycznych wykonano badania chemiczne niektórych osadów dennych, a wyniki zestawiono w tabeli II. Przy porównaniu wyników badań areometrycznych z badaniami chemicznymi zwraca się uwagę na zawartość krzemionki SiO₂, którą odnosi się zwykle do ilości frakcji piaszczystej i mułkowej, częściowo ilastej. Procentową

WYNIKI BADAŃ CHEMICZNYCH PRÓBEK OSADÓW Z ZATOKI PUCKIEJ

Zawartość składników w %	Nr próbki							
	4	9	11	12	13	14	15	19
SiO ₂	65,38	70,36	67,23	63,11	62,04	57,77	54,58	64,63
Al ₂ O ₃	8,44	8,75	11,28	12,79	11,27	11,63	14,23	11,89
TiO ₂	0,39	0,47	0,55	0,55	0,69	0,71	0,70	0,54
Fe ₂ O ₃	3,16	3,55	3,42	4,38	5,15	6,36	5,40	3,82
CaO	1,60	0,87	0,91	1,02	1,25	1,00	1,37	1,25
MgO	1,25	1,14	1,18	1,69	1,58	1,83	1,96	1,47
K ₂ O	2,32	2,80	2,42	2,70	2,72	2,70	2,34	2,40
Na ₂ O	1,80	1,34	1,24	1,52	1,38	1,50	1,30	1,26
MnO	0,03	0,02	0,02	0,04	0,05	0,05	0,06	0,04
P ₂ O ₅	0,12	0,10	0,11	0,12	0,12	0,12	0,14	0,12
Cl ⁻	1,85	0,84	1,05	0,98	1,15	1,17	1,34	0,99
SO ₃	1,95	1,96	1,88	1,74	3,03	3,44	3,35	2,62
H ₂ O ⁻	2,24	1,25	1,31	1,52	2,03	2,32	2,68	1,76
H ₂ O ⁺	5,12	4,62	4,80	5,33	5,76	6,69	7,74	4,76
strata po prażeniu	4,44	2,47	1,83	1,84	2,01	2,92	2,92	2,78

Tabela III

SKŁAD GRANULOMETRYCZNY PRÓBEK OSADÓW Z ZATOKI PUCKIEJ

Nr próbki	Zawartość frakcji w %			
	piaszczysta		mułkowa	ilasta
	<0,06 mm	0,06—0,02 mm	0,02—0,003 mm	<0,003 mm
1	40,50	10,80	21,70	27,00
2	41,90	12,80	20,00	25,30
3	32,90	13,90	27,60	25,60
4	20,00	20,90	31,10	27,90
5	15,50	17,00	33,10	34,40
6	9,40	7,50	45,10	36,00
7	2,50	11,20	44,40	41,90
8	23,20	20,00	28,40	28,40

zawartość Al₂O₃ porównuje się z ilością frakcji ilastej, przeliczając ten składnik na kaolinit. Porównania te mają charakter kontrolny. Nie uwzględniają one obecności innych minerałów, które budują osad, czego odzwierciedleniem są zawartości innych tlenków. Nie wyczerpuje to możliwości pełnej interpretacji wyników badań chemicznych i składu mineralnego próbki.

Pozostałości na sicie 0,06 mm są w większości przypadków nieznaczne, stanowią je przeważnie nieiliczne ziarna kwarcu, skupienia limonitowe, częste blaszki lyszczyków, glaukonit, pojedyncze ziarna pirytu oraz znaczne ilości resztek organicznych, głównie roślinnych. Na podkreślenie zasługuje obecność dobrze wykształconych kryształków gipsu, barwy białej. W niektórych próbkach stanowią one znaczną część pozostałości na sicie 0,06 mm, przy czym wielkość ich nie przekracza 1,5 mm. Obok siarczków — określają one warunki tworzenia się badanych osadów.

W toku dalszych badań osadów dennych uproszczono cykl przygotowawczy próbek do analizy areometrycznej. W praktyce spotyka się kilka typów osadów, przy czym bierze się pod uwagę ich zdolność tworzenia trwałej zawiesiny wodnej i tendencje do koagulacji. W tym celu dowolną ilość osadu zadaje się wodą destylowaną w wysokiej zlewce, rozlasowując materiał przy użyciu mieszadła w czasie ok. 30 min. W przypadku stwierdzenia trwałości zawiesiny (ciecz pozostaje przez kilka godzin wyraźnie mętna) dodaje się określoną ilość wybranego stabilizatora, miesza się i pozostawia na 24 godz. Jeśli po

tym czasie nie stwierdza się koagulacji zawiesiny — badania areometryczne przeprowadza się w zwykły sposób.

W innych przypadkach, gdy zawiesina opada szybko, ciecz klaruje się warstwami, a dodatek stabilizatora nie zapobiega koagulacji — próbki należy odpowiednio przygotować. Materiał, w ilości około 100 g zadaje się w zlewce wodą destylowaną, rozlasowuje przy użyciu mieszadła i po odpowiednim czasie dekantuje klarowną ciecz znad osadu. Operację powtarza się dwukrotnie. Jeżeli stabilizacja jest zadowalająca, osad po dekantacji suszy się, jak podano wyżej, i po dokonaniu naważki przeprowadza się zwykle czynności stosowane w metodzie areometrycznej. W podanym przypadku nie stosuje się czasochłonnego utleniania substancji organicznych przy użyciu perhydrolu. Gdy postępowanie opisane powyżej nie daje zadowalających wyników, należy zastosować metodę rozszerzoną, opisaną przy badaniu próbek z Zatoki Gdańskiej.

Reasumując — zasadniczą rolę w przygotowaniu próbek do badań areometrycznych ma dokładne wstępne rozpoznanie osadu i jego zachowania się w zawieszynie wodnej. W ten sposób można uniknąć czasochłonnnych czynności i zastosować odpowiedni tok postępowania, według jednej z podanych metod.

Opisane dwa rodzaje przygotowań próbek do badań zostały przeprowadzone na osadach z Zatoki Puckiej. Osady te różnią się w sposób istotny od próbek z Zatoki Gdańskiej. Różnice te dotyczą większych zawartości pozostałości na sicie 0,06 mm, ogólnej ilości frakcji piaszczystych i procentowej zawartości frakcji mułkowej i ilastej w osadach Zatoki Puckiej. Skład granulometryczny tych osadów przedstawia tabela III.

Ilości frakcji ilastych osadów z Zatoki Puckiej korelują w większości przypadków z wynikami badań chemicznych tych próbek. Dotyczy to procentowej zawartości Al₂O₃ na podstawie której, w sposób umowny można obliczyć ilość minerałów ilastych. Podobny obraz uzyskiwamy porównując ilości SiO₂ — z ogólną zawartością frakcji piaszczystej i mułkowej. W próbkach tych zawartość substancji organicznych wiąże się w zasadzie ze stratą prażenia. Chemizm niektórych próbek można prześledzić w tabeli IV.

UWAGI KOŃCOWE

Omówiona metodyka przygotowań próbek do badań areometrycznych może obejmować wszystkie typy osadów ilastych. Stosować można ją także do

инных, bardziej precyzyjnych metod określania składu granulometrycznego, w których konieczne jest uzyskiwanie zawiesiny nie ulegającej koagulacji. Wydaje się, że celowe jest ujednoczenie toku postępowania w tego typu badaniach, m. in., przez opracowanie zaleceń normatywnych, dotyczących przygotowań próbek do badań, stosowania określonych stabilizatorów itp. Brak takich wytycznych (norm) utrudnia prace wielu laboratoriów, szczególnie z dziedziny geotechniki, gdyż nowe normy podziału gruntów opierają się głównie o badania składu granulometrycznego.

SUMMARY

The studies on granulometry of clay rocks with the use of sedimentary methods requires preparation of stable suspension. However, it appears difficult to obtain such suspension not coagulating after adding stabilizer from some clay deposits and especially ancient and recent deposits of marine origin. This enhanced the present authors to undertake this problem. The analysis of numerous samples of bottom deposits from the Gdańsk and Puck Bays in the Baltic made it possible to elaborate appropriate method of preparation of samples for such studies.

It appeared that some types of bottom deposits require different treatment. Some samples require repeated decantation with distilled water and removal of organic matter using hydrogen peroxide. Samples prepared in this way and subsequently flushed and treated with sodium pyrophosphate as stabilizer gave stable suspension which could be measured using areometric methods. Other deposits did not require hydrogen peroxide treatment and formed stable suspension after decanting with distilled water. The results of studies on marine clay deposits confirmed the validity of used method of work.

LITERATURA

1. Polska Norma — Grunty budowlane. Analiza areometryczna PN-59/B-04483.
2. Syska Z. — Areometryczna metoda do określania wielkości uziarnienia. Szkło i Ceramika, 1956, nr 6.
3. Wawryk W., Piotrowicz W. — Zalety metody areometrycznej w badaniach surowców iglastych ceramiki budowlanej. Ceramika budowl. 1962, nr 4.

РЕЗЮМЕ

Для проведения исследований гранулометрического состава глинистых пород седиментационным методом необходимо приготовление устойчивой взвеси. Некоторые породы — прежде всего морские осадки старшего возраста и современные — причиняют трудности при приготовлении взвесей не подвергавшихся коагуляции после добавки стабилизатора. По этому поводу авторы занялись этим вопросом. Проведенные исследования многих образцов донных отложений Балтийского моря, Гданьской и Пуцкой бухт, сделали возможным установление соответствующей методики приготовления образцов для исследований.

Установлено, что некоторые типы осадков требуют отличной подготовительной процедуры. Одни осадки требуют многократного декантирования с дистиллированной водой и удаления органического вещества при помощи перекиси водорода. После такого приготовления образцов, шламования и добавки пиррофосфата натрия в качестве стабилизатора, получается из них устойчивая взвесь, на которой проводились измерения ареометрическим методом. Из других типов осадков получается устойчивая взвесь только после декантирования дистиллированной водой без добавления перекиси водорода.

Полученные результаты исследований морских глинистых осадков свидетельствуют о правильности применяемой методики работы.