

Badania fazy ciekłej dwufazowych modelowych ilów na granicy plastyczności

Andrzej Olchawa¹, Aleksandra Gorączko², Dorota Ziółkowska³



A. Olchawa



A. Gorączko



D. Ziółkowska

Investigations of the quantity of water of the monomineralic clay-water system at the moisture equal to the plastic limit. *Prz. Geol.*, 62: 654–656.

Abstract. The paper presents investigations into the relationship between specific surface area of two monomineralic clays and their plastic limits. Two clays – sodium montmorillonite and calcium kaolinite were used to study. For montmorillonite, the quantity of interlayer water at plastic limit is approximately 30% of water content. The number of the layers of water molecules on the external surface area $n_e = 13\div 14$. For kaolinite (i.e. non-swelling clay minerals which only contain water on external surface area), the number of layers of water molecules on the external surface area $n_e = 63$.

Keywords: monomineralic clays, plastic limit, specific surface area, surface charge density

Granice Atterberga są popularnymi parametrami dla gruntów drobnziarnistych charakteryzującymi ich zachowanie względem fazy ciekłej. Granicą płynności nazywa się wilgotność gruntu na granicy konsystencji płynnej i plastycznej, a granicą plastyczności – konsystencji plastycznej i zwartej. Granice Atterberga są wskaźnikami klasyfikacji gruntów, służącymi do oceny ich właściwości fizycznych, a także parametrów geotechnicznych.

Większość cech fizycznych i mechanicznych gruntów oraz właściwości związane z oddziaływaniem wody na grunt jest uzależniona od dwóch składowych mikrostruktury, tj. wielkość powierzchni właściwej i skład kationów w naturalnym kompleksie wymiennym.

Zależność pomiędzy granicą płynności a właściwościami mikrostrukturalnymi jest stosunkowo dobrze rozpoznana i opisana w licznych publikacjach (Muhuntan, 1991; Dolinar & Trauner, 2004; Erzin & Erol, 2007; Olchawa & Gorączko, 2012). Badania dotyczące związku granicy plastyczności z właściwościami mikrostrukturalnymi gruntów dotyczą głównie wpływu składu kationów wymiennych (Stępkowska-Paszyc, 1960; Abdullah i in., 1999). Wyniki tych badań wykazały pomijalnie mały wpływ składu kationów na wielkość granicy plastyczności.

CEL I ZAKRES PRACY

Jak stwierdzono, badania dotyczące związku granicy plastyczności z właściwościami mikrostrukturalnymi gruntów są nieliczne i fragmentaryczne. Z tych względów podjęto próbę określenia wpływu powierzchni właściwej gruntu na wielkość granicy plastyczności gruntów ilowych. Badania przeprowadzono na dwóch monomineralnych ilach, ograniczając tym samym zmienne parametry układu dwufazowego woda-il. Przedmiotem prezentowanego artykułu jest przedstawienie wyników badań wpływu powierzchni właściwej modelowych monomineralnych ilów na wielkość granicy plastyczności.

MATERIAŁ I METODY

Do badań wybrano dwa monomineralne iły – montmorillonit, uzyskany w wyniku grawitacyjnej sedymentacji

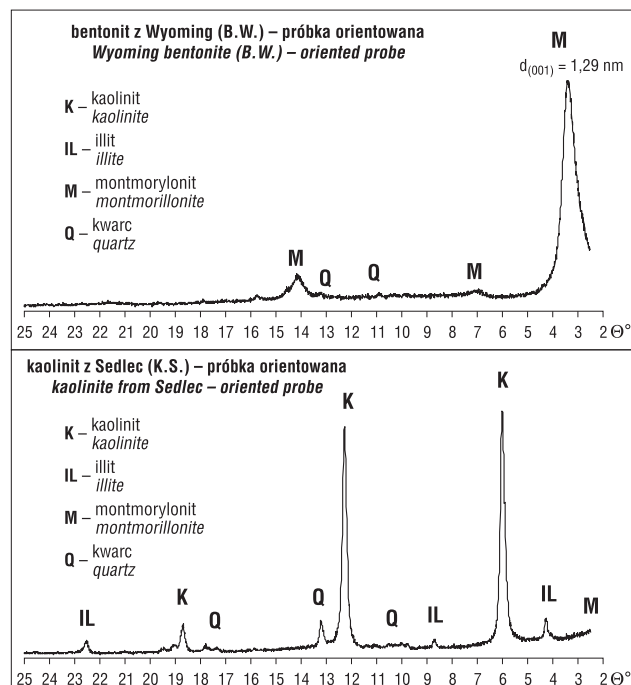
bentonitu z Wyoming (W.B.) oraz monomineralny ił kaolinitowy – kaolin z Sedlec (K.S.).

Celem określenia składu mineralnego wykonano badania dyfraktometryczne próbek orientowanych. Badania przeprowadzono aparatem Seifert z goniometrem URD-6, z lampą Cu, z filtrem Ni (ryc.1).

Z badań dyfraktometrycznych wynika, że głównym składnikiem iłu montmorillonitowego (W.B.) jest montmorillonit ze śladowymi ilościami kwarcu i kaolinitu.

Ił kaolinitowy (K.S.) zawiera głównie kaolinit oraz niewielkie ilości illitu i kwarcu, a także śladowe ilości montmorillonitu.

Kompleks sorpcyjny iłu montmorillonitowego wysycyony jest głównie kationem Na^{+} pozostałe kationy w natural-



Ryc. 1. Dyfraktogramy badanych ilów monomineralnych
Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of oriented monomineralic clay

¹ Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Elblągu, ul. Wojska Polskiego 1, 82-300 Elbląg; andyolchawa@wp.pl.

² Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J. J. Śniadeckich, ul. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz; aleksandra.goraczko@utp.edu.pl.

³ Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J. J. Śniadeckich, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz; dorota.ziolkowska@utp.edu.pl.

nym kompleksie wymiennym to Ca^{2+} i śladowe ilości Mg^{2+} i K^{1+} (Jefferson & Rogers, 1998).

W kompleksie sorpcyjnym kaolinu 75% pojemności wymiany kationowej stanowi wymienny wapń Ca^{2+} , pozostałe kationy to Na^{1+} , Mg^{2+} i K^{1+} (Olchawa, 1990).

Zewnętrzną powierzchnię właściwą ilów S_e wyznaczono na podstawie sorpcji pary wodnej w warunkach względnej prężności pary $p/p_0 = 0,5$ w temperaturze 293 K, po przeprowadzeniu uprzedniej wymiany kationów z naturalnego kompleksu wymiennego na kation K^+ (Olchawa, 1994). Po takim zabiegu przestrzeń międzypakietowa jest niedostępna dla molekuł wody, a sorpcja wody może mieć miejsce jedynie na zewnętrznej powierzchni.

Zewnętrzną powierzchnię właściwą obliczono z następującego wzoru:

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

gdzie :

$WS(0,5)$ – wilgotność sorpcyjna ilu w warunkach względnej prężności pary $p/p_0 = 0,5$ w temp. 293 K;

$n = 1,9$ – liczba warstw molekuł wody na zewnętrznej powierzchni cząstki ilu w warunkach względnej prężności pary $p/p_0 = 0,5$ w temp. 293 K (Martin, 1959; Laird, 1999);

$\phi = 2,76 \cdot 10^{-10}$ m – średnica molekuły wody;

$\rho = 1,27 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ – gęstość wody sorbowanej z fazy gazowej (Martin, 1959).

Badania granicy plastyczności przeprowadzono zgodnie z CEN-ISO. Wykonano serię badań granicy plastyczności ilów – w_p , o liczbie powtórzeń wynosiła $N = 12$. Do dalszych analiz przyjęto średnią arytmetyczną wartość, z N oznaczeń wartości w_{pi} , tzn.:

$$w_p = \frac{\sum w_{pi}}{N}$$

W dalszej kolejności przygotowano próbki ilów, o wilgotności równej granicy plastyczności. Celem wyrównania wilgotności, próbki umieszczono w szczelnie zamkniętych workach foliowych na czas jednej doby. Po tym czasie wykonano badania dyfraktometryczne ilu montmorillonitowego do wyznaczenia odległości międzypłaszczyznowej $d_{(001)}$.

Na podstawie znanej odległości międzypłaszczyznowej obliczono średnią grubość warstwy wody w przestrzeniach międzypakietowych :

$$\Delta d_{(001)} = d_{(001)} - 0,954 \text{ nm} \quad (2)$$

Średnią liczbą warstw molekuł wody w przestrzeniach międzypakietowych obliczono, dzieląc grubość warstwy wody w przestrzeniach międzypakietowych przez średnicę molekuły wody (0,276 nm):

$$n_i = \frac{\Delta d_{(001)}}{0,276} \quad (3)$$

Przyjmując, że stosunek powierzchni całkowitej – S_t do zewnętrznej S_e , mierzony sorpcją lub desorpcją wody, wynosi $5 \pm 0,5$ (Olchawa, 1994), wewnętrzna powierzchnia montmorillonitu wynosi $S_i = (4+5) S_e$

Masę wody w przestrzeniach międzypakietowych w jednym gramie ilu obliczono wg wzoru:

$$w_i = 0,5 \cdot S_i \cdot n_i \cdot \phi \cdot \rho \quad (4)$$

gdzie:

S_i – wewnętrzna powierzchnia ilu [m^2/g],

n_i – liczba warstw molekuł wody w przestrzeniach międzypakietowych,

ϕ – średnica molekuły wody, przyjęto $2,76 \cdot 10^{-10}$ m,

ρ – gęstość wody, przyjęto $10^6 \text{ g}/\text{m}^3$.

Średnią liczbę warstw molekuł wody na zewnętrznej powierzchni cząstek ilu montmorillonitowego obliczono wg wzoru:

$$n_e = \frac{w_p - w_i}{\phi \cdot \rho \cdot S_e} \cdot 10^{-2} \quad (5)$$

gdzie:

w_p – granica plastyczności w procentach.

Średnią liczbę warstw molekuł wody na zewnętrznej powierzchni cząstek ilu kaolinitowego obliczono wg wzoru:

$$n_e = \frac{w_p - w_i}{\phi \cdot \rho \cdot S_e} \cdot 10^{-2} \quad (6)$$

WYNIKI BADAŃ

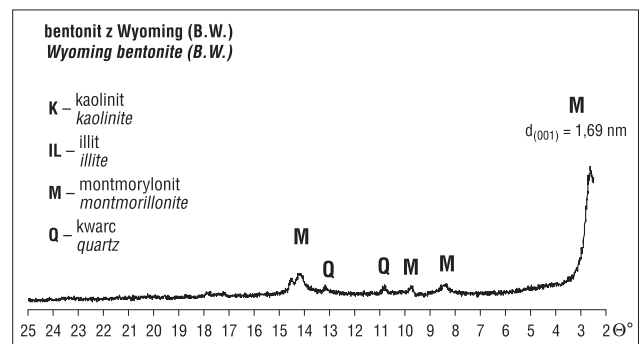
Na rycinie 2 przedstawiono dyfraktogram ilu montmorillonitowego o wilgotności równej granicy plastyczności. Oznaczona w badaniu odległość międzypłaszczyznowa $d_{(001)} = 1,69$ nm, stąd średnia liczba warstw molekuł wody w przestrzeniach międzypakietowych wynosi 2,7.

Obliczona średnia liczba warstw molekuł wody na zewnętrznej powierzchni cząstki montmorillonitu, w zależności od przyjętego stosunku powierzchni całkowitej do powierzchni zewnętrznej, wynosi 14,2 i 13,1 (ryc. 3), a stosunek masy wody na powierzchni zewnętrznej do masy wody w przestrzeniach międzypakietowych wynosi 1,9 lub 2,7. Liczba warstw molekuł wody na zewnętrznej powierzchni jest bliska oszacowanej przez Dolinera i Traunera (2004).

Średnia liczba warstw molekuł wody na zewnętrznej powierzchni kaolinitu wynosi 63,1. Obliczenia rozkładu mas wody w dwufazowym układzie woda-il, o wilgotności równej granicy plastyczności, zestawiono w tabeli 1.

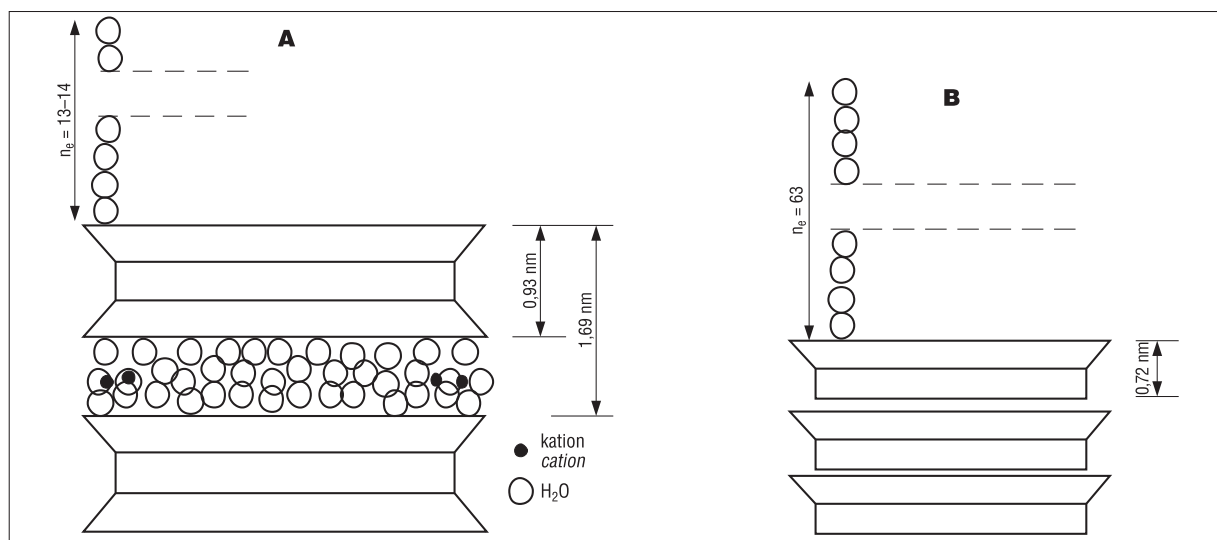
Stosunek masy wody na zewnętrznej powierzchni cząstki kaolinitu do masy wody na powierzchni montmorillonitu wynosi około 4,7, co ma prawdopodobnie związek z większą gęstością elektrostatycznego ładunku powierzchniowego kaolinitu w stosunku do montmorillonitu, który wynosi około 2,7 (Shang i in., 1994)

Jeśli teoretyczna powierzchnia montmorillonitu równa jest $800 \text{ m}^2/\text{g}$ i cząstka składa się z sześciu pakietów warstw (Meunier, 2005), wówczas zewnętrzna powierzch-



Ryc. 2. Dyfraktogram ilu montmorillonitowego (W.B.) o wilgotności równej granicy plastyczności

Fig. 2. X-Ray diffraction pattern of montmorillonite clay sample at the water content equal to the plastic limit



Ryc. 3. Schemat liczby warstw wody w przestrzeniach międzypakietowych i na zewnętrznej powierzchni cząstek montmorillonitu (A) i kaolinitu (B) dla wilgotności równej granicy plastyczności

Fig. 3. Schematic presentation of the number of layers of water molecules on the external surface area of montmorillonite (A) and kaolinite (B) and the distribution of the ones in the interlayer space of montmorillonite

Tab. 1. Wyniki obliczeń rozkładu warstw molekuł wody w układach woda-ił, o wilgotności równej granicy plastyczności
Table 1. Calculated the number of layers of water molecules of clay-water system at the water content equal to the plastic limit

H Clay	W_p [%]	S_e	$S_i^* = 4S_e$	$S_i^{**} = 5S_e$	$d_{(001)}$ [nm]	$\Delta d_{(001)}$ [nm]	n_i [l]	w_i^* [%]	w_i^{**} [%]	$w_p - w_i$ [%]	n_e^* [l]	n_e^{**} [l]
			[m ² ·g ⁻¹]									
B.W.	68,9	127,5	510,0	637,5	1,69	0,736	2,7	18,9	23,4	50,2*; 45,5**	14,2	13,1
K.S.	34,0	19,8	79,2	—	0,73	0,000	0,0	0,0	0,0	34,0	63,1	—

S_e – zewnętrzna powierzchnia właściwa; S_i – wewnętrzna powierzchnia właściwa; $w_i^* = 0,5 [4S_e] n \phi \rho$; $w_i^{**} = 0,5 [5S_e] n \phi \rho$; n^* , n^{**} – obliczona liczba warstw na zewnętrznej powierzchni cząstki ilastej odpowiednia dla w_i^* , w_i^{**}

S_e – external specific surface area; S_i – internal specific surface area; $w_i^* = 0,5 [4S_e] n \phi \rho$; $w_i^{**} = 0,5 [5S_e] n \phi \rho$; n^* , n^{**} – calculated number of water molecules layers on the external mineral surface for w_i^* , w_i^{**} respectively

nia właściwa takiej cząstki wynosi $S_e = 133,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Zakładając poprawność przyjętych wyżej założeń, można oszacować, że granica plastyczności montmorillonitu nie może być większa od 73%.

WNIOSKI

W artykule przedstawiono wyniki analizy wpływu powierzchni właściwej modelowych monomineralnych iłów na wielkość granicy plastyczności. Badania przeprowadzono dla montmorillonitu, uzyskanego w wyniku grawitacyjnej sedimentacji bentonitu z Wyoming oraz kaolinu z Sedlec.

Uzyskane rezultaty upoważniają do następujących wniosków:

1. Dwie składowe mikrostruktury, tj. powierzchnia właściwa i gęstość elektrostatycznego ładunku powierzchniowego cząstek minerałów ilastych determinują wartość granicy plastyczności;

2. Dla wilgotności równej granicy plastyczności, średnia liczba warstw molekuł wody na zewnętrznej powierzchni montmorillonitu wynosi około 13÷14;

3. Stosunek masy wody na powierzchni zewnętrznej cząstki montmorillonitu do masy wody w przestrzeniach międzypakietowych, w zależności od założonego stosunku powierzchni zewnętrznej do całkowitej, wynosi 1,9–2,7.

4. Liczba warstw molekuł wody na zewnętrznej powierzchni kaolinitu wynosi 63, co może mieć związek z większą gęstością ładunku powierzchniowego w porównaniu z montmorillonitem;

5. Teoretyczna, maksymalna wartość granicy plastyczności iłu montmorillonitowego nie może być większa od 73%;

6. Przedstawione wyniki mogą stanowić podstawę dalszych badań dla potrzeb geologii inżynierskiej, uwzględniających właściwości mikrostruktury gruntów.

LITERATURA

- ABDULLAH W.S., ALSHIBLI K.A. & Al-Zou'bi. 1999 – Influence of pore water chemistry on the swelling behavior of compacted clays. *Applied Clay Science*, 15: 447–462.
- DOLINAR B. & TRAUNER L. 2004 – Liquid limit and specific surface of clay particles. *Geotech. Testing J.*, 27: 580–584.
- ERZIN Y. & EROL O. 2007 – Swell pressure prediction by suction methods. *Engineering Geol.*, 92: 133–145.
- JEFFERSON I. & ROGERS CH.D.F. 1998 – Liquid limit temperature sensitivity of clay. *Engineering Geol.*, 49: 95–109.
- LAIRD D.A. 1999 – Layer charge influences on the hydration of expandable 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 47 (5): 630–636.
- MARTIN R.T. 1959 – Water vapour sorption on kaolinite; hysteresis. *Clay and Clay Minerals*, 5 (6).
- MEUNIER A. 2005 – *Clays*. Springer Berlin Heidelberg New York.
- MUHUNTAN B. 1991 – Liquid limit and surface area of clays. *Geotechnique*, 41 (1): 135–138.
- OLCHAWA A. 1990 – Mikrostrukturalne zachowanie się układu woda-ił w procesie konsolidacji jednoosiowej. Praca Doktorska. Politechnika Świętokrzyska. Kielce.
- OLCHAWA A. 1994 – Określenie powierzchni właściwej iłów na podstawie wilgotności desorpcyjnej. *Wiadomości IMUZ.*, 18 (1): 107–118.
- OLCHAWA A. & GORĄCZKO A. 2012 – The relationship between the liquid limit of clayey soils, external specific surface area and the composition of exchangeable cations. *J. Water and Land Development*, 17: 84–88.
- SHANG J.Q., LO K.Y. & QUIGLEY R.M. 1994 – Quantitative determination of potential distribution in Stern-Gouy double model. *Canad. Geotech. J.*, 31: 624–636.
- STĘPKOWSKA-PASZYC E. 1960 – Wpływ rodzaju kationu wymiennego na własności fizyko-mechaniczne bentonitu. *Archiwum Hydrotechniki*, 7 (2): 143–213.