

**TOMASZ KOZŁOWSKI, EDYTA GROBELSKA,
ŁUKASZ WALASZCZYK ***

WPLYW CYKLICZNEGO ZAMRAŻANIA NA PARAMETRY MIKROSTRUKTURY MONOJONOWYCH BENTONITÓW

Streszczenie

W referacie przedstawiono analizę zmian mikrostruktury monomineralnych form bentonitu poddanych cyklicznemu zamrażaniu. Badania wykonano przy użyciu elektronowej mikroskopii skaningowej SEM oraz metody numerycznej analizy obrazu NIA. Wstępne wyniki badań dowiodły, że mikrostruktury gruntów spoistych uległy modyfikacji na skutek zamrażania. Stwierdzono wzrost całkowitej powierzchni porów. Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej sugerują, że powierzchnia właściwa bentonitu jest zależna od rodzaju głównego kationu wymiennego (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+).

Słowa kluczowe: bentonit, cykliczne zamrażanie-odmrażanie, mikrostruktura,

Wstęp

Bentonit to skała powstała z przeobrażenia tufów i tufitów, barwy białej, żółtawej lub brunatnej, dość krucha, monomineralna lub prawie monomineralna, zbudowana przede wszystkim z montmorillonitu. W powszechnie występujących typach gruntów spoistych Polski minerał ten stanowi drugorzędny pod względem ilościowym składnik frakcji iłowej [Grabowska-Olszewska 1990a], z której zbudowana jest w 70 % skorupa ziemska [Glinicki 1990]. Dane te są dowodem na to, iż badania wykonywane na takich gruntach można w łatwy sposób odnieść do warunków naturalnych.

* dr hab. inż., prof. PŚK Tomasz Kozłowski, Politechnika Świętokrzyska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, email: tomkoz@tu.kielce.pl

mgr inż. Edyta Grobelska, doktorant, Politechnika Świętokrzyska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, email: edytagrobelska@op.pl

mgr inż. Łukasz Walaszczyk, Politechnika Świętokrzyska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, email: walaszczyk2@wp.pl

Dodatkowo wykorzystanie gruntów spoistych przez przemysł i inżynierię środowiska wzrasta z roku na rok. Jednym z podstawowych zastosowań bentonitów jest użycie ich do stabilizacji otworów wiertniczych i głębokich wykopów. Używane są również jako środki stabilizujące, absorbenty i plastyfikatory [Yang et al. 2006]. W ostatnich latach bentonity, dzięki swoim szczególnym własnościom ekspansywnym i wysokim potencjałom adsorpcyjnym dla wody, są proponowane do budowy barier ochronnych przy przechowywaniu odpadów radioaktywnych [Montes et al. 2006, Yang et al. 2006]. We wszystkich tych zastosowaniach właściwe rozpoznanie mikrostruktury staje się kwestią szczególnej wagi. Od czasu wejścia Polski do UE badania właściwości gruntów zawierających montmorillonit nabierają szczególnie istotnego znaczenia. Związane jest to z szerokim zastosowaniem tych gruntów w ochronie środowiska: usuwanie toksycznych związków chemicznych ze środowiska oraz redukcja stopnia rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w glebie, wodzie i powietrzu [Bergaya i Lagaly 2001]. Podobnie analiza wielu skomplikowanych procesów zachodzących w gruntach spoistych nie jest możliwa bez zrozumienia ich istoty na poziomie mikrostrukturalnym.

Obecnie istnieje bogata literatura ujmująca zależności między cechami gruntów: składem mineralnym, mikrostrukturą a ich właściwościami fizykochemicznymi. Badanie struktur gruntów ma już 20-letnią historię. Powszechnie do takich analiz stosowane są elektronowe mikroskopy skaningowe (SEM). Po raz pierwszy zastosowane do tego celu przez K.H. Roscoe w 1967 roku z Uniwersytetu w Cambridge [Grabowska-Olszewska 1990]. W odniesieniu do badań polskich gruntów spoistych metodę tą na szerszą skalę zastosowała między innymi Grabowska-Olszewska [1971, 1974, 1975, 1983]. Dzięki mikroskopii elektronowej możliwe stały się obserwacje budowy i wzajemnego ułożenia najdrobniejszych elementów struktury gruntów. W gruntach spoistych oddzielne cząstki stanowią elementy pierwotne struktury, z pierwotnych cząstek w gruncie tworzą się mikroagregaty. Wymiary, formy, charakter powierzchni i stosunki ilościowe pierwotnych cząstek są ujęte przez mikrostrukturę [Glinicki 1990].

Mikrostruktury gruntów spoistych ulegają zmianie na skutek przemarzania. Choma-Moryl [2007] uważa, iż największe różnice widoczne są po 1-3 cyklach. Identyfikacja tego procesu staje się dość trudna w przypadku bentonitu, który ma dostępną dla wody i jonów wymiennych powierzchnię w przestrzeniach międzypakietowych [Kulesza-Wiewióra 1990]. Ponieważ skład kompleksu sorpcyjnego montmorillonitu determinuje wiele jego właściwości fizykochemicznych, w niniejszej pracy przedstawiono wpływ cyklicznego zamrażania na zmiany parametrów mikrostruktury bentonitów monojonowych.

Dzięki wykorzystaniu specjalistycznego sprzętu do badań SEM oraz oprogramowania do numerycznej analizy obrazu (NIA) Photoshop CS4, praca przedstawia jakościowe, jak i ilościowe rozpoznanie mikrostruktur gruntów

spoistych. Uzyskane dane zostały poddane analizie statystycznej w programie SAS 9.1, co pozwala na krytyczną i bardzo dokładną interpretację uzyskanych wyników. Należy jednak zaznaczyć, iż dokładność wyników jest w dużym stopniu związana ze sposobem przygotowania próbek do badań SEM. Jak wiadomo wykonany preparat jest pewną częścią całości [Grabowska-Olszewska 1990b]. Należy więc przyjąć tu pewien obiektywizm. W pracy próbki do badań SEM przygotowano w sposób uproszczony, dlatego poniższa charakterystyka mikrostruktur ma charakter orientacyjny.

Przedstawienie obiektu badań

Badania składu fazowego prowadzono na próbkach iłów monojonowych; czterech bentonitów: B-Ca²⁺, B-Mg²⁺, B-Na⁺, B-K⁺. Materiał wyjściowy stanowił uznawane powszechnie za modelowy [Grabowska-Olszewska 1968, Budziosz 1975] bentonit z Chmielnika. Bentonit z Chmielnika powstał w okresie miocenu w procesie wietrzenia materiałów tufogenicznych [Heflik 1959]. Zalega pod eksploatowanym do niedawna złożem zielonych iłów bentonitowych na głębokości 5-7 m poniżej poziomu terenu w warstewkach o miąższości od kilku do kilkunastu centymetrów. Barwa biała w stanie suchym, popielata w stanie wilgotnym. Jest praktycznie czystym montmorillonitem z 3-4% domieszkami szkliwa wulkanicznego, kwarcu pochodzenia piroklastycznego, skaleni, biotytów i chlorytów [Heflik 1959]. Grabowska-Olszewska [1968] zwróciła uwagę na obecność siarczku żelaza a zawartość substancji organicznej oceniła na 0.36%. Zawartość montmorillonitu oceniona przez autora na podstawie sorpcji pary wodnej [Stępkowska 1977] wyniosła 96% [Kozłowski 1997]. Wartość ta pozostaje w zgodzie z wynikami analiz DTA, DTG i RTG, publikowanymi w pracach Heflika [1959], Grabowskiej-Olszewskiej [1968], Budziosz [1975] i Kłapyty [1975]. Wartość całkowitej pojemności wymiany kationowej C.E.C wynosi 112.7 mval/100g. W kompleksie sorpcyjnym 87% stanowi kation wapniowy Ca²⁺ a 12% kation magnezowy Mg²⁺ [Grabowska-Olszewska 1968].

Wymianie jonowej poddano frakcję <63µm. Wymianę prowadzono przez zalewanie próbek gruntu 1n roztworami odpowiednich chlorków. Po dobie próbki odwirowywano. Operację zalewania i odwirowywania powtórzono czterokrotnie, a następnie przeprowadzono odpłukiwanie z nadmiaru chloru do zaniku reakcji charakterystycznej na jon Cl⁻ (z AgNO₃). Początkowo zalewano próbki wodą destylowaną w wiadrach i po upływie około jednej doby dekantowano roztwór z nadskoagulowanego osadu. Gdy dekantacja stawała się niemożliwa, roztwór odwirowywano, jednak nawet w tym przypadku pewna ilość cząstek zawieszonych nie ulegała sedymentacji. Taką zawiesinę zbierano oddzielnie i strącano osad przez koagulację odpowiednim chlorkiem. Następnie



całą ilość osadu nasyconego odpowiednim kationem umieszczano w wężach do dializy i zanurzano w wiadrach napełnionych wodą destylowaną zmienianą raz na dobę. W końcu węże umieszczano w urządzeniu do dializy, gdzie woda omywała je w sposób ciągły przez kilka dni. Po stwierdzeniu, że woda w urządzeniu nie wykazuje obecności jonów chlorkowych, opłukiwanie kontynuowano przez dobę.

Tabela 1. Skład kompleksu sorpcyjnego w mval/100g suchego gruntu

Table 1. Composition of the sorption complex, mval/100g of dry soil

!- rodzaj bentonitu,, !- form of bentonite

	B-Ca²⁺ !	B-Mg²⁺	B-Na⁺	B-K⁺
Ca ²⁺	104,15	3,68	14,60	2,06
Mg ²⁺	3,50	105,22	5,72	2,65
Na ⁺	0,22	0,19	90,49	7,15
K ⁺	0,18	0,11	0,31	38,12

Tabela 2. Skład granulometryczny badanych gruntów, %

Table 2. Granulometric composition, %

!- rodzaj bentonitu,, !- form of bentonite

Fracja, mm	Przygotowanie zawiesiny	B-Ca²⁺ !	B-Mg²⁺	B-Na⁺	B-K⁺
>0,05	gotowanie z NH ₄	2	5	0	2
0,002-0,05	jw.	64	61	8	68
<0,002	jw.	34	34	92	30
>0,05	wibrowanie	5	3	0	2
0,002-0,05	jw.	61	65	12	80
<0,002	jw.	34	32	88	18
Współczynnik dyspersyjności, %		100	94	96	60

Monojonowe próbki bentonitów przenoszono do parownic i poduszano pod lampami podczerwonymi do stanu miękkoplastycznego. Tak otrzymane próbki, umieszczone w szczelnych słoikach, były przechowywane w temperaturze +8°C do dalszych badań.

Podstawowe parametry gruntów monojonowych przedstawiono w tabelach 1-3.

Tabela 3. Wilgotności sorpcyjne i powierzchnia właściwa badanych gruntów
 Table 3. Sorption properties and specific surface

! rodzaj bentonitu, w_{50} ; w_{95} – wilgotność sorpcyjna przy względnej prężności pary odpowiednio $p/p_0=0,5$; $0,95$

! - form of bentonite, w_{50} ; w_{95} - moisture sorption a relative vapor pressure $p/p_0=0,5;0,95$ respectively

Parametr	B- Ca ²⁺ !	B- Mg ²⁺	B- Na ⁺	B- K ⁺
w_{50} po suszeniu w 110°C, %	20,46	18,44	16,01	8,94
w_{50} po suszeniu w 220°C, %	20,87	20,94	18,81	9,51
w_{95} po suszeniu w 110°C, %	27,37	26,93	28,72	14,98
w_{95} po suszeniu w 220°C, %	30,56	31,56	30,62	14,98
Zewnętrzna pow. wł. S', m ² /g	122	122	110	56
Całkowita pow. wł. S, m ² /g	732	732	644	336

Metodyka badań

Badania ewentualnej modyfikacji mikrostruktur na skutek cyklicznego zamrażania- odmrażania przeprowadzono przy użyciu:

- elektronowej mikroskopii skaningowej SEM
- programu komputerowego Adobe Photoshop CS4

Badania przy użyciu SEM prowadzono na próbkach o średnicy około 8-10 mm, wysuszonych na powietrzu. Próbkę przełamano i pokrywano warstewką złota o grubości ok. 40 nm w napyłce JFC-1100E. Zabieg ten miał na celu zapobieżenie elektryzowaniu się powierzchni próbki w trakcie badania. Obserwację powierzchni przełomu prowadzono w mikroskopie skaningowym JEOL JSM-5400 stosując napięcie przyspieszające 10 kV. Fotografie wykonywano przy dwóch różnych powiększeniach dla danej próbki: x1000 i x5000. Mniejsze powiększenie umożliwiało wyciągnięcie wniosków dotyczących ogólnego rozkładu wielkości porów w danej próbce, natomiast powiększenie x5000 służyło do określenia kształtu porów, typów kontaktów między elementami mikrostruktury itp.

Szczegółowa analiza zdjęć została przeprowadzona w programie Adobe Photoshop CS4 przy użyciu numerycznej analizy obrazu NIA. Za pomocą narzędzia służącego do określenia skali pomiaru ustalono jakiej powierzchni porów odpowiada dany odcinek na zdjęciu. Na fotografiach uzyskanych z SEM (X5000) 5 mikrometrom odpowiadało 98 pikseli. Przedmiotem zainteresowania było określenie powierzchni porów przedstawionych na zdjęciach kolorem

czarnym. Aby wyodrębnić te pola posłużono się narzędziem „Zaznacz zakres koloru” ustalając doświadczalnie tolerancję 28 %. Efektem końcowym była tabela zawierająca między innymi takie dane jak: powierzchnia całkowita porów, ich obwód, wysokość, szerokość oraz liczba. Reszta danych konieczna do analizy powierzchni porów(ultraporów, mikroporów, wartości średnie) zostały wyliczone przy użyciu programu Excel.

Wyniki badań

Bentonit Ca²⁺

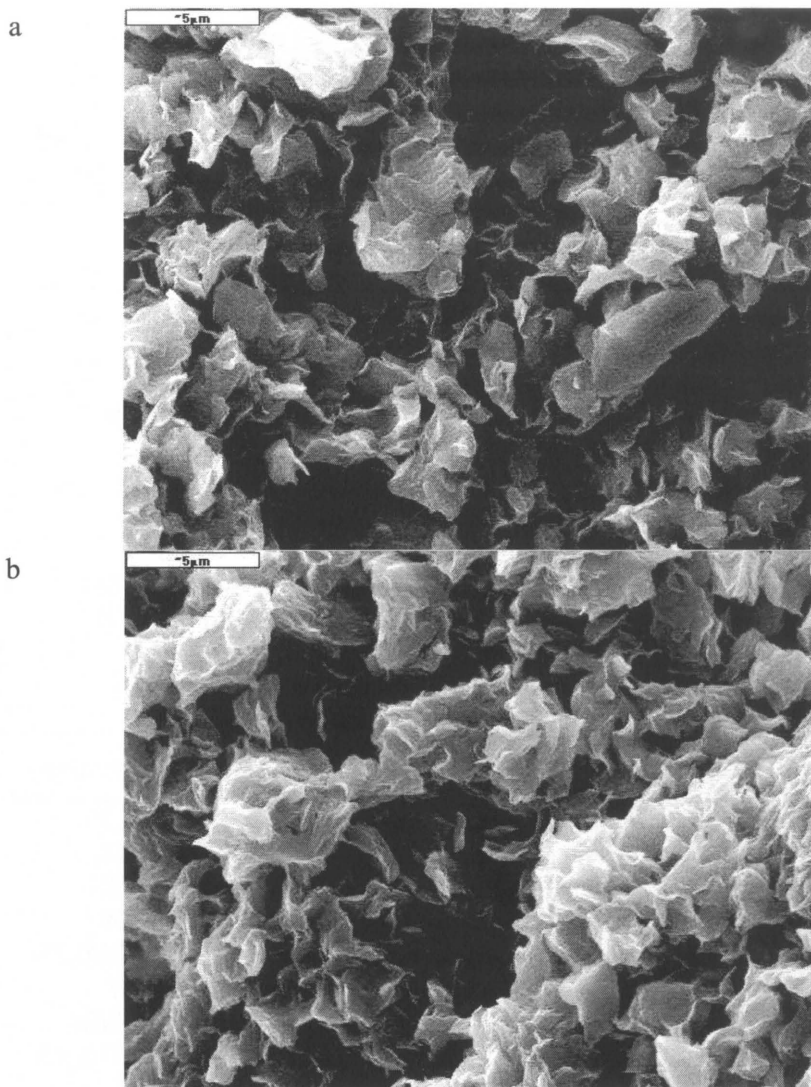
Stwierdzono różnice wartości parametrów mikrostrukturalnych pomiędzy bentonitem Ca²⁺ naturalnym i poddanym zamrożeniu (Tab.4, Fot.1).

Tabela 4. Wartości parametrów mikrostrukturalnych bentonitu Ca²⁺
Table 4. Microstructure parameters of bentonite Ca²⁺

parametry mikrostrukturalne	niezamrażany	zamrażany
Powierzchnia całkowita porów, μm^2	14,94	20,46
Średnia powierzchnia poru, μm	0,05	0,07
Obwód całkowity porów, μm	211,44	250,21
Średni obwód poru, μm	0,7	0,9
Średnia wysokość/szerokość poru, μm	0,19/ 0,17	0,23/ 0,23
Liczba porów	301	278
Liczba ultraporów/ mikroporów	272/ 29	238/ 40
Średnia powierzchnia ultra/ mikro porów, μm	0,01/ 0,41	0,01/ 0,45

Bentonit Mg²⁺

Stwierdzono różnice wartości parametrów mikrostrukturalnych pomiędzy bentonitem Mg²⁺ naturalnym i poddanym zamrożeniu (Tab. 5, Fot. 2).



Fot. 1. Mikrostruktura bentonitu Ca^{2+} : a- nie zamrażanego, b- zamrażanego, powiększenie 5000x. Mikrostruktura komórkowa z elementami pierwotnie występującej w bentonicie z Chmielnika mikrostruktury pseudoglobularnej. Utworzona z mikroagregatów tworzących izometryczne komórki otwarte o średnicy $2\ \mu\text{m}$ i oddziałujących według typu płaszczyna-płaszczyna (ang. face-to-face, F-F) i płaszczyna-krawędź (ang. face-to-edge, F-E). Kontakty między mikroagregatami mieszane, koagulacyjne i fazowe. Brak orientacji elementów strukturalnych. Porowatość międzycząsteczkowa jest niewielka.

Photo 1. Microstructure of Ca^{2+} bentonite :a- non-frozen b -frozen, magnification 5000x. Cellular microstructure with elements of the pseudo-globular structure. Microaggregates are formed with isometric cell open diameter $2\ \mu\text{m}$. Contacts between microaggregates are of the face-to-face(F-F)and face-to-edge(F-E) type. Contacts between microaggregates are of the mixed, coagulation and phase type. There is no orientation of structural elements ,Intermolecular porosity is low.

Tabela 5. Wartości parametrów mikrostrukturalnych bentonitu Mg²⁺
Table 5. Microstructure parameters of Mg²⁺ bentonite

parametry mikrostrukturalne	niezamrażany	zamrażany
Powierzchnia całkowita porów , μm^2	12,05	22,31
Średnia powierzchnia poru , μm	0,09	0,1
Obwód całkowity porów , μm	131,24	245,91
Średni obwód poru , μm	0,965	1,06
Średnia wysokość/szerokość poru , μm	0,22/0,44	0,29/0,25
Liczba porów	136	232
Liczba ultraporów/ mikroporów	119/17	191/41
Średnia powierzchnia ultra/ mikro porów, μm	0,01/0,62	0,02/0,46

Bentonit K⁺

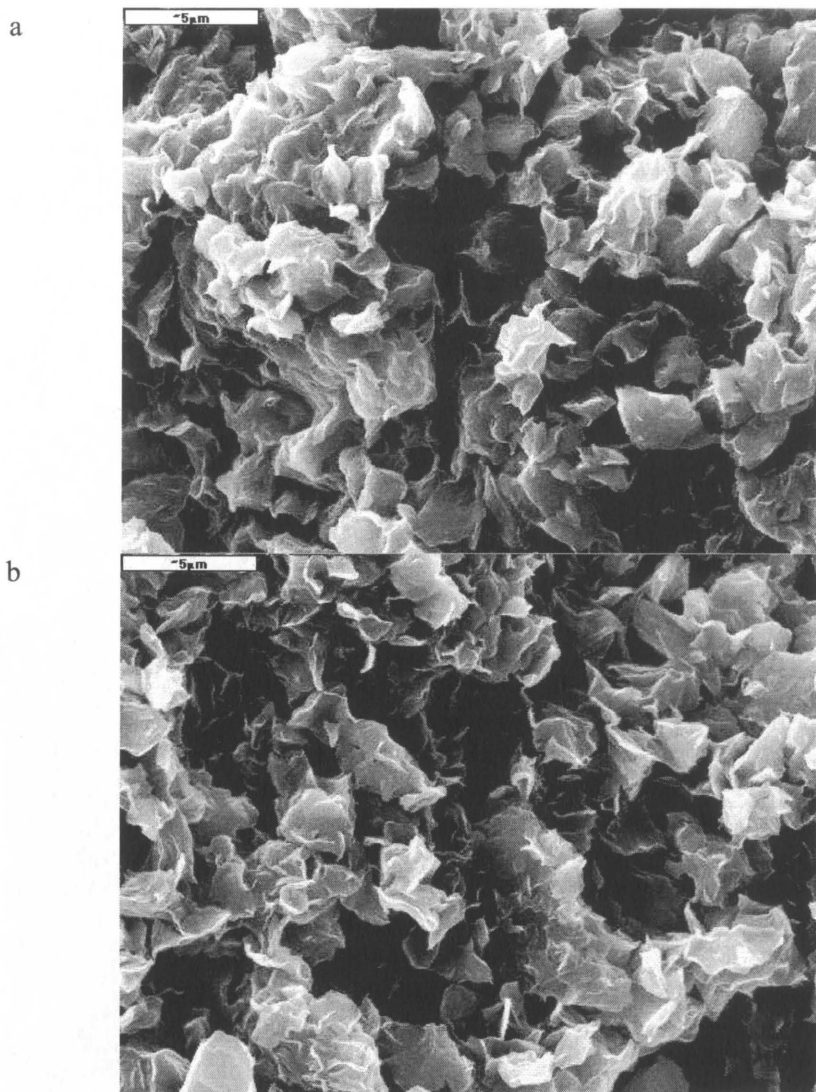
Stwierdzono różnice wartości parametrów mikrostrukturalnych pomiędzy bentonitem K⁺ naturalnym i poddanym zamrożeniu (Tab. 6, Fot. 3).

Tabela 6. Wartości parametrów mikrostrukturalnych bentonitu K⁺
Table 6. Microstructure parameters of K⁺ bentonite

parametry mikrostrukturalne	niezamrażany	zamrażany
Powierzchnia całkowita porów , μm^2	26,56	29,39
Średnia powierzchnia poru, μm	0,08	0,14
Obwód całkowity porów, μm	305,23	212,7
Średni obwód poru, μm	0,86	0,98
Średnia wysokość/szerokość poru, μm	0,22/0,24	0,26/0,25
Liczba porów	353	217
Liczba ultraporów/ mikroporów	307/46	193/24
Średnia powierzchnia ultra/ mikro porów, μm	0,01/0,495	0,01/1,12

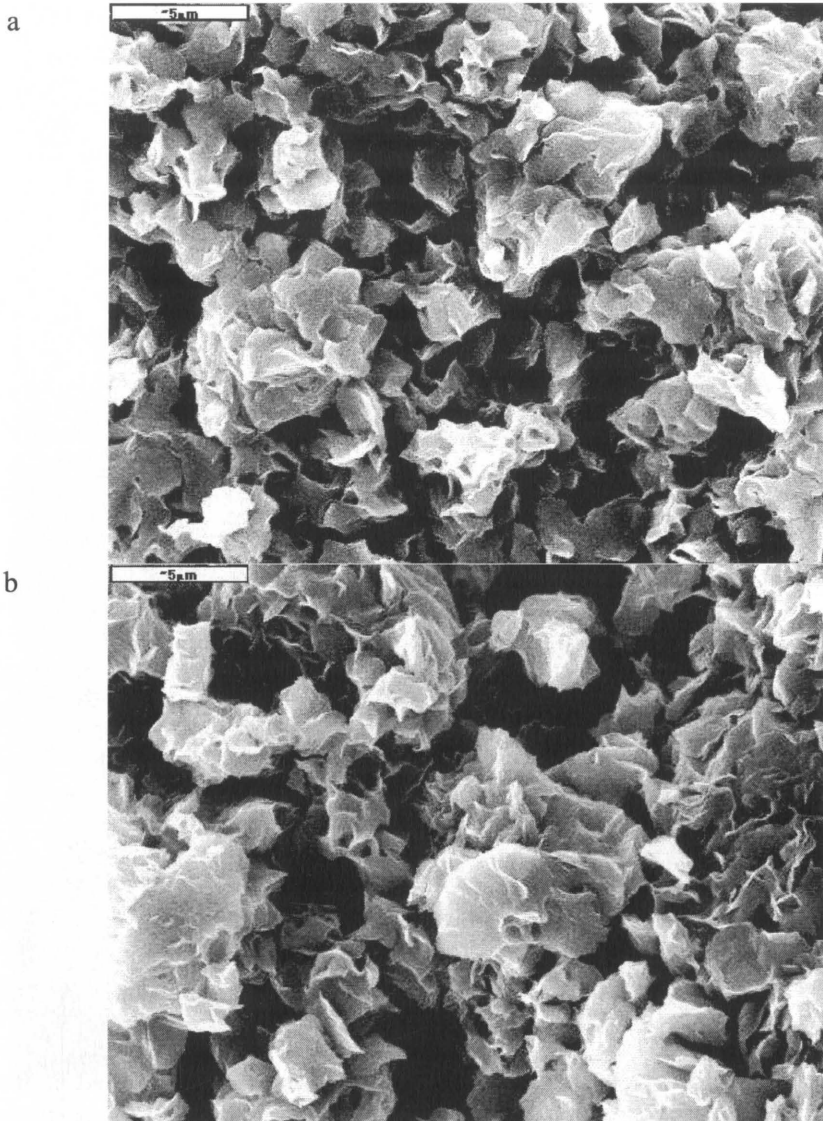
Bentonit Na⁺

Stwierdzono różnice wartości parametrów mikrostrukturalnych pomiędzy bentonitem Na⁺ naturalnym i poddanym zamrożeniu (Tab. 7, Fot. 4).



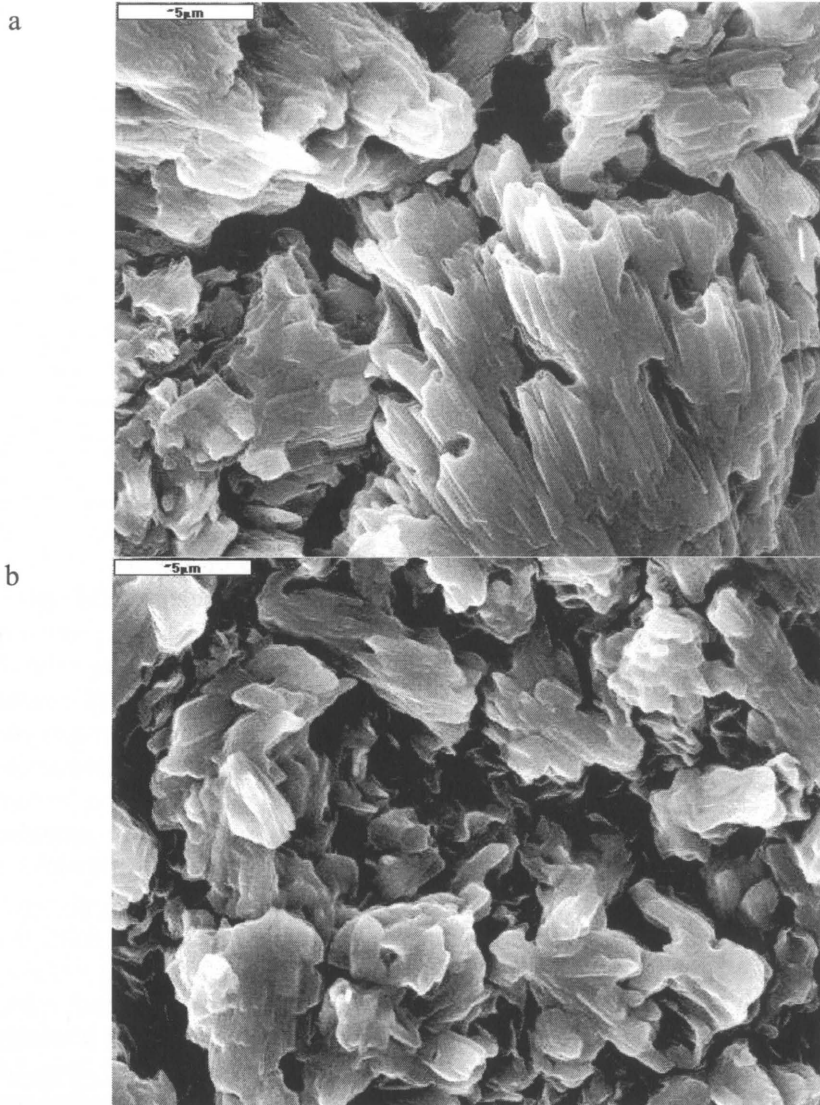
Fot. 2. Mikrostruktura bentonitu Mg^{2+} : a- nie zamrażanego, b- zamrażanego, powiększenie 5000x. Mikrostruktura komórkowa z elementami pierwotnie występującej w bentonicie z Chmielnika mikrostruktury pseudoglobularnej. Utworzona z mikroagregatów tworzących zwykle izometryczne komórki i oddziałujących według typu płaszczyzna-płaszczyzna i płaszczyzna-krawędź. Kontakty między mikroagregatami mieszane, koagulacyjne i fazowe

Photo 2. Microstructure of Mg^{2+} bentonite :a- non- frozen, b- frozen, magnification 5000x. Cellular microstructure with elements of the pseudo-globular structure. Microaggregates are formed with isometric cell open. Contacts between microaggregates are of the face-to-face(F-F) and face-to-edge(F-E) type. Contacts between microaggregates are of the mixed, coagulation and phase type.



Fot. 3. Mikrostruktura bentonitu K^+ : a- nie zamrażanego, b- zamrażanego, powiększenie 5000x. Mikrostruktura komórkowa z elementami pierwotnie występującej w bentonicie z Chmielnika mikrostruktury pseudoglobularnej. Utworzona z mikroagregatów tworzących zwykle komórki o różnych wymiarach i oddziałujących według typu płaszczyzna-płaszczyzna i płaszczyzna-krawędź. Kontakty między mikroagregatami mieszane, koagulacyjne i fazowe

Photo 3. Microstructure of K^+ bentonite :a- non-frozen, b- frozen , magnification 5000x. Cellular microstructure with elements of the pseudo-globular structure. Microaggregates are formed with cells of different sizes. Contacts between microaggregates are of the face-to-face(F-F)and face-to-edge(F-E) type. Contacts between microaggregates are of the mixed, coagulation and phase type.



Fot. 4. Mikrostruktura bentonitu Na^+ : a- nie zamrażanego, b- zamrażanego, powiększenie 5000x. Mikrostruktura laminarna o wysokim stopniu zorientowania mikroagregatów o średnicy od 10 do 20 mikrometrów. Zdecydowanie przeważa typ kontaktów płaszczyzna-płaszczyzna. Jednorodna przestrzeń porowa, złożona głównie ze szczelinowatych i klinowatych porów międzymikroagregatowych o wymiarach $1.2 \times 2.5 \mu\text{m}$ wydłużonych zgodnie z uwarstwieniem.

Photo 4. Microstructure of Na^+ bentonite :a- non-frozen, b- frozen , magnification 5000x .Laminar microstructure of a high degree of microaggregates orientation, in diameter from 10 to 20 micrometers. Contacts between microaggregates are of the face-to-face(F-F) type. The pore space is homogeneous. The pore space is formed mainly by intermicroaggregate pores, size $1.2 \times 2.5 \mu\text{m}$. There are slit and wedge-shaped pores extended according to stratification.

Tabela 7. Wartości parametrów mikrostrukturalnych bentonitu Na⁺Table 7. Microstructure parameters of Na⁺ bentonite

parametry mikrostrukturalne	niezamrażany	zamrażany
Powierzchnia całkowita porów, μm^2	6,59	7,32
Średnia powierzchnia poru, μm	0,09	0,04
Obwód całkowity porów, μm	75,36	138,36
Średni obwód poru, μm	0,99	0,68
Średnia wysokość/szerokość poru, μm	0,27/0,26	0,19/0,18
Liczba porów	76	203
Liczba ultraporów/ mikroporów	64/12	181/22
Średnia powierzchnia ultra/ mikro porów, μm	0,01/0,47	0,01/0,21

Dyskusja wyników

Przedstawiane w powyższym rozdziale wyniki badań SEM pokazują, że w procesie cyklicznego zamrażania następuje wzrost sumarycznej powierzchni porów na przekrojach, jakimi są w istocie fotografie SEM. Dochodzi również do zmian w rozkładzie mikroporów. W zależności od rodzaju głównego kationu wymiennego, ilość porów z poszczególnych zakresów średnic ulega zmianie. Niekiedy pory o pewnych średnicach wprost przestają istnieć; na ich miejsce pojawiają się mikropory o średnicach nieobserwowanych w systemie niepoddanym wcześniej zamrażaniu. Szczegółowe modyfikacje mikrostruktur w różnych rodzajach bentonitów przed i po zamrożeniu przedstawiono poniżej.

Bentonit Ca²⁺

Przed zamrażaniem przeważają międzymikroagregatowe pory izometryczne o średnicach ok. 1-4 μm oraz pory anizometryczne o średnicach 1,2 do 2,5 μm . Powierzchnia całkowita porów wynosi 14,94 μm^2 , obwód powierzchni porowej 211,44 μm . W próbce bentonitu Ca²⁺ niezamrażanego (Tab. 4) wyodrębniono 301 porów, w tym 90 % to ultrapory o średniej powierzchni 0,01 μm^2 , oraz mikropory o średniej powierzchni 0,41 μm^2 (10%).

Po zamrożeniu całkowita powierzchnia porów wzrosła o 1/3, co może być wynikiem wzrostu ilości mikroporów o prawie 40 % oraz zwiększenia średniej ich powierzchni z 0,41 do 0,45 μm^2 . Zmiany w rozkładzie zawartości wielkości porów uwiadcniają się również zmniejszeniem liczby ultraporów o 12 %. Średnia ich powierzchnia pozostaje bez zmian i wynosi 0,01 μm^2 . W bentonicie

Ca²⁺ zamrażanym obserwuje się pewną dyspersję mikroagregatów i wzrost ilości pojedynczych krystalitów.

Bentonit Mg²⁺

Przed zamrażaniem- przeważają międzymikroagregatowe pory izometryczne o średnicach ok. 1-4 μm oraz pory anizometryczne o średnicach 1,2 do 2,5 μm . Międzyagregatowe pory izometryczne mają średnicę ok. 5 μm . Całkowita powierzchnia porów wyniosła 12,05 μm^2 , obwód 131,24 μm . Na mikrofotografii wyodrębniono 119 ultraporów o średniej powierzchni 0,01 μm^2 i 17 mikroporów o średniej powierzchni 0,62 μm^2 . Średnia wysokość (0,22 μm) i szerokość (0,44 μm) porów wskazują na obecność porów anizometrycznych.

Po zamrożeniu średnica porów izometrycznych uległa przeciętnie zmniejszeniu z 5 do 3 μm . Zaobserwowano wzrost całkowitej powierzchni porów o ponad 80% oraz obwodu powierzchni porowej o ok. 90%. Pory uległy zwężeniu i stały się foremne, jednocześnie zwiększyła się ich liczba ze 136 do 232. Zaszły zmiany w rozkładzie zawartości wielkości porów. Wzrosła liczba ultraporów przy jednoczesnym wzroście średniej powierzchni z 0,01 do 0,02 μm^2 oraz zwiększyła się liczba mikroporów o ok. 150% kosztem zmniejszenia się ich średniej powierzchni o ok. 50%. Dodatkowo zaobserwowano dyspersję mikroagregatów, wzrost ilości pojedynczych krystalitów i „ujednoczenie” mikrostruktury.

Bentonit K⁺

Przed zamrażaniem przeważają międzymikroagregatowe pory izometryczne o średnicach ok. 1-2 μm oraz pory anizometryczne o średnicach 1,2 do 2,5 μm . Całkowita powierzchnia porów wynosi 26,56 μm^2 , obwód 305,23 μm . Na mikrofotografii wyodrębniono 307 ultraporów o średniej powierzchni 0,01 μm^2 oraz 46 mikroporów o średniej powierzchni 0,495 μm^2 .

Po zamrożeniu powstało dużo porów izometrycznych o wymiarach 2 - 3 μm , wcześniej stosunkowo rzadziej występujących. Zaobserwowano niewielki wzrost całkowitej powierzchni porów (o ok. 10%) przy zmniejszeniu liczby porów o ok. 40%. Z kolei liczba ultraporów spadła o ok. 40% przy nie zmienionej średniej powierzchni a ilość mikroporów zmniejszyła się o ok. 50% kosztem wzrostu ich powierzchni o ok. 60%. Dodatkowo widoczna jest pewną dyspersja mikroagregatów, wzrost ilości pojedynczych krystalitów i „ujednoczenie” mikrostruktury, a także ogólny wzrost wymiarów mikroporów.

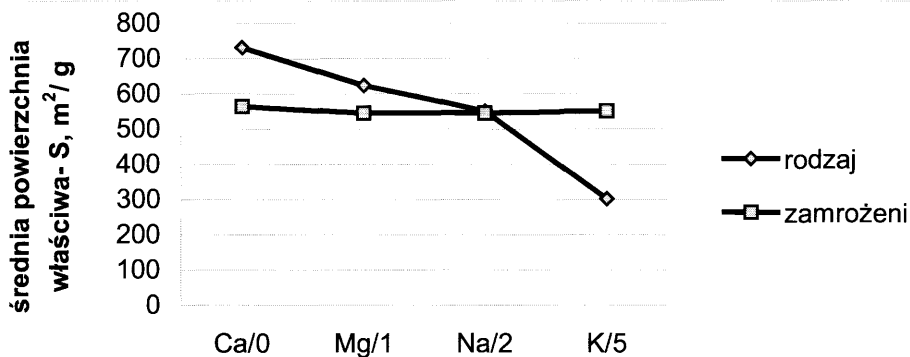
Bentonit Na⁺

Przed zamrożeniem całkowita powierzchnia porów wyniosła $6,59 \mu\text{m}^2$. Wyodrębniono 64 ultrapory o średniej powierzchni $0,01 \mu\text{m}^2$ oraz 12 mikroporów o średniej powierzchni $0,47 \mu\text{m}^2$.

Po zamrożeniu powierzchnia całkowita porów wzrosła jedynie o 10 %. Zwiększyła się liczba ultraporów o ok. 300 % przy niezmięnionej średniej ich powierzchni. Nastąpił wzrost liczby mikroporów o ok. 90 % przy jednoczesnym spadku średniej powierzchni o ponad 50 %. Charakterystycznym efektem zamrożenia jest ponad dwukrotne zmniejszenie rozmiarów pakietów. Zmienił się również typ kontaktów; obok dotychczasowych kontaktów płaszczyzna-płaszczyzna doszło do wytworzenia znaczącej ilości kontaktów typu płaszczyzna-krawędź. Przestrzeń porowa uległa wzbogaceniu o pory izometryczne o średnicach 1 - $2,5 \mu\text{m}$, oraz anizometryczne o wymiarach $5 \times 10 \mu\text{m}$.

Na podstawie uzyskanych wyników z analiz mikrostruktur przeprowadzono analizę statystyczną. Do oceny wpływu rodzaju minerału zawartego w bentonicie oraz sposobu zamrażania próbek (0-próbka niezamrażana, 1-jednokrotnie zamrażana) na średnią powierzchnię właściwą bentonitu wykorzystano dwuczynnikową analizę wariancji. Rolę badanej cechy pełniła powierzchnia właściwa - S. Zmiennymi grupującymi były czynniki: rodzaj bentonitu, przyjmujący 4 wartości: Ca, Mg, Na, K; oraz ilość zamrożeń: 0-niezamrożony, 1,2,5. W pierwszym etapie dokonana została weryfikacja hipotezy zerowej o równości średnich wartości cechy S w grupach wyznaczonych na podstawie obu rozważanych czynników, tzn. rodzaju bentonitu oraz ilości zamrożeń. Do weryfikacji tej hipotezy wykorzystywana jest statystyka F, czyli iloraz rozproszenia średnich w grupach wyznaczonych na podstawie jednocześnie dwóch czynników i miary rozproszenia wyników wokół ich średnich grupowych w obrębie poszczególnych grup. Otrzymana w teście wartość dla statystyki F, mniejsza od 0,0001, jest niższa od poziomu istotności 0,05. Hipotezę zerową należy odrzucić. Oznacza to, że istnieją co najmniej dwie takie grupy, że średnie wartości cechy S różnią się w nich istotnie. W kolejnym etapie dokonana została weryfikacja hipotez o równości średnich wartości cechy S w grupach wyróżnionych na podstawie jednego z czynników (rodzaj lub zamrożenie). Przeprowadzone zostało również badanie istotności efektu interakcji między czynnikami, który odpowiada za różnice między obserwowanymi średnimi a tymi jakie można przewidzieć jedynie na podstawie efektów głównych. Jeśli charakter zależności między poziomami jednego czynnika a zmienna zależną jest zbliżony dla poszczególnych wartości drugiego czynnika, to nie ma istotnego efektu interakcji. Można to ocenić na podstawie wykresu średnich wartości cechy s w rozważanych grupach. Jeśli efekt nie występuje, to różnice średnich wartości cechy S dla różnych grup są

identyczne w przypadku obu rozważanych zamrożeń/rodzajów. Na wykresie pojawiają się wtedy równoległe odcinki. Wyraźne odstępstwo od równoległości pozwala nam przypuszczać, że występuje istotny efekt interakcji (Rys.1).



Rys. 1. Efekt interakcji czynników wpływających na powierzchnię właściwą bentonitu. 0- niezamrażany 1-jednokrotnie zamrażany 2- dwukrotnie zamrażany 5-pięciokrotnie zamrażany

Fig. 1. The effect of interaction of factors affecting the surface area of bentonite. 0- not-frozen 1- once frozen 2-double frozen 5-five frozen

Zasadność tą potwierdzają również otrzymane wartości poziomu istotności ($p < 0,001$) dla efektu rodzaj bentonitu. W przypadku tego czynnika posłużono się więc procedurą porównań wielokrotnych. Określają one równość średnich dla każdej pary grup określonych na podstawie rozważanego czynnika. W odróżnieniu od testu T-Studenta kontrolowane jest ryzyko popełnienia błędu przy ocenie istotności różnic między wszystkimi porównywanymi parami grup. Porównania na poziomie $p = 0,05$ przy rozpatrywanych grupach (rodzaje bentonitu) okazały się istotne. Średnie wartości cechy S w powyższych bentonitach różniły się. Grupowanie Duncana potwierdziło tę tezę. Ujawniło 4 grupy: A, B, C, D, którym przypisano poszczególne rodzaje bentonitu. Analiza wykazała, że największą powierzchnię właściwą mają bentonity Ca^{2+} i Mg^{2+} , najmniejszą zaś bentonity K^+ . Potwierdzeniem może być zjawisko o którym pisze Grabowska-Olszewska [1990a]: Kationy o słabym polu elektrycznym np. Na^+ , K^+ wytwarzają pojedynczą warstwę cząstek wody, przy wyższych wilgotnościach mogą wytwarzać podwójną. Kationy o silniejszym polu np. Ca^{2+} i Mg^{2+} mają tendencję do tworzenia z wodą kompleksu podwójno warstwowego. Powoduje to zmiany w odległościach międzypłaszczyznowych montmorillonitów. Nasuwa się tu jednak istotne znaczenie wilgotności całkowitej na zachowanie układu poddanego cyklicznemu zamrażaniu. Autorzy nie dotarli do pracy, w której wilgotność byłaby parametrem uwzględnionym

w planie badawczym. Drugim czynnikiem ujętym w przeprowadzonej analizie statystycznej było- zamrożenie. Średnie wartości cechy S w grupach wyznaczonych przez kolejne poziomy tego czynnika nie różniły się istotnie. Znalazło to także odzwierciedlenie w przedziałach ufności dla kolejnych różnic wartości średnich cechy S. Każdy z przedziałów obejmuje 0, co oznacza, iż nie można wykluczyć równości odpowiednich wartości średnich. Grupowanie Duncana ujawniło takie same grupy A. Reasumując trudno jest jednoznacznie określić wpływ cyklicznego zamrażania na parametry mikrostruktury. Kumor [1989] obserwował np. spadek powierzchni właściwej w bentonicie MAD w ciągu ok. 10 pierwszych cykli i wzrost w trakcie następnych 10 cykli zamrażanie-odmrażanie. Również Yang et al. [1985] zwracali uwagę na wielorakość i niejednoznaczność procesów towarzyszących cyklicznemu zamrażaniu.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji mikrostruktur oraz wykonanej analizy statystycznej można wyciągnąć następujące wnioski dotyczące modyfikacji mikrostruktur testowanych gruntów:

1. Cykliczne zamrażanie w istotnym stopniu modyfikuje wartości takich parametrów mikrostruktury, jak powierzchnia właściwa i parametry dystrybucji porów.

2. Przemiany mikrostruktury związane z zamrażaniem pozostają w ścisłym związku z rodzajem kationu wymiennego.

2. Wyniki analizy wariancji wskazują, że wpływ zamrażania na wartość powierzchni właściwej wydaje się czynnikiem mniej istotnym od rodzaju kationu wymiennego.

Literatura

1. BERGAYA F., LAGALY G. : *Surface modification of clay minerals*. Applied Clay Science, Nr 19 , 1–30, 2001
2. BUDZIOSZ B.: *Ciepło zwilżania gruntów spoistych*. Biul. Geol. UW, Nr 18, 1975
3. CHOMA-MORYL K. : *Ocena wpływu ujemnych Temperatur na plastyczność i pęcznienie wybranych gruntów spoistych*. Geologos, Nr 11, 2007
4. GLINICKI S.P.: *Geotechnika budowlana cz.1*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej , 11-21, 1990

5. GRABOWSKA-OLSZEWSKA B.: *Wpływ własności sorpcyjnych wybranych typów gruntów spoistych na ich hydrofilność*. Biul. Geol. UW, Nr 10, 1968
6. GRABOWSKA-OLSZEWSKA B.: *Elektronowy mikroskop analizujący (EMA) w inżyniersko-geologicznych badaniach gruntów spoistych*. Prz. Geol, Nr 8-9, s. 386-389, 1971
7. GRABOWSKA-OLSZEWSKA B.: *Mikrostruktury skał górnego czerwonego spagowca rejonu Bogdaj- Uciechów(monoklina przedsudecka) badane za pomocą elektronowego mikroskopu skanningowego(EMS)*. Biul. Geol. UW, t. 17,1974
8. GRABOWSKA-OLSZEWSKA B.: *SEM Analysis of Microstructures of Loess Deposits*. Bull. Intern. Assoc. Eng. Geol., Nr 11, 45-48, 1975
9. GRABOWSKA-OLSZEWSKA B.: *Osiadanie zapadowe lessów w świetle badań mikrostrukturalnych*. Prz. Geol., Nr 3, 162-165, 1983
10. GRABOWSKA-OLSZEWSKA B.: a. *Mikrostruktury gruntów spoistych*, W: *Metody badań gruntów spoistych*, Grabowska-Olszewska(red.). Wydawnictwa Geologiczne- Warszawa, 7-21, 1990
11. GRABOWSKA-OLSZEWSKA B.: b. *Badanie mikrostruktur i przestrzeni porowej z zastosowaniem elektronowego mikroskopu skaningowego*, W: *Metody badań gruntów spoistych*, Grabowska-Olszewska(red.). Wydawnictwa Geologiczne -Warszawa, 357-365, 1990
12. HEFLIK W. : *Petrography of volcanic glass in bentonitic clays from Ciecierze near Chmielnik*. Kwart. Geol., Nr 3, 778-789, 1959
13. KŁAPYTA Z. : *Bentonity i ility montmorillonitowe Polski*. Prace mineralogiczne, Nr 43, Polska Akademia Nauk- Kraków, 1975
14. KOZŁOWSKI T.: *Skład fazowy wody w gruntach spoistych poniżej 0°C* . Monografie Studia Rozprawy 6, Wyd. Polit. Świętokrzyskiej, 1997
15. KULESZA-WIEWIÓRA K. : *Budowa i własności minerałów ilastych*, W: *Metody badań gruntów spoistych*, Grabowska-Olszewska(red.). Wydawnictwa Geologiczne -Warszawa, 7-21, 1990
16. KUMOR M. K.: *Zmiana mikrostruktury ilów monomineralnych i iltu plioceńskiego pod wpływem cyklicznego przemarzania i odmrażania*. ATR w Bydgoszczy, Rozprawy 34, 1989
17. MONTES G., DUPLAY J., MARTINEZ L., MENDOZA C. : *Swelling-shrinkage kinetics of MX80 bentonite*. Applied Clay Science, Nr 22, 279-293, 2003
18. STĘPKOWSKA E.T. : *Test sorpcyjny i możliwości jego stosowania w różnych badaniach*. Archiwum Hydrotechniki, t. XXIV, z. 3, 411-420.
19. YANG Tao., XIAO-DONG Wen., JUNFEN Li., LIMING Yang.: *Theoretical and experimental investigations on the structures of purified clay and acid-activated clay*. Applied Surface Science, Nr 252, 6154-6161, 2006

20. YONG R.N. et al.: *Alternation of soil behavior after cyclic freezing and thawing*. Proc. 4th Int. Symp. Ground freezing, Sapporo, Vol. 1, A.A. Balkema, Rotterdam, 1985



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓŁNOŚCI



Politechnika
Świętokrzyska

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Współautorka artykułu, Edyta Grobelska, pobiera stypendium współfinansowane przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego projekt pt. "Program Rozwojowy Potencjału Dydaktycznego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach-kształcenie na miarę sukcesu" Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Umowa nr UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-00.

EFFECT OF CYCLIC FREEZING ON MICROSTRUCTURE PARAMETERS OF MONOIONIC BENTONITES

Summary

In this study the effects of cyclic freezing on microstructure of monomineral forms of bentonite were investigated. Samples of the non-frozen soil and the soil frozen were tested using scanning electron microscope SEM. The analysis of the photographs was conducted using Photo Shop CS4 software. Results obtained show that the microstructure of the frozen soil undergoes significant modifications. The analysis revealed increase in total area of pores. On the basis of statistical analysis it can be assumed that the specific surface area of bentonite depended on the type of exchangeable cation (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+).

Key words: bentonite, freeze-thaw, microstructure