

Przydatność surowców ilastych zawierających smektyty do zastosowań hydroizolacyjnych

Wojciech Panna¹, Jarosław Cybroń²

Suitability of clay raw materials containing smectites for waterproofing applications. *Prz. Geol.*, 74: 117–123; doi: 10.7306/2026.10

Abstract. The paper presents the results of research on the suitability of clay raw materials from southeastern Poland for the construction of hazardous waste landfills and hybrid waterproofing membranes. The smectite content in the raw clay materials, as well as the resulting swelling index and swelling pressure were used as criteria. Eight clay raw material samples were collected for testing: Krakowiec clays (3 samples), clay-silica raw material (3 samples), and Krosno shale (1 sample). The study demonstrated a close relationship between smectite content and the swelling susceptibility of the samples. It was found that the chemical modification of the raw materials can significantly modify the swelling parameters. The effectiveness of these modifications depends on the mineral composition of the samples. In particular, acid activation depends on the calcium carbonate content in the raw materials. These modifications make it possible to increase the swelling parameters. Sodium activation results in an increase in the swelling index, while acid activation increases the swelling pressure.

Keywords: smectite swelling, waterproofing, clay raw materials, geomembranes

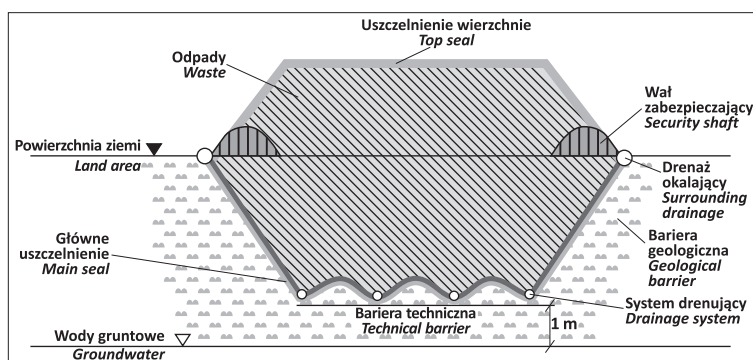
Stosowanie bentonitów jako materiałów inżynierskich zostało zapoczątkowane w II połowie XX w. w USA jako dodatek uszczelniający w konstrukcjach tam rzecznych oraz budowli wodnych. Na początku lat 80. ub.w. w Niemczech surowce ilaste zaczęto wykorzystywać do uszczelniania składowisk niebezpiecznych odpadów, w których pełnią rolę sztucznej bariery ochronnej obniżającej dyfuzję niebezpiecznych cieczy przez warstwę zabezpieczającą. Kilkanaście lat temu wprowadzono z kolei cienkie, geosyntetyczne membrany bentonitowe, minimalizując zużycie najwyższej jakości surowców zasobnych w smektyty (minerał główny bentonitów; Koch, 2002). Oprócz wymienionej wcześniej funkcji obniżenia przenikalności różnych substancji przez barierę ochronną należy również zwrócić uwagę na sorpcję szkodliwych substancji na podłożu ilastym (Ayari i in., 2005).

Celem niniejszej pracy jest określenie wpływu zawartości głównego minerału (smektytu) na parametry użytkowe surowców ilastych występujących powszechnie w południowo-wschodniej Polsce, które mogą być stosowane jako materiały hydroizolacyjne (zarówno w barierach ochronnych, jak i hybrydowych membranach hydroizolacyjnych). Ze względu na możliwość poprawy właściwości surowców ilastych zastosowano proste modyfikacje chemiczne i ukazano ich wpływ na parametry pęcznienia. W związku z tym w pracy zastosowano takie metody badawcze jak: wskaźnik pęcznienia oraz ciśnienie pęcznienia, które zostało wyznaczone autorską metodą.

BARIERY OCHRONNE W SKŁADOWISKACH NIEBEZPIECZNYCH ODPADÓW

Najważniejszymi funkcjami barier izolacyjnych jest zagwarantowanie ochrony przed przedostawaniem się wycieków niebezpiecznych sub-

stancji do środowiska naturalnego i zahamowanie procesów migracji tych składników (w stanie pierwotnym lub zmienionym) w procesach dyfuzji. W wielu przypadkach, zależnie od rodzaju odpadów przechowywanych na danym składowisku, warstwa izolująca może być w pewnym stopniu przepuszczalna, np. dla oddzielenia wody od substancji stałych. W zależności od pełnionych funkcji system hermetyzacji odpadów różni się zastosowanymi materiałami i najogólniej można go pokazać za pomocą schematu przedstawionego na rycinie 1. Minerale ilaste ze względu na ich drobne uziarnienie i złożoną, porowatą strukturę wykazują niską przepuszczalność cieczy i gazów. Wysokie rozwinięcie ich powierzchni, która wykazuje pewną aktywność, pozwala na silne oddziaływania fizyczne i chemiczne z cieczami. Molekuły cieczy są poddawane elektrostatycznemu odpychaniu, sorpcji lub oddziaływaniom z kationami wymiennymi. Te oddziaływania są odpowiedzialne również za retencję takich składników odcieków jak metale ciężkie, w barierach ochronnych wykonanych z surowców smektytowych (Sánchez-Jiménez i in., 2012).



Ryc. 1. Wielowarstwowy system przeznaczony do hermetyzacji zanieczyszczeń (Czurda, 2006)

Fig. 1. Multi-layer system designed for encapsulation of contaminants (Czurda, 2006)

¹ Katedra Technologii i Zarządzania Produkcją, Akademia Tarnowska, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów; w_panna@atar.edu.pl; ORCID ID: 0000-0002-6591-284X

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; jcyboron@agh.edu.pl; ORCID ID: 0009-0004-0989-6226

W użyciu surowców ilastych, zeolitów i innych drobnoziarnistych materiałów przeznaczonych do uszczelnień najważniejsze są dwa zagadnienia: retencja szkodliwego składnika (np. cieczy) ze względu na niską jego przewodność przez materiał i zatrzymywanie na nim szkodliwych składników spowodowane m.in. adsorpcją, strącaniem i reakcjami redoks.

Materiał przeznaczony na przesłony musi spełniać wiele wymagań, z których podstawowym jest niska przepuszczalność roztworów wodnych zawierających różnego rodzaju szkodliwe substancje. W większości wartość tę określa się jako niższą od 10^{-9} m/s (Majer, 2003). W Polsce przykładem surowca powszechnie wykorzystywanego do tego typu rozwiązań jest il beidellitowy – o zawartości tego minerału z grupy smektytu w ilości ok. 70% – występujący jako kopalina towarzysząca w KWB *Belchatów*. Il z *Belchatowa* cechuje się dominacją minerałów smektytowych (głównie beidellitu), co nadaje mu wysoką zdolność pęcznienia i dobrą plastyczność. Wyróżnia się również dużą powierzchnią właściwą i wysoką pojemnością sorpcyjną, dzięki czemu skutecznie wiąże jony metali ciężkich i zanieczyszczeń organicznych (Ratajczak i in., 2017). Został on wykorzystany m.in. do budowy przesłon mineralnych na składowiskach odpadów komunalnych i popiołów pochodzących z Elektrowni *Belchatów*, niebezpiecznych odpadów w Zakładach Chemicznych *Tarnowskie Góry* i odpadów przemysłowych z Huty Cynku *Miasteczko Śląskie* S.A. (Ratajczak i in., 2005).

Surowce ilaste wykorzystuje się także w spoiwach iłowo-cementowych, które znajdują zastosowanie w budowie i konserwacji urządzeń hydrotechnicznych. Spoiwa te charakteryzują się dużą możliwością regulacji takich właściwości jak: parametry reologiczne, wytrzymałość i współczynnik filtracji stwardniałych spoiw. Cechy te pozwalają na rozszerzenie zakresu ich stosowania (Wójcik i in., 2009).

HYBRYDOWE MEMBRANY HYDROIZOLACYJNE

Na współczesnym rynku materiałów budowlanych można wyróżnić grupę produktów, w których podstawowymi środkami uszczelniającymi są surowce ilaste. Wykorzystuje się tu głównie bentonity, które są głównym komponentem tzw. hybrydowych membran hydroizolacyjnych. Są to kompozyty warstwowe, w których jedną warstwę stanowi bentonit, umieszczony pomiędzy okładzinami innego materiału lub w jego szkielecie (Szarugiewicz, 2007). Jest to rozwinięta grupa produktów z uwagi na możliwość zastosowania różnych rozwiązań technologicznych, jeśli chodzi o elastyczność materiału okładziny względem szkieletu, w którym znajduje się sypki bentonit, a także rodzaj używanych materiałów na okładziny.

Materiałowi wypełniającemu, tj. bentonitowi stawia się odpowiednie wymagania technologiczne, mające na celu zapewnienie odpowiedniej izolacji przeciwwodnej budowli. Wymaganymi właściwościami mieszanki wypełniającej są np. – wg aprobaty technicznej AT-15-6590/2004 – takie parametry jak: wilgotność, edometryczny wskaźnik pęcznienia oraz ciśnienie pęcznienia (tab. 1). Dotyczą one zastosowania bentonitów w panelach, matach, taśmach bentonitowych oraz w innych produktach. Ponadto producenci hybrydowych materiałów hydroizolacyjnych deklarują spełnienie innych wymagań surowcowych, takich jak: zawartość smektytu i haloizytu, wskaźnik swobodnego pęcznienia oraz oddawanie fazy ciekłej.

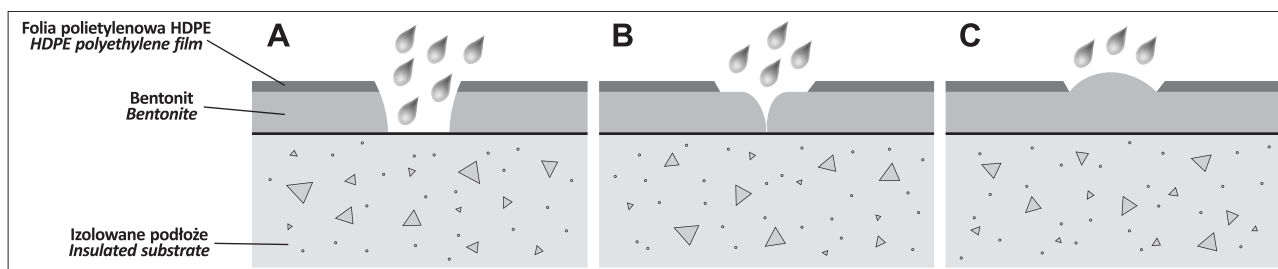
Hybrydowe membrany hydroizolacyjne są uszczelnieniami typu aktywnego. Oznacza to, że mimo przzerwania ciągłości hydroizolacji – w porównaniu z najczęściej stosowanymi uszczelnieniami z folii kubełkowej – nadal zachowuje ona swoje właściwości, dzięki wypełnieniu jej pęczniącym surowcem ilastym. Przykład działania takiej hydroizolacji przedstawiono na rycinie 2.

W barierach izolacyjnych wykorzystuje się zdolność smektytu do przyjmowania w przestrzeni międzypakietowej cząstek związków polarnych, w tym wody (Murray, 2007). W wyniku zapełnienia tych przestrzeni następuje zwiększenie odległości między pakietami i – w konsekwencji – wypełnienie przestrzeni międzyziarnowych cieczą oraz uszczelnienie układu (Szarugiewicz, 2007). W skali makroskopowej zjawisko to uwidacznia się jako pęcznienie, które stanowi wzrost objętości materiału na skutek kontaktu z wodą. Zjawisko sorpcji wody przez minerał z jednej strony powoduje rozwarstwianie się pakietów, wynikiem czego jest wydłużenie drogi dyfuzji (ryc. 3), z drugiej zaś wywołuje zmniejszenie gradientu stężeń cząsteczek wody między warstwą napęczniałego smektytu a otoczeniem ze strony dopływu wody.

Zjawisko przyjmowania wody do przestrzeni międzypakietowych smektytów jest wywołane przez wiele czynników, które można podzielić na dwie główne kategorie: fizykochemiczne i mechaniczne. Pierwsza z nich wywodzi się ze struktury minerałów ilastych. Dzięki obecności nieskompensowanych ładunków pakietów do przestrzeni międzypakietowych wchodzi kationy wymienne. Drobiny wody hydratujące te kationy rozpychają poszczególne pakiety na różne odległości. Woda jest absorbowana w postaci warstw monomolekularnych między pakietami. Pochłanianie wody następuje skokowo i jest zależne od rodzaju kationów międzypakietowych. Oprócz tego w bezpośrednim sąsiedztwie cząstek ilastych stężenie kationów jest dużo większe niż w wodzie. Powstająca różnica koncentracji kationów przyczynia się do powstania ciśnienia osmotycznego. W wyniku tego następuje przepływ wody z miejsc o niższym stężeniu ku miejscom o wyższym stężeniu kationów po-

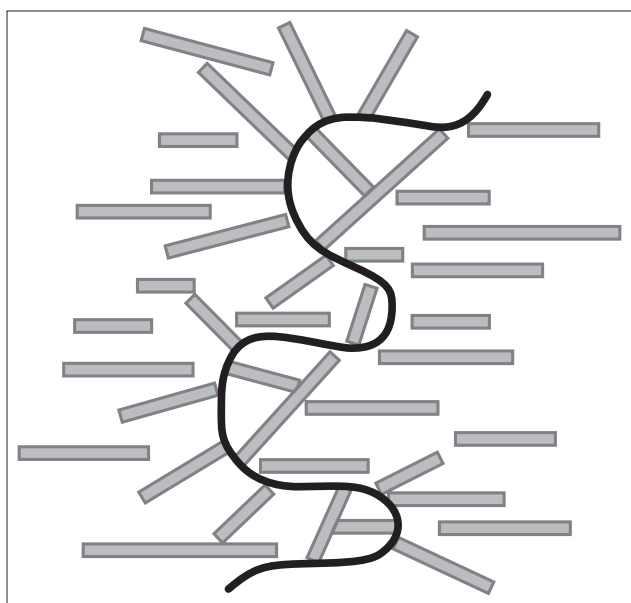
Tab. 1. Wymagane właściwości mieszanek wypełniających hybrydowe materiały hydroizolacyjne wg AT-15-6590/2004
Table 1. Required properties of mixtures filling hybrid waterproofing materials according to AT-15-6590/2004

Właściwości <i>Properties</i>	Wymagania <i>Requirements</i>	Badanie wg: <i>Test acc. to:</i>
Wilgotność [%] <i>Humidity</i>	≤15	PN-88/B-04481
Wilgotność po 24 h swobodnego pęcznienia [%] <i>Moisture content after 24 hours of free swelling</i>	≥500	ZUAT-15/IV.10
Edometryczny wskaźnik pęcznienia [%] <i>Oedometric swelling index</i>	≥150	PN-88/B-04481
Ciśnienie pęcznienia [kPa] <i>Swelling pressure</i>	≥200	PN-88/B-04481



Ryc. 2. Etapy procesu samodoszczelniania membrany hybrydowej: **A** – nieszczelność – woda przecieka przez izolację; **B** – pęcznienie – w obecności wody bentonit zwiększa swoją objętość; **C** – uszczelnienie – spęczniały bentonit szczelnie zamyka przeciek (Sawicki, Janiszewski, 2005)

Fig. 2. Stages of the self-sealing process of a hybrid membrane: **A** – leakage – water leaks through the insulation; **B** – swelling – in the presence of water, bentonite increases its volume; **C** – sealing – swollen bentonite tightly closes the leak (Sawicki, Janiszewski, 2005)



Ryc. 3. Wydłużenie drogi dyfuzji cieczy i gazów w wyniku omijania płytek montmorillonitu

Fig. 3. Extension of the diffusion path of liquids and gases as a result of bypassing the montmorillonite plates

chodzących z przestrzeni międzypakietowych smektytów, aż do ustalenia się warunków równowagowych. Czynniki mechaniczne procesu pęcznienia to przede wszystkim jego czas, wpływ kształtu próbki, zmiany objętości, temperatura, ciśnienie powierzchniowe i in. (Kulesza-Wiewióra, 1982).

MATERIAŁ DO BADAŃ I METODY BADAWCZE

Do badań przeznaczono reprezentatywne próbki surowców ilastych pochodzących z południowo-wschodniej Polski, takich jak:

- ily krakowieckie, które zostały pobrane z czynnych kopalń w Woli Rzędzińskiej (próbka 1187) i Łukowej (1189) lub stanowiły materiał archiwalny z kopalni w Harasiukach (próbka 835);
- surowiec smektytowo-krzemionkowy z Dylągówki (Pogórze Dynowskie) pobrany z trzech głębokości otworów próbnych (próbki: 1190A – ceglasczerwona, 0,2–1,7 m; 1190B – szaroniebieska, 4–8 m; 1190C – oliwkowa, 8–10 m);
- łupek krośnieński z Wysoczan (próbka 1205) pochodzący z przeławicenia łupkowego towarzyszącego pokładowi piaskowca.

Dokładna charakterystyka próbek została przedstawiona w pracach Panny i in. (2014a, b, 2015a, b). Z uwagi na najwyższy wpływ na parametry użytkowe materiałów stosowanych jako hydroizolacje uziarnienia próbek, składu mineralnego, a przede wszystkim zawartości smektytu parametry te zestawiono w tabeli 2.

W celu poprawy wybranych parametrów pęcznienia, z punktu widzenia hybrydowych materiałów hydroizolacyjnych, dokonano ich modyfikacji. Proces modyfikacji wzorowano na przemysłowej przeróbce surowców smektytowych. Przed przystąpieniem do badań próbki wysuszono i rozdrobnilo w laboratoryjnym młynie kulowym (na sucho). Następnie próbki zostały poddane modyfikacjom: sodowej i kwasowej. Modyfikacja sodowa polegała na dodaniu węglanu sodu (Na_2CO_3) w ilości 5% wag., aktywacji fizycznej nawilżonej masy przy użyciu mieszadła mechanicznego oraz 30-dniowej homogenizacji. Następnie próbki wysuszono w temperaturze 120°C przez 24 h. Próbki aktywowane dodatkiem Na_2CO_3 oznaczono symbolami XXAs (gdzie XX to nr próbki). Aktywacja kwasowa polegała zaś na dodaniu do 100 g próbek 100 ml 10-procentowego wodnego roztworu H_2SO_4 , 30-minutowej homogenizacji przy użyciu mieszadła mechanicznego, 24-godzinny przetrzymaniu w komorze w temperaturze 80°C i wilgotności względnej $H_r = 90\%$, a następnie wysuszeniu w temperaturze 120°C przez 24 h. Tak otrzymane próbki opisano symbolami XXAk (gdzie XX to nr próbki). Numery próbek odpowiadające poszczególnym złożom, z których zostały one pobrane, oraz przeprowadzonym wariantom modyfikacji zestawiono w tabeli 3.

Metodyka badań objęła oznaczenie wskaźnika pęcznienia W_p i ciśnienia pęcznienia S_p .

Wskaźnik pęcznienia W_p (wg PN-85/H-11003) określa ilość wody, jaka może zostać zasorbowana przez minerały ilaste w przestrzeniach międzypakietowych. Pomiar polega na odważeniu 2 g zmielonego surowca ilastego i wprowadzeniu go porcjami do cylindra, w którym znajduje się 100 cm^3 wody destylowanej. Po upływie dwóch godzin odczytuje się ilość wytrąconego osadu na dnie cylindra. Wskaźnik pęcznienia oblicza się wg wzoru:

$$W_p = \frac{V}{100 - W} \cdot 100$$

gdzie:

W_p – wskaźnik pęcznienia [cm^3],
 W – zawartość wody w surowcu [cm^3],
 V – objętość wytrąconego osadu [cm^3].

Tab. 2. Wybrane parametry próbek poddanych badaniom (Panna i in., 2025)
Table 2. Selected parameters of investigated clay samples (Panna et al., 2025)

Parametr Parameter		Złoże / Deposit						
		Harasiuki	Wola Rzędzińska	Łukowa	Dylągówka			Wysoczany
		1	2	3	4A	4B	4C	5
Udział ziaren* [%] Grain percentage	>1 µm	29	31	61	53	43	66	19
	<0,5 µm	11	21	30	37	32	59	1
	<0,2 µm	1	11	26	24	24	41	1
Mediana [µm] Median		2,5	2,9	0,6	0,9	1,6	0,2	6,9
Rozwinięcie powierzchni** [m ² /g] Specific surface area		18	18	25	48	51	66	13
Zawartość smektytu*** [%] Smectite content		21	23	24	27	30	49	12
Występowanie innych minerałów (poza smektytem)**** Occurrence of other minerals (excluding smectite)		illit, kwarc, chloryt, kalcyt, albit illite, quartz, chlorite, calcite, albite			opal-CT, zeolit, kwarc, illit opal-CT, zeolite, quartz, illite	opal-CT, illit, kwarc opal-CT, illite, quartz	opal-CT, kaolinit, kwarc, kalcyt opal-CT, kaolinite, quartz, calcite	illit, chloryt, kwarc, kalcyt, albit illite, chlorite, quartz, calcite, albite

*Wyznaczono metodą sedymentacyjną / Determined by the sedimentation method.

**Wyznaczono metodą BET / Determined by the BET method.

***Wyznaczono metodą spektrofotometryczną, sorpcji TETA Cu(II) / Determined by the spectrophotometric method, TETA Cu(II) sorption.

**** Zidentyfikowano metodą rentgenograficzną (XRD) / Identified by the X-ray diffraction method (XRD).

Tab. 3. Oznaczenie próbek poddanych badaniom w stanie naturalnym i zmodyfikowanym
Table 3. Designation of samples tested in their natural and modified state

Nazwa surowca i lokalizacja złoża Name of the raw material and location of the deposit	Stan naturalny Basic state	Aktywacja sodowa Sodium activation	Aktywacja kwasowa Acid activation
Iły krakowieckie / Krakowiec clays			
Harasiuki	835	835as	835ak
Wola Rzędzińska	1187	1187as	1187ak
Łukowa	1189	1189as	1189ak
Surowiec ilasto-krzemionkowy / Clay-silica raw material			
Dylągówka-Zapady			
Górna część złoża Upper part of the deposit	1190A	1190Aas	1190Aak
Środkowa część złoża Central part of the deposit	1190B	1190Bas	1190Bak
Dolna część złoża Lower part of the deposit	1190C	1190Cas	1190Cak
Łupek z warstw krośnieńskich / Slate from the Krosno Beds			
Wysoczany I	1205	1205as	1205ak

Ciśnienie pęcznienia S_p stanowi siłę przypadającą na jednostkę powierzchni naczynia, w którym znajduje się surowiec ilasty wykazujący zdolność do zwiększania objętości na skutek sorpcji wody. Jak do tej pory wymagania stawiane wypełniaczom bentonitowym materiałów hydroizolacyjnych powinny spełniać kryteria normy PN-88/B-04481, w której wielkość ciśnienia pęcznienia jest wyznaczana w edometrze. Pomiar w tym urządzeniu daje przybliżone wyniki, z uwagi na jedynie jakościowe obserwacje pęcznienia próbki obciążanej stalowymi ciężarkami. W związku z tym opracowano metodę wyznaczania tego parametru, która została zaprezentowana w pracy Panny i in. (2015c). Bazuje ona na modyfikacji metody zaproponowanej przez Komine (2003, 2004) i wprowadzeniu pomiaru siły nacisku przez maszynę wytrzymałościową. Sama idea zaproponowanej metody sprowadzała się do skonstru-

owania odpowiedniej matrycy ze stali nierdzewnej (ryc. 4), co umożliwiło przeprowadzenie pomiaru bez konieczności stosowania specjalistycznej aparatury. Oprócz tego, dzięki zautomatyzowaniu procesu pomiarowego oraz komputerowej rejestracji wyników, możliwa jest rejestracja ciśnienia wywieranego na stempel matrycy w czasie.

Modyfikacji uległ również sposób przygotowania próbek. Do badań przeznaczono po 15 g uzyskanych wcześniej proszków smektytowych, które następnie sprasowano jednoosiowo pod ciśnieniem 10 MPa w matrycy o średnicy 60 mm. Otrzymane w ten sposób pastylki o gęstości pozornej 1,60–1,65 g/cm³ umieszczono w matrycy przedstawionej na rycinie 4. Pomiar polegał na doprowadzeniu wody destylowanej do matrycy znajdującej się pomiędzy stemplami prasy wytrzymałościowej, co spowodowało zapoczątkowanie pęcznienia próbki umieszczonej pomiędzy stalowo-

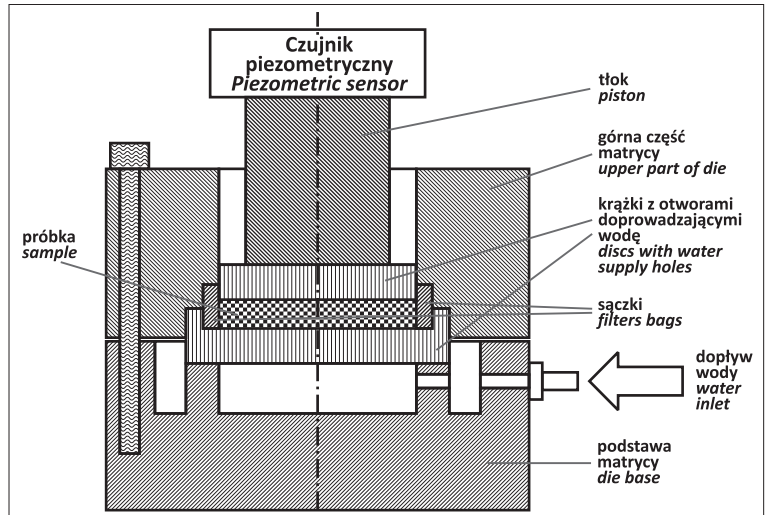
wymi krążkami z otworami umożliwiającymi stały dopływ wody, oraz analizie siły nacisku na czujnik piezometryczny prasy wytrzymałościowej. Oprogramowanie prasy pozwala na rejestrację nacisku próbki na czujnik w funkcji czasu, dzięki czemu możliwe jest określenie maksymalnej siły nacisku, która jest przeliczana na ciśnienie pęcznienia próbki.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Wskaźnik pęcznienia określa zdolność do samodoszczelnienia układu pod wpływem naporu wody. Największą wartość tego parametru ($14,2 \text{ cm}^3$) wykazuje kopalina ilasto-krzemionkowa z dolnej części złoża Dylągówka po aktywacji sodowej (próbka 1190Cas; ryc. 5). Oznacza to, że w środowisku wodnym zmienia ona objętość blisko 15-krotnie. Wyniki badań wskaźnika pęcznienia pokazują, że parametr ten zależy przede wszystkim od udziału w surowcach smektytu i rodzaju kationów wymiennych w jego strukturze. Podstawienie kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} (występujących w próbkach naturalnych) przez Na^+ (po aktywacji sodowej) powoduje zmniejszenie oddziaływań pakietów smektytu i zarazem skłonności jego ziaren do agregacji. W związku z tym następuje rozproszenie pakietów na stosunkowo duże odległości i uformowanie trwałej struktury żelu, w której pakiety wykazują strukturę typu „domek z kart” (Panna i in., 2022).

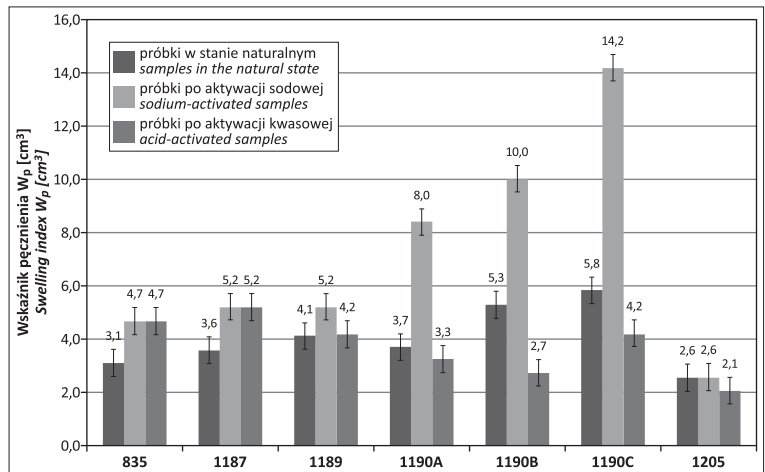
Dla próbek w stanie naturalnym wyniki badań wskaźnika pęcznienia różnią się nieznacznie. Wartość tego parametru osiąga wartość ok. $3,5 \text{ cm}^3$ dla ilów krakowieckich, od $3,5$ do 6 cm^3 dla surowca z Dylągówki i ok. $2,5 \text{ cm}^3$ dla łupku krośnieńskiego z Wysoczan. Obserwuje się tendencję w próbkach po aktywacji sodowej do proporcjonalnego przyrostu wskaźnika pęcznienia wraz z zawartością smektytu. Tym samym wartość tego wskaźnika jest niezmienna dla łupku z Wysoczan, zwiększa się o ok. 30% dla ilów krakowieckich i od 200 do 300% dla próbek kopaliny z Dylągówki. Najwyższa, uzyskana w przeprowadzonych badaniach, wartość wskaźnika pęcznienia różni się jednak zdecydowanie od wysokojakościowych bentonitów i dla próbki 1190C wynosi prawie dwa razy mniej niż dla przykładowego surowca z Kopernicy (Słowacja) zawierającego ok. 70% smektytu (Panna i in., 2012).

Ponadto zaobserwowano dwojakie oddziaływanie aktywacji kwasowej na pęcznienie w środowisku wodnym. W przypadku ilów krakowieckich odnotowano niewielki przyrost wskaźnika pęcznienia (od $0,1$ do $1,6 \text{ cm}^3$), zaś w odniesieniu do surowca z Dylągówki stwierdzono jego zmniejszenie (od $0,4$ do $2,6 \text{ cm}^3$) w porównaniu z próbkami w stanie naturalnym. W przypadku ilów krakowieckich (próbki: 836, 1187 i 1189) wzrost ten może być spowodowany częściowym podstawieniem protonów w miejsce kationów wymiennych Ca^{2+} i Mg^{2+} . Oddziaływanie smektytu zawartego w próbkach tych surowców z kwasem siarkowym (VI) było zapewne zahamowane, gdyż jego większa część została spożytkowana na reakcję z kalcylem. Nie spowodowało to natomiast zniszczenia struktury smektytu. Sytuacja ta miała miejsce w przypadku próbek surowca



Ryc. 4. Schemat matrycy do pomiaru ciśnienia pęcznienia przy użyciu prasy wytrzymałościowej (Panna, 2015c)

Fig. 4. Schematic diagram of the die for measuring the swelling pressure using a strength press (Panna, 2015c)

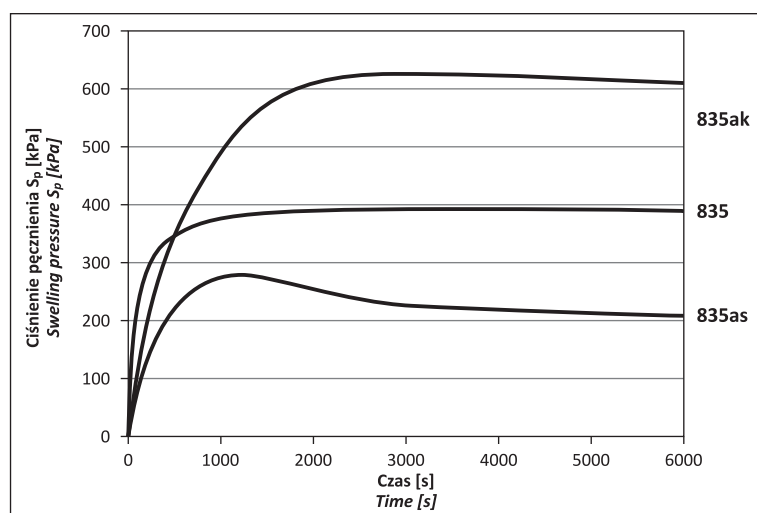


Ryc. 5. Wskaźnik pęcznienia badanych surowców ilastych w stanie naturalnym i po modyfikacji chemicznej

Fig. 5. Swelling index of the tested clay raw materials in their natural state and after chemical modification

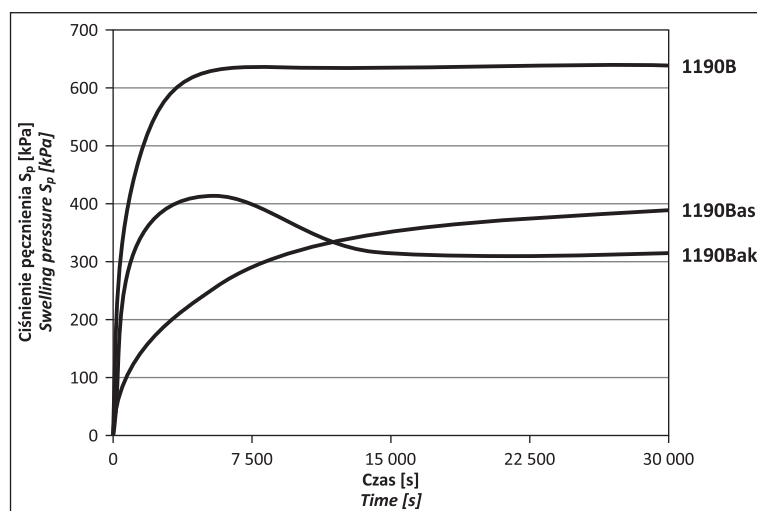
z Dylągówki (1190A, 1190B i 1190C), w którym nastąpiło obniżenie wypadkowego ujemnego ładunku pakietu na skutek wymywania m.in. jonów Mg^{2+} , Fe^{2+} i Al^{3+} z warstwy oktaedrycznej smektytu. Spowodowało to obniżenie wartości wskaźnika pęcznienia (Komdel, 2003).

Odmienne zależności w odniesieniu do poprawy wymaganego parametru na skutek aktywacji sodowej obserwuje się w przypadku pomiaru ciśnienia pęcznienia. Modyfikacja ta powoduje znaczne obniżenie tej wielkości. Spowodowane jest to przede wszystkim rozluźnieniem struktury smektytu na skutek wprowadzenia kationów Na^+ w przestrzenie międzypakietowe. Ułatwia to znacznie dyfuzję wody między pakietami i tym samym doprowadza do częściowego wyrównania stężeń tych kationów pomiędzy otaczającą próbkę wodą i uwodnionymi przestrzeniami wewnętrznymi w strukturze smektytu (Panna i in., 2015c). Tym samym część kationów przechodzi do roztworu, obniżając wartość ciśnienia pęcznienia obserwowanego w początkowym okresie przetrzymywania w wodzie. Widoczne to jest na wykresach ciśnienia pęcznienia wszystkich analizowanych próbek w funkcji czasu (ryc. 6, 7).



Ryc. 6. Zmiana ciśnienia pęcznienia próbek iłu krakowieckiego z Harasiuk: 835 – próbka w stanie naturalnym, 835as – próbka aktywowana 5-procentowym dodatkiem Na_2CO_3 i 835ak – próbka aktywowana 10-procentowym H_2SO_4

Fig. 6. Change in swelling pressure of Kraków clay samples from Harasiuk: 835 – sample in its natural state, 835as – sample activated with 5% Na_2CO_3 addition and 835ak – sample activated with 10% H_2SO_4



Ryc. 7. Zmiana ciśnienia pęcznienia próbek kopaliny ilasto-krzemionkowej pochodzącej ze środkowej części złoża Dylągówka: 1190B – próbka w stanie naturalnym, 1190Bas – próbka aktywowana 5-procentowym dodatkiem Na_2CO_3 i 1190Bak – próbka aktywowana 10-procentowym H_2SO_4

Fig. 7. Change in swelling pressure of clay-silica mineral samples from the central part of the Dylągówka deposit: 1190B – sample in its natural state, 1190Bas – sample activated with 5% Na_2CO_3 addition and 1190Bak – sample activated with 10% H_2SO_4

W przypadku iłów krakowieckich obserwuje się ponad 30-procentowy wzrost ciśnienia pęcznienia dla próbek aktywowanych kwasowo i prawie 50-procentowy spadek wielkości tego parametru dla próbek po modyfikacji sodowej. Przykładem tego jest ił z Harasiuk (ryc. 6). Silniejsze związanie protonów z pakietami (w porównaniu z kationami sodu) powoduje wzrost ciśnienia pęcznienia, w związku z tym wbudowanie się protonu między pakiety smektytu powoduje powstanie ciśnienia osmotycznego o znacznie większej wartości. Na uwagę zasługuje również czas wymagany do osiągnięcia stanu równowagi przez badany układ. W przypadku próbek iłów krakowieckich w stanie naturalnym i po aktywacji kwasowej wynosi on nie więcej niż 3000 s.

Inna sytuacja ma miejsce w przypadku kopaliny z Dylągówki, dla której wymagany czas stabilizacji w odniesieniu do próbek w stanie naturalnym dochodzi do 5000 s, zaś próbki aktywowane kwasowo wymagają nawet 30 000 s (tj. ponad 8 godz.) do osiągnięcia pełnej stabilizacji ciśnienia pęcznienia (ryc. 7). Najprawdopodobniej wynika to z pewnej niestabilności smektytu związanej z wymyciem z jego struktury kationów Mg^{2+} , Al^{3+} i Fe^{2+} i tym samym z usunięciem grup OH podczas aktywacji kwasowej (zbyt agresywnej). Wydłużony czas przebywania próbek w środowisku wodnym powoduje wbudowywanie się grup OH w procesie rehydroksylacji, co pozwala na częściową odbudowę struktury smektytu (Derkowski i in., 2012). W związku ze stabilizacją ładunku pakietu obserwowany jest wolny wzrost ciśnienia pęcznienia w czasie pomiaru. W odniesieniu do próbek z Dylągówki badanych w stanie naturalnym i po aktywacji sodowej wydłużony (w porównaniu z iłami krakowieckimi) czas stabilizacji związany jest przede wszystkim z dużo większą zawartością smektytu w próbkach.

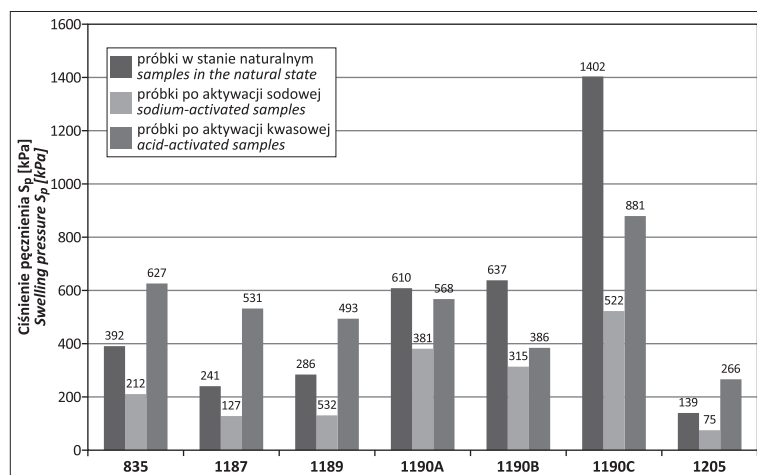
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w pierwszej kolejności ciśnienie pęcznienia jest związane z zawartością smektytu. Tym samym dla próbek w stanie naturalnym najmniejszą wartość tego parametru wykazuje łupek krośnieński z Wysoczan (ok. 140 kPa; ryc. 8). Iły krakowieckie charakteryzują się ciśnieniem pęcznienia od 240 do 390 kPa, zaś próbki kopaliny ilasto-krzemionkowej z Dylągówki o największym udziale smektytu – od 610 do 1400 kPa (ryc. 8). Różnice w wartościach ciśnienia pęcznienia surowców w stanie naturalnym o zbliżonym udziale smektytu mogą wynikać przede wszystkim z rodzaju kationów wymiennych. Świadczą o tym wyniki pomiaru próbek aktywowanych sodowo. Przeprowadzona ich modyfikacja powoduje duży spadek wartości ciśnienia pęcznienia od 40% dla surowców ubogich w smektyt do prawie 70% dla próbki z dolnej części złoża Dylągówka (1190Cas).

Podobnie jak w przypadku wskaźnika pęcznienia stwierdzono dwojakie rezultaty aktywacji kwasowej próbek. W przypadku iłów krakowieckich (próbki: 835, 1187 i 1189) obserwuje się wzrost tego parametru o ponad 70%, co jest związane z podstawianiem protonów w przestrzemienie międzypakietowe smektytu. Z drugiej zaś strony, w próbkach z Dylągówki o mniejszej zawartości kalcytu (lub bez stwierdzonego jego udziału) obserwuje się obniżenie wartości ciśnienia pęcznienia. Związane jest to z częściowym przejściem smektytu w amorficzną krzemionkę i utratą zdolności do pęcznienia w środowisku wodnym, co zostało wywołane zbyt agresywną obróbką kwasem siarkowym (VI) (Komadel, 2003).

WNIOSKI

Rezultaty wykonanych badań pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- zawartość smektytu oraz parametry wskaźnika pęcznienia i ciśnienia pęcznienia w iłach krakowieckich



Ryc. 8. Wartości ciśnienia pęcznienia badanych surowców ilastych w stanie naturalnym i po modyfikacji chemicznej po osiągnięciu równowagi układu surowiec ilasty–woda

Fig. 8. Swelling pressure values of the tested clay raw materials in their natural state and after chemical modification after reaching equilibrium of the clay raw material–water system

i surowcu ilasto-krzemionkowym z Dylągówki wskazuje na możliwość ich zagospodarowania w konstrukcji barier ochronnych na składowiskach niebezpiecznych odpadów;

- do zastosowania w hybrydowych membranach hydroizolacyjnych może być przydatny surowiec z Dylągówki (w szczególności próbek 1190C);
- aktywacja sodowa w znaczącym stopniu poprawia wskaźnik pęcznienia z uwagi na rozluźnienie wiązań pomiędzy pakietami smektytów;
- aktywacja kwasowa (o ile nie wywołuje przejścia smektytu w żel krzemionkowy i znaczącej destrukcji pakietów) poprawia ciśnienie pęcznienia z uwagi na proces rehydroksylacji i uwadniania protonu w pozycjach międzypakietowych.

Zaprezentowane wyniki badań pokazują możliwość zagospodarowania różnego rodzaju surowców ilastych zasobnych w smektyt. Kluczem doboru kopalin pod konkretne zastosowanie jest zawartość smektytu i możliwość wydobywania powtarzalnych serii (występowanie surowców w dużych miąższościach). Ponadto z punktu widzenia hybrydowych membran hydroizolacyjnych istnieje możliwość znacznych zmian parametrów takich jak wskaźnik czy ciśnienie pęcznienia przez przeprowadzenie stosunkowo prostych zabiegów technologicznych (aktywacja sodowa i kwasowa).

Autorzy składają serdeczne podziękowania Recenzentom za wnikliwą analizę manuskryptu, cenne uwagi oraz konstruktywne sugestie, które w istotny sposób przyczyniły się do podniesienia jakości merytorycznej i redakcyjnej pracy. Przedstawione komentarze pozwoliły na doprecyzowanie interpretacji wyników oraz poprawę klarowności prezentowanych treści.

LITERATURA

AT-15-6590/2004 – Aprobata Techniczna: Geomaty BENTIZOL HB3, BENTIZOL HB4, BENTIZOL HB5 produkcji LENTEX S.A. ITB Warszawa.

AYARI F., SRASRA E., TRABELSI-AYADI M. 2005 – Characterization of bentonitic clays as adsorbent. *Desalination*, 185: 391–397.

CZURDA K. 2006 – Clay liners and waste disposal. [W:] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (red.), *Developments of Clay Science*. Amsterdam-Tokyo, Elsevier, 693–701.

DERKOWSKI A., DRITS V.A., MCCARTY D.K. 2012 – Nature of rehydroxylation in dioctahedral 2:1 layer clay minerals. *American Mineralogist*, 97: 610–629.

KOCH D. 2002 – Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. *Applied Clay Science*, 21 (1–2): 1–11.

KOMADEL P. 2003 – Chemically modified smectites. *Clay Minerals*, 38 (1): 127–138.

KOMINE H. 2003 – Simplified evaluation for swelling characteristics of bentonites. *Engineering Geology*, 71: 265–279.

KOMINE H. 2004 – Simplified evaluation on hydraulic conductivities of sand-bentonite mixture backfill. *Applied Clay Science*, 26 (1–4): 13–19.

KULESZA-WIEWIÓRA K. 1982 – Pęcznienie wewnątrzkrystaliczne minerałów ilastych. *Biuletyn Geologiczny*, 27: 5–62.

MAJER E. 2003 – Zastosowanie ilów beidellitowych z nadkładu z KWB Bełchatów S.A. jako materiału do budowy składowisk odpadów. *Górnictwo Odkrywkowe*, 45 (6): 56–61.

MURRAY H.H. 2007 – Occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. [W:] Murray H.H. (red.), *Developments in Clay Science*. Applied Clay Mineralogy, 2.

PANNA W., PROSOWICZ G., WYSZOMIRSKI P. 2014a – Ocena zawartości smektytu w niektórych surowcach ilastych na podstawie spektrofotometrycznych badań sorpcyjnych. *Chemik*, 68 (7): 612–619.

PANNA W., WYSZOMIRSKI P., MOTYKA J. 2012 – Bentonit z Kopernicy jako materiał do zastosowań hydroizolacyjnych. *Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN*, 83: 131–145.

PANNA W., WYSZOMIRSKI P., MYŚZKA R. 2014b – Charakterystyka surowcowa kopaliny ilasto-krzemionkowej ze złoża Dylągówka–Zapady (polskie Karpaty fliszowe). *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 30 (2): 85–102.

PANNA W., WYSZOMIRSKI P., MYŚZKA R. 2015a – Charakterystyka surowcowa odpadu eksploatacyjnego z kopalni piaskowca w Wysocznach (woj. podkarpackie). *Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN*, 88: 183–194.

PANNA W., WYSZOMIRSKI P., GASEK K., DUDEK R., ŁABUZ A. 2015b – Hot stage microscopy in determining the suitability of selected clay rocks from south-eastern Poland to manufacture lightweight aggregates. *Cement Wapno Beton*, 20 (2): 79–87.

PANNA W., WYSZOMIRSKI P., SZUMERA M. 2015c – Swelling pressure of natural and modified smectite-bearing clay raw materials. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 51 (1): 127–135.

PANNA W., MASTALSKA J., PREWENDOWSKI S., WÓJCIK Ł. 2022 – An impact of modifications an Dylągówka clay on the rheological properties of its water suspensions. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 38 (1): 137–150.

PANNA W., RECYŃSKI W., SZUMERA M., PREWENDOWSKI S., GAJEK M. 2025 – Sorption properties of selected clays from south-eastern Poland and their prospects for use in environmental protection. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 41 (1): 141–161.

PN-85/H-11003 – Odlewnicze materiały formierskie. Bentonit odlewniczy. PN-88/B-04481 – Grunty budowlane. Badania próbek gruntu.

RATAJCZAK T., JOŃCZYK W., SKÓRZAK A. 2005 – Ekologia a kopaliny towarzyszące na przykładzie złoża węgla brunatnego „Bełchatów”. *Górnictwo Odkrywkowe*, 47 (2): 34–38.

RATAJCZAK T., HYCNAR E., BOŻECKI P. 2017 – The beidellite clays from the Bełchatów lignite deposit as a raw material for constructing waterproofing barriers. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 33 (2): 53–67.

SAWICKI J., JANISZEWSKI M. 2005 – Hybrydowe membrany bentonitowo-polietylenowe w izolowaniu konstrukcji budowlanych. *Isolacje*, 10 (2): 54–57.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ N., GISMERA M.J., SEVILLA M.T., CUEVAS J., RODRÍGUEZ-RASTRERO M., PROCOPIO J.R. 2012 – Clayey minerals as barrier in urban landfills: Comprehensive study of the interaction of selected quarry materials with heavy metals. *Applied Clay Science*, 56: 23–29.

SZARUGIEWICZ C. 2007 – Zastosowania bentonitowych materiałów hydroizolacyjnych Cetco Poland Sp. z o.o. w budownictwie ziemnym. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego, Inżynieria Środowiska*, 133 (13): 399–410.

WÓJCIK Ł., IZAK P., KUŚ R. 2009 – Wpływ zmian składu na właściwości spoiw ilowo-cementowych. *Materiały Ceramiczne*, 61 (1): 27–30.

ZUAT-15/IV.10. 2013 – Maty bentonitowe. Zalecenia Udzielenia Aprobata Technicznych. Instytut Techniki Budowlanej.

Praca wpłynęła do redakcji 18.08.2025 r.
Akceptowano do druku 31.10.2025 r.