

Dorota Izdebska-Mucha, Jerzy Trzcinski

## Zmiany mikrostrukturalne gliny lodowcowej spowodowane zanieczyszczeniem olejem napędowym

### Microstructural changes in glacial till due to diesel oil pollution

**Streszczenie:** W artykule przedstawiono analizę zmian mikrostruktury gliny lodowcowej zanieczyszczonej in situ olejem napędowym. Badania zostały wykonane z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego oraz programu komputerowego STIMAN do ilościowej analizy zdjęć mikroskopowych. Wstępne wyniki badań dowiodły, że mikrostruktura gliny uległa wyraźnym zmianom na skutek zanieczyszczenia olejem napędowym. Stwierdzono wzrost porowatości, liczby mezoporów, średnich i maksymalnych wartości obwodu, powierzchni i średnicy porów. Mikrostruktura gliny zanieczyszczonej stała się bardziej izotropowa, na co wskazuje spadek wartości wskaźnika anizotropii mikrostruktury i liczby porów szczelinowatych oraz wzrost średniej wartości współczynnika formy porów. Zaobserwowane zmiany są wynikiem redukcji sił wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząstkami ilastymi po zanieczyszczeniu gruntu cieczą o niskiej wartości stałej dielektrycznej.

**Słowa kluczowe:** glina lodowcowa, zanieczyszczenia ropopochodne, mikrostruktura

**Abstract:** In this study the effects of petroleum pollution on microstructure of glacial till were investigated. Undisturbed samples of the unaltered soil and the soil contaminated in situ by diesel oil were tested using scanning electron microscope. Quantitative analysis of microscopic photographs was conducted using STIMAN software. Results obtained show that the microstructure of the contaminated till changed significantly. The analysis revealed increase in such micromorphological parameters as: total porosity, number of mezopores, pore diameter, pore area and pore perimeter. The microstructure converted to more isotropic, which was supported by decrease in coefficient of anisotropy and number of fissure pores. Variations in the soil microstructure were attributed to diminution of repulsive interparticle forces due to low dielectric constant of diesel oil.

**Key words:** glacial till, petroleum pollution, microstructure

---

Dorota Izdebska-Mucha, Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa, e-mail: dim@uw.edu.pl

Jerzy Trzcinski, Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa, e-mail: jerzy.trzcinski@uw.edu.pl

## Wstęp

Zmiany właściwości gruntów spowodowane zanieczyszczeniem substancjami ropopochodnymi są od wielu lat przedmiotem ogromnego zainteresowania zarówno wśród badaczy polskich, jak i zagranicznych. Stwierdzono, że w wyniku nasycenia podłoża gruntowego cieczami ropopochodnymi o odmiennej niż woda charakterystyce fizyko-chemicznej następuje niekorzystna zmiana jego właściwości w zakresie parametrów mechanicznych, filtracyjnych, plastyczności, pęcznienia i in. (m.in.: Bowders, Daniel, 1987; Uppot, Stephenson, 1989; Barański, 2000; Herzig, 2001; Korzeniowska-Rejmer, 2001; Garbulewski, Fronczyk, 2004; Izdebska-Mucha, 2005; Korzeniowska-Rejmer, Izdebska-Mucha, 2006).

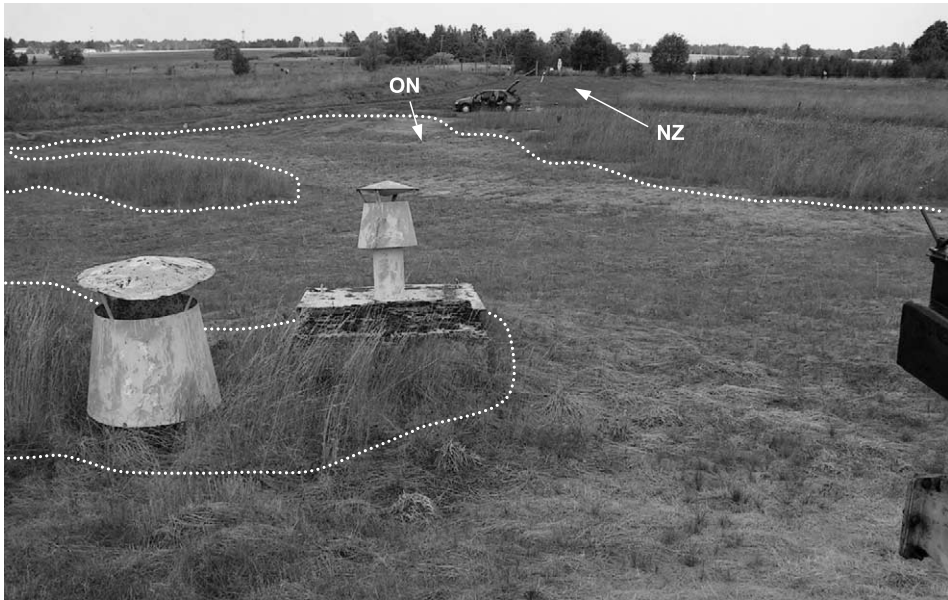
W aspekcie zmian właściwości geologiczno-inżynierskich, a szczególnie właściwości filtracyjnych zanieczyszczonych gruntów spoistych, niezmiernie interesująca i ważna wydaje się analiza ich mikrostruktury. Nieliczne dotychczas publikowane wyniki na temat zmiany mikro- i makrostruktury gruntów nasyconych cieczami organicznymi mają jedynie charakter danych jakościowych, zebranych na ogół podczas badań właściwości filtracyjnych lub badań zawiesin (m.in.: Fernandez, Quigley, 1985; Berger i in., 2002; Kaya, Fang, 2005).

Niniejsza praca, dzięki wykorzystaniu specjalistycznego oprogramowania do analizy zdjęć mikrostruktur wykonanych w skaningowym mikroskopie elektronowym, przedstawia nie tylko jakościową, ale również ilościową charakterystykę parametrów przestrzeni porowej gruntu. Należy podkreślić, że prezentowany materiał zawiera wstępne wyniki prowadzonych przez autorów badań nad zmianą mikrostruktury gruntów spoistych zanieczyszczonych *in situ* substancjami ropopochodnymi. Są one kontynuacją ilościowych analiz zmiany porowatości gliny lodowcowej sztucznie nasyconej benzyną i olejem napędowym (Izdebska-Mucha, 2003), jak również wieloletnich badań mikrostruktur prowadzonych w Instytucie Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego (m. in.: Grabowska-Olszewska i in., 1984; Kaczyński, Trzciniński, 1997; Trzciniński, 2003).

## Metodyka badań

Próbki gruntu do badań zostały pobrane na terenie jednej z baz paliwowych, położonych w północno-wschodniej Polsce. Zanieczyszczenie olejem napędowym nastąpiło w sierpniu 2005 r. w obrębie pola zbiorników (ryc. 1). Na obszarze, gdzie miały miejsce spływ i stagnacja oleju, nastąpiła pionowa migracja substancji ropopochodnych w podłożu gruntowym. Badania zawartości węglowodorów w gruncie, wykonane we wrześniu i październiku 2005 r., wykazały zanieczyszczenie podłoża od powierzchni terenu do zwierciadła wód gruntowych, przekraczające od 2 do 10 razy dopuszczalne stężenia.

Próbki gruntu do badań laboratoryjnych zostały pobrane z 2 szurfów o głębokości 2 m. Jeden wykonano na terenie nie objętym skażeniem, a drugi na obszarze za-



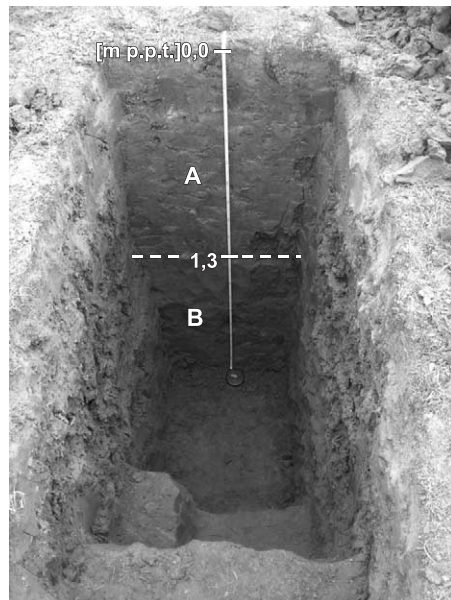
Ryc. 1. Fragment pola zbiorników na terenie bazy paliwowej. Obszar, na którym nastąpił wylw olej napędowy, obwiedziono przerywaną linią. Miejsce pobrania próbek gruntu: NZ – nie zanieczyszczonego, ON – zanieczyszczonego olejem napędowym

Fig. 1. Part of fuel tank field in the fuel terminal area. Dashed line shows the extent of the diesel oil spill. Location of sampling sites: unpolluted soil – NZ; diesel oil polluted soil – ON

nieczyszczonym. W profilu pionowym wykonanych odsłoneń stwierdzono występowanie dwóch poziomów gliny lodowcowej (ryc. 2). Na podstawie Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski w skali 1:50 000 (Rabek, Świeraszcz, 2003) określono, że gliny te powstały w czasie stadiau górnego zlodowacenia Wisły.

Ryc. 2. Odsłonięcie – szurf, z którego pobrano próbki gruntu zanieczyszczonego olejem napędowym: A – poziom górny o miąższości ok. 1,3 m, czerwo-brązowy ił pylasty z nielicznymi głazikami, B – poziom dolny, analizowana glina piaszczysta barwy brązowej

Fig. 2. Exploration hole where polluted soil was sampled: A – upper till unit, thickness about 1,3 m, brown-red clayey till with few pebbles, B – lower till unit, analysed brown sandy till



Badania mikrostrukturalne przedstawione w niniejszej pracy zostały przeprowadzone na próbkach gliny piaszczystej z poziomu dolnego – B. Pobrano próbki o nienaruszonej strukturze, w formie monolitów, z których wycięto prostopadłościennie kostki o objętości ok. 1 cm<sup>3</sup>. Kostki gruntu poddano procedurze niskotemperaturowego suszenia przez sublimację w próżni. Do badań zastosowano metodykę ilościowej analizy mikrostrukturalnej w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM), którą szczegółowo omówiono w pracy Trzcinińskiego (1998). Charakterystykę mikrostrukturalną gliny nie zanieczyszczonej – NZ i zanieczyszczonej olejem napędowym – ON wykonano na podstawie dokumentacji fotograficznej, stosując powiększenia od 100 do 6500 razy. Do analizy wykorzystano SEM model Jeol JSM 6380LA, a ilościową procedurę przeprowadzono zgodnie z instrukcją do specjalistycznego oprogramowania STIMAN (Sokolov i in., 2002). Badania wykonano w Laboratorium Skaningowej Mikroskopii Elektronowej i Mikroanalizy Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego.

## Wyniki badań

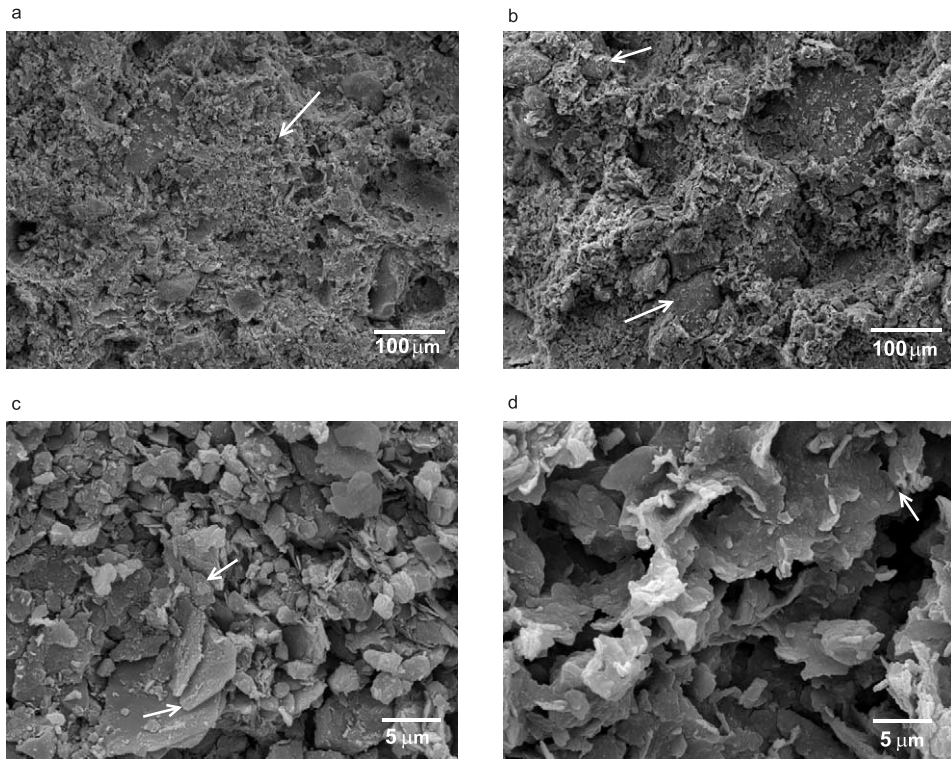
### Charakterystyka jakościowa mikrostruktur

Badana glina lodowcowa posiada typ mikrostruktury matrycowej (wg klasyfikacji Grabowskiej-Olszewskiej i in., 1984). Przyjmując jako kryterium upakowanie elementów strukturalnych, zaklasyfikowano ją do podtypu B – średnio upakowanej (wg klasyfikacji Trzcinińskiego, 2003). Zaobserwowano istotne zmiany w budowie mikrostrukturalnej gliny nie zanieczyszczonej i zanieczyszczonej olejem napędowym (ryc. 3, tab. 1).

### Charakterystyka parametrów ilościowych mikrostruktur

Stwierdzono wyraźne różnice wartości parametrów morfometrycznych i geometrycznych pomiędzy gliną NZ i ON (tab. 2).

Wartość porowatości wzrosła od ponad 19% dla mikrostruktury gliny nie zanieczyszczonej do ponad 24% dla mikrostruktury gliny zanieczyszczonej olejem napędowym. Podobna tendencja widoczna jest dla wartości liczby porów. Wzrosła również wartość całkowitej i maksymalnej powierzchni oraz całkowitego i maksymalnego obwodu porów, a także maksymalnej średnicy porów w stosunku do gliny nie zanieczyszczonej. Wartości minimalnej powierzchni porów i minimalnej średnicy porów nie uległy zmianie. Zaszły istotne zmiany w rozkładzie zawartości wielkości porów. Znacznie zmniejszyła się ilość mikroporów, a wzrosła mezooporów w glinie zanieczyszczonej. Analiza kształtów porów i ich orientacji wykazała spadek zawartości porów szczelinowatych i wskaźnika anizotropii mikrostruktury oraz wzrost średniej wartości współczynnika formy porów w glinie zanieczyszczonej olejem napędowym.



Ryc. 3. Mikrostruktura matrycowa gliny lodowcowej: a i c – nie zanieczyszczonej, b i d – zanieczyszczonej olejem napędowym; a i b – powiększenie 200×, c i d – powiększenie 3300×. W masie matrycy ilastej (strzałka na zdjęciu a) tkwią pojedyncze ziarna piaszczyste i pylaste (strzałki na zdjęciu b). Matryca ilasta jest zagregowana i tworzy mikroagregaty i agregaty ilaste, ilasto-pylaste oraz ilasto-piaszczyste. Powierzchnia ziaren pokryta jest cząstkami ilastymi, które wokół nich tworzą cienkie otoczki. Mikroagregaty ilaste kontaktują się ze sobą według typów F-F (górną strzałką na zdjęciu c), E-F (dolną strzałką na zdjęciu c) i E-E (strzałką na zdjęciu d). Brak orientacji elementów strukturalnych. Przestrzeń porowa składa się głównie z porów między- i wewnątrz mikroagregatowych, podrzędnie występują pory międzyagregatowe (ciemne pola)

Fig. 3. Matrix microstructure of glacial till: a and c – unpolluted, b and d – polluted by diesel oil – ON; a and b – magnification 200×, c and d – magnification 3300×. The microstructure comprises mainly a clayey matrix (arrow on the photo a) with sandy and silty grains (arrows on the photo b). The matrix is aggregated in clayey, silty-clayey and sandy-clayey microaggregates and aggregates. The grains surface is covered with clay particles – „clay film”. Contacts between the clayey microaggregates are of the F-F (upper arrow on photo c), the E-F (lower arrow on the photo c) and the E-E (arrow on the photo d) type. There is no orientation of structural elements. The pore space is formed mainly by inter- and intramicroaggregate pores, subordinatively by interaggregate pores (black areas)

Tabela 1. Porównanie cech mikrostruktury gliny nie zanieczyszczonej – NZ i zanieczyszczonej olejem napędowym – ON. Typy kontaktów: <sup>1</sup>F-F – płaszczyzna-płaszczyzna, <sup>2</sup>E-E – krawędź-krawędź, <sup>3</sup>E-F – krawędź-płaszczyzna

Table 1. Comparison of microstructure features of unpolluted till - NZ and till polluted by diesel oil – ON. Types of contacts: <sup>1</sup>F-F – face-to-face, <sup>2</sup>E-E – edge-to-edge, <sup>3</sup>E-F – edge-to-face

Gлина NZ	Gлина ON
matryca ilasta jest stosunkowo silnie zagregowana	matryca ilasta zagregowana jest znacznie słabiej
cząstki ilaste budujące agregaty i mikroagregaty są ściśle upakowane	cząstki ilaste budujące agregaty i mikroagregaty są upakowane luźniej, a niektóre mikroagregaty rozpadły się
cząstki i mikroagregaty ilaste są ułożone do siebie równolegle i leżą płasko, dając wrażenie większej gładkości powierzchni próbki	cząstki i mikroagregaty ilaste mają wyraźne podgięte krawędzie, dając wrażenie większej szorstkości powierzchni próbki
otoczki ilaste są ściśle związane z powierzchnią ziaren, szczególnie pylastych	otoczki ilaste są luźno związane z powierzchnią ziaren
pomiędzy mikroagregatami ilastymi przeważają kontakty typu F-F <sup>1</sup> i E-E <sup>2</sup>	pomiędzy mikroagregatami ilastymi przeważają kontakty typu E-F <sup>3</sup>
pory międzymikroagregatowe i wewnątrzmikroagregatowe są w równowadze	przeważają pory międzymikroagregatowe

Tabela 2. Ilościowe parametry mikrostruktury gliny nie zanieczyszczonej – NZ i zanieczyszczonej olejem napędowym – ON

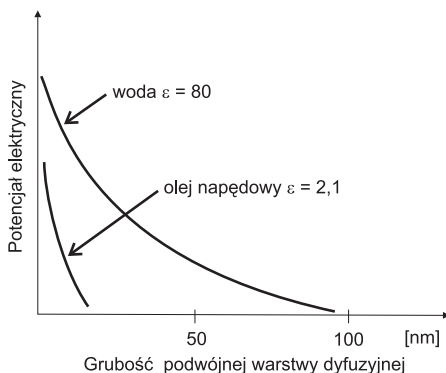
Table 2. Microstructure parameters of unpolluted till – NZ and till polluted by diesel oil – ON

Parametry mikrostrukturalne	gлина NZ		gлина ON	
Porowatość $n$ (%)	19,2	19,5	24,7	23,1
Liczba porów $N \times 10^3$	178	392	407	386
Całkowita powierzchnia porów $S_t \times 10^3$ (mm <sup>2</sup> )	446	1822	2316	2171
Maksymalna powierzchnia porów $S_{max}$ (mm <sup>2</sup> )	9356	57412	131736	72615
Minimalna powierzchnia porów $S_{min}$ (mm <sup>2</sup> )	0,070	0,070	0,070	0,070
Średnia powierzchnia porów $S_{av}$ (mm <sup>2</sup> )	2,51	4,65	5,70	5,63
Całkowity obwód porów $P_t \times 10^3$ (mm)	1105	2562	2372	2306
Maksymalny obwód porów $P_{max}$ (mm)	2320	7172	16594	9197
Maksymalna średnica porów $D_{max}$ (mm)	109	270	410	304
Minimalna średnica porów $D_{min}$ (mm)	0,30	0,30	0,30	0,30
Mikropory $0,1 < \varnothing < 10 \mu\text{m}$ (%)	46,9	26,4	17,3	18,3
Mezopory $10 < \varnothing < 1000 \mu\text{m}$ (%)	53,1	73,6	82,7	81,7
Średni współczynnik formy porów $K_{jav}$ (-)	0,391	0,429	0,444	0,402
Pory szczelinowate $a/b > 10$ (%)	3,0	1,1	0,5	0,2
Wskaźnik anizotropii mikrostruktury $K_a$ (%)	9,7	9,1	2,2	7,4

## Interpretacja wyników badań

W wyniku zanieczyszczenia podłoża gruntowego olejem napędowym mikrostruktura analizowanej gliny lodowcowej uległa wyraźnym przekształceniom, które należy wiązać ze zmianą chemizmu cieczy porowej. Olej napędowy jest mieszaniną węglowodorów, cieczą niepolarną, charakteryzującą się niską wartością stałej dielektrycznej  $\varepsilon = 2,1$ . Zgodnie z teorią podwójnej warstwy dyfuzyjnej spadek wartości  $\varepsilon$  cieczy porowej powoduje redukcję grubości tej warstwy (Verwey, Overbeek, 1948; Mitchell, 1993). Kaya i Fang (2000, 2005) potwierdzili, że im niższa wartość  $\varepsilon$ , tym większy spadek potencjału elektrycznego na powierzchni cząstek ilowych oraz sił wzajemnego oddziaływania między cząstkami, a przede wszystkim sił odpychania (ryc. 4). W odniesieniu do badanego gruntu spoistego może to powodować zmianę jego mikrostruktury.

W świetle przedstawionych danych można przypuszczać, że na skutek częściowej wymiany wody na olej napędowy i związanej z tym redukcji sił odpychania między cząstkami ilastymi nastąpiło zamknięcie części mikroporów oraz powstanie większej liczby mezoporów, jak również wzrost całkowitej porowatości gruntu. Redystrybucja wielkości porów na korzyść mezoporów znajduje potwierdzenie we wzroście maksymalnych wartości: średnicy, obwodu i powierzchni porów. Redukcja sił wzajemnego oddziaływania między cząstkami ilastymi jest prawdopodobnie odpowiedzialna za rozpad części mikroagregatów, luźniejsze upakowanie elementów strukturalnych, odspojenie otoczek ilastych od powierzchni ziaren oraz podjęcie krawędzi mikroagregatów. Podobne tendencje zmian opisali Fernandez, Quigley (1985), Anandarajah (2003) w próbkach gruntów spoistych po badaniu filtracji cieczy organicznych. Zaobserwowali oni rozwój makroporów i szczelin, które spowodowały wzrost przepuszczalności badanych gruntów.



Ryc. 4. Schemat zależności grubości podwójnej warstwy dyfuzyjnej i potencjału elektrycznego na powierzchni cząstek ilastych znajdujących się w środowisku wody i oleju napędowego (wg Fernandez, Quigley, 1985 – zmienione);  $\varepsilon$  – stała dielektryczna

Fig. 4. Schematic diagram of electric potential vs. double-layer thickness of clay particle in water and diesel oil (according to Fernandez, Quigley, 1985 – changed)

## Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki badań mikrostruktury gliny lodowcowej zanieczyszczonej in situ olejem napędowym. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego oraz oprogramowania STIMAN do ilościowej analizy obrazu. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że:

1. analizowana glina lodowcowa charakteryzuje się mikrostrukturą matrycową o średnim stopniu upakowania – typ B;
2. na skutek zanieczyszczenia olejem napędowym nastąpiło w gruncie osłabienie wiązań strukturalnych, wzrost i redystrybucja porowatości, częściowy rozpad mikroagregatów oraz reorientacja elementów strukturalnych;
3. w glinie zanieczyszczonej wzrosła liczba porów, przy czym zmniejszyła się liczba mikroporów, a zwiększyła liczba mezoporów; wzrosły całkowite oraz maksymalne wartości powierzchni, obwodu i średnicy porów;
4. zmianie uległy parametry geometryczne – zmniejszyła się zawartość porów szczelinowatych i wartość wskaźnika anizotropii mikrostruktury oraz wzrosła wartość współczynnika formy porów;
5. zaobserwowane przekształcenia mikrostruktury gliny zanieczyszczonej olejem napędowym są efektem zmiany właściwości powierzchniowych cząstek ilastych w środowisku cieczy niepolarniej o niskiej stałej dielektrycznej.

## Literatura

- Anandarajah A., 2003. Mechanism controlling permeability change in clays due to changes in pore fluids. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 129: 163-172.
- Barański M., 2000. Wytrzymałość i odkształcalność glin lodowcowych zanieczyszczanych ropopochodnym benzenem na terenie Petrochemii Płock S.A. Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa. Rozprawa doktorska.
- Berger W., Kalbe U., Goebbels J., 2002. Fabric studies on contaminated mineral layers in composite liners. *Applied Clay Science* 21: 89–98.
- Bowers J.J., Daniel D.E., 1987. Hydraulic conductivity of compacted clay to dilute organic chemicals. *Journal of Geotechnical Engineering ASCE* 113: 1432–1448.
- Fernandez F., Quigley R.M., 1985. Hydraulic conductivity of natural clays permeated with simple liquid hydrocarbons. *Canadian Geotechnical Journal* 22: 205–214.
- Garbulewski K., Fronczyk J., 2004. Wpływ płynnych zanieczyszczeń na właściwości filtracyjne gruntów. Seminarium EU GeoEnvNet: „Geoinżynieria środowiska – transfer doświadczeń i dyrektyw UE do nowo przyjętych państw”. Wyd. SGGW, Warszawa, s. 157–168.
- Grabowska-Olszewska B., Osipov V.I., Sokolov V.N., 1984. Atlas of the microstructure of clay soils. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- Herzig J., 2001. Wpływ zanieczyszczeń organicznych na wybrane parametry fizyczne gruntów spoistych. *Inżynieria Morska i Geotechnika* 3: 141–143.

- Izdebska-Mucha D., 2003. Wpływ benzyny i oleju napędowego na właściwości deformacyjne monomineralnych ilów wzorcowych oraz gruntów spoistych. Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa. Rozprawa doktorska.
- Izdebska-Mucha D., 2005. Wpływ zanieczyszczeń ropopochodnych na wybrane geologiczno-inżynierskie właściwości gruntów spoistych. *Przegląd Geologiczny* 53: 766–769.
- Kaczyński R., Trzciniński J., 1997. Ilościowa analiza mikrostrukturalna w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) typowych gruntów Polski. *Przegląd Geologiczny* 7: 721–726.
- Kaya A., Fang H.-Y., 2000. The effects of organic fluids on physicochemical parameters of fine-grained soils. *Can. Geotech. J.* 37: 943–950.
- Kaya A., Fang H.-Y., 2005. Experimental evidence of reduction in attractive and repulsive forces between clay particles permeated with organic liquids. *Can. Geotech. J.* 42: 632–640.
- Korzeniowska-Rejmer E., 2001. Wpływ zanieczyszczeń ropopochodnych na charakterystykę geotechniczną gruntów stanowiących podłoże budowlane. *Inżynieria Morska i Geotechnika* 22: 83–86.
- Korzeniowska-Rejmer E., Izdebska-Mucha D., 2006. Ocena wpływu zanieczyszczeń ropopochodnych na uziarnienie i plastyczność gruntów spoistych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 9: 89–103.
- Mitchell J.K., 1993. *Fundamentals of soil behaviour*. John Wiley & Sons, New York.
- Rabek W., Świerszcz B., 2003. Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski w skali 1:50 000, arkusz Chruściel. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Sokolov V.N., Yurkovets D.I., Razgulina O.V., 2002. Stiman (Structural Image Analysis): a software for quantitative morphological analysis of structures by their images (User's manual. Version 2.0). Laboratory of Electron Microscopy, Moscow State University, Moscow.
- Trzciniński J., 1998. Ilościowa analiza mikrostrukturalna w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) gruntów poddanych oddziaływaniu wody. W: Grabowska-Olszewska B. (red.), *Geologia stosowana. Właściwości gruntów nienasyconych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, s. 113–150.
- Trzciniński J., 2003. Mikrostruktury glin lodowcowych badane w skaningowym mikroskopie elektronowym. W: Harasimiuk M., Terpiłowski S. (red.), *Analizy sedimentologiczne osadów glacygenicznych*. Wydawnictwa Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, s. 63–77.
- Uppot J.O., Stephenson R.W., 1989. Permeability of clays under organic permeants. *Journal of Geotechnical Engineering ASCE* 115: 115–131.
- Verwey E.J., Overbeek J.T.G., 1948. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam–New York.

