

FIZIKO-KÉMIAI ELMÉLETEK ALKALMAZÁSA A TALAJMECHANIKÁBAN*

EWA STEPKOWSKA

A LENGYEL TUDOMÁNYOS AKADEMIA VIZÉPÍTÉSI INTÉZETE, GDANSK

[Beérkezett 1966. szeptember 15-én]

A dolgozat az agyag kristály- és kolloidkémiajáról ad rövid, vázlatos ismertetést, majd az agyag ásványi kristályszerkezetét, e szerkezetnek a felületi töltéssűrűsége való befolyását, a fajlagos felületet, a részecskék töltését tárgyalja. Ezután az agyagrészecskék és vízmolekulák kölcsönhatását, a szemcsfelületeken adszorbeált víz mennyiségét, a kicserélhető kationokat hidratáló víz mennyiségét, az agyagrészecskék lehetséges szerkezetét és azok tulajdonságait ismerteti. Foglalkozik a Gouy—Chapman-féle diffúz kettős réteg elméletével, majd szemléltető példaként egyes Bydgoszcz-agyagfajták duzzadási tulajdonságait tárgyalja. Képleteket ad a van der Waals-féle vonzásra és az ionrács vonzóerejére, majd az agyagokban előforduló első és másodlagos valencia kötéseket ismerteti. Az agyagrészecskék viselkedését, mint a térerősségtől függő állandó vagy indukált dipólust mutatja be.

I. Bevezetés

A mérnök a talajt vizsgálva azt a kérdést teszi fel, „miként” viselkedik a talaj, melyek annak tulajdonságai és hogyan fog viselkedni bizonyos megváltozott körülmények között.

A fiziko-kémikus számára fontosabb a „miért” kérdés. Miért viselkedik a rendszer így és miért nem másként? Mik e tulajdonságainak az okai?

A mérnök a talajt egész tömegében tárgyalja még akkor is, ha infinitesimalis térfogatelemekre bontja. Általában felteszi, hogy a talaj homogén rendszer. Ez a feltevés ritkán állja meg a helyét, mivel a talaj két fázisú (talaj—víz, vagy talaj—levegő), vagy három fázisú rendszer (talaj—víz—levegő). Durva szemcséjű talajban (homok), ahol a szemcsék közötti erők jelentősége kisebb és feszültségek a szemcsék érintkezési pontjaiban lépnek fel, ezek a feltevések elfogadhatók. Az agyagokra vonatkozóan azonban sokkal jogosultabbnak látszik a fiziko-kémiai tárgyalásmód.

A fiziko-kémikus az agyag—víz rendszert olyan kolloidrendszerként tárgyalja, amely víz-fázisban diszpergált ásványiagyag-fázisból áll. A külön-

* A fiziko-kémiai törvényszerűségeknek talajokra való alkalmazása és a talajok mérnök¹ szempontból is fontos tulajdonságainak fiziko-kémiai alapon való magyarázata ma rendkívül erősen fejlődő tudományág, és az ilyen jellegű kutatás minden bizonnyal megbízható alapokat és újabb lendületet ad majd a talajjal kapcsolatos műszaki irányú tudományoknak, így pl. a talajmechanikának is. A Szerkesztőség ezért örömmel adott helyt STEPKOWSKA-PASZYCZ EWA tanulmányának; az abban előadottak ezt az új kutatási irányt képviselik.

A Szerkesztőség

álló agyagrészecskék között ható erőket vizsgálja és arra törekszik, hogy a részecskék közötti erők alapján magyarázza meg az agyag egész tömegének mechanikai viselkedését.

A szokásos gyakorlati feladatoknál a „miként” kérdésre adott válasz elegendő, de itt is van kivétel, amire KEIL professzor „Hydraton” keveréke szolgáltat jó példát. E keverék összetételét véletlenül találták meg, és értékes tulajdonságának magyarázatát nem ismerték. A Kalte Bodenál bekövetkezett balsiker alaposabb vizsgálatok elvégzését és a viselkedés elméleti okainak tisztázását kényszerítette ki. A Hydraton keverék helyes összetételét meghatározták, ennek megfelelő voltát Cranzahl-i alkalmazása bizonyítja, ahol az több éve jól megállja a helyét.

A tudományos kutatásban nem kell indokolni a „miért” kérdésre adott válasz fontosságát.

A talajmechanika a talaj viselkedésére vonatkozóan sok megfigyelést gyűjtött össze. A fiziko-kémia több igazolt elméletet dolgozott ki. A mi feladatunk, hogy ezeket az elméleteket a talajmechanikai problémákra alkalmazzuk, s a mechanikai jelenségeket az elmélet alapján megmagyarázzuk.

Ebben a cikkben olyan fiziko-kémiai, kristálytani és kolloidkémiai elméleteket ismertetünk, amelyek alkalmasak lehetnek egyes megoldatlan mérnöki problémák tisztázására.

2. Az agyag kristályszerkezete

Mivel az ásványi agyag kristályszerkezete nagyon jól ismert, annak csupán legfontosabb tulajdonságait említjük meg.

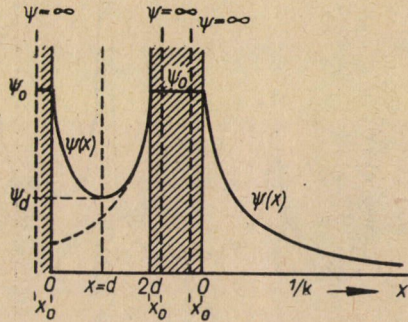
A kaolin típusú (kaolinit, halloysit) kétrétegű részecske egy lemezét tetraédes szilikátréteg (hatszöges gyűrűben elrendezett szilikát tetraéderek) és kettős oktaédes gibbsitréteg alkotja. Ritkábban fordul elő a zeptochlorit típusú lemez hármass oktaédes brucitréteggel (gibbsit helyett). A kaolínrészecskét több (általában 150) egymáshoz tapadt lemez alkotja. Így az átlagos kaolínrészecske mérete $10000 \text{ \AA} \times 10000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ vagy $1 \mu \times 1 \mu \times 0,1 \mu$.

A pyrophyllit — talcum típusú háromrétegű részecske egy lemezét olyan oktaédes (gibbsit-, illetőleg brucit-) réteg alkotja, amelyet két tetraédes szilikátréteg fog közre. A legtöbb montmorillonit muszkovit és néhány vermiculit szerkezete pyrophyllit típusú (kettős oktaédes gibbsitréteggel); a legtöbb vermiculit, biotit és klorit szerkezete talcum típusú (hármass oktaédes brucit típus).

Minden agyagásványban izomorf helyettesítés áll fenn az alacsonyabb (Al^{3+} , Mg^{2+}) és magasabb vegyértékű kationok (Si^{4+} , illetőleg Al^{3+}) között. Ez a pozitív töltés hiányát, vagy az egész részecske negatív töltését okozza.

A negatív töltést olyan kicserélhető kationok semlegesítik, amelyek a három-rétegű szilikátok különböző lemezei között áramlanak (Na-montmorillonit), vagy összetartják azokat (a csillám K-ionjai, a klorit töltött brucitrétegei, a vermiculitban levő hidratált Mg-ionok).

A kétrétegű szilikátokban a kicserélhető kationok a különböző részecskék között áramlanak.



1. ábra. Két párhuzamos agyagrészecske és egy egyedülálló kettős réteg elektromos potenciáljának vázlatos rajza

Így az átlagos Na-montmorillonitrészecske mérete $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$, míg a Na-illitrészecske mérete $3000 \text{ \AA} \times 3000 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ vagy $0,3 \mu \times 0,3 \mu \times 0,01 \mu$.

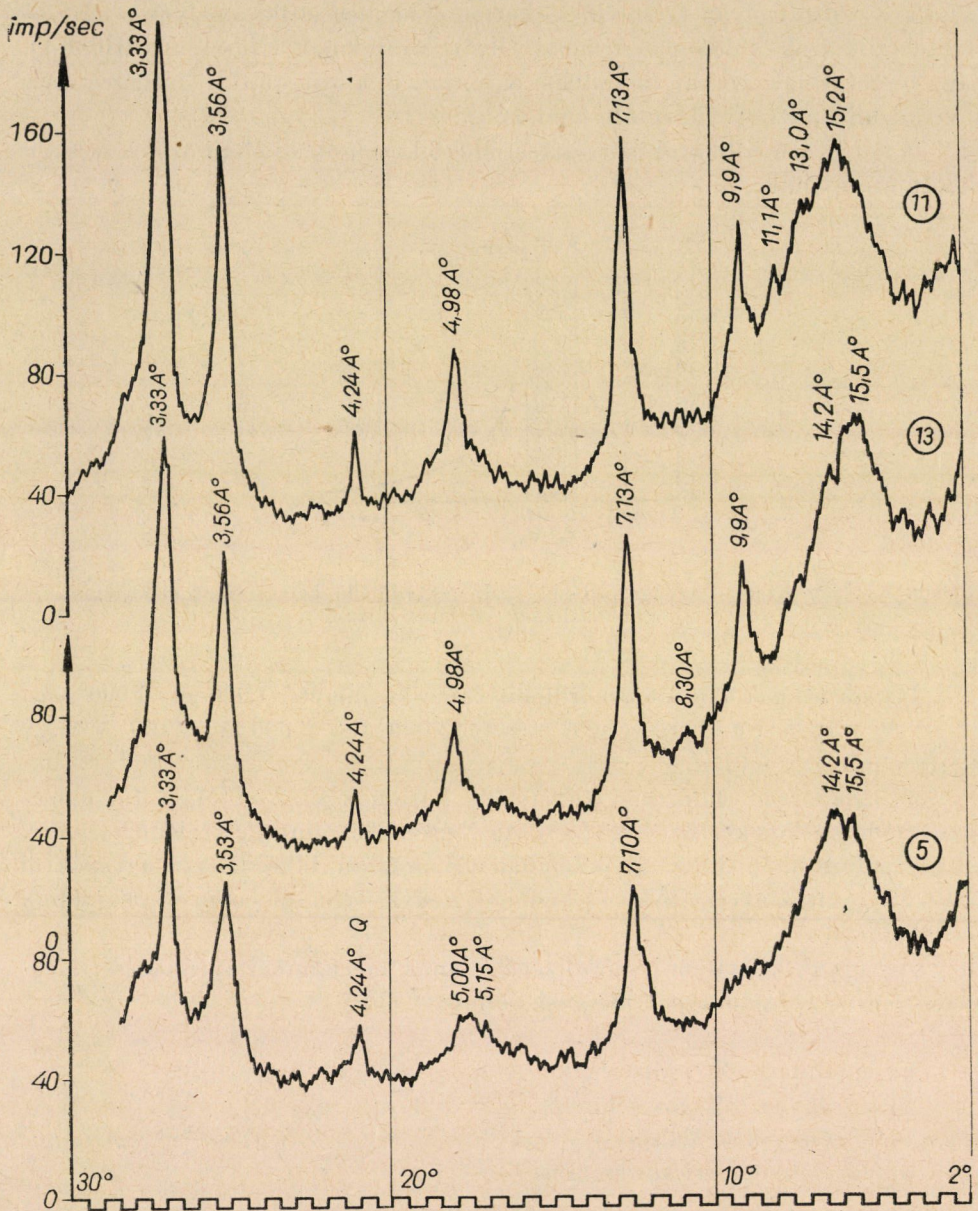
A szokásosan előforduló kicserélődő kationok Ca^{2+} és Mg^{2+} (az összes kicserélődő kationok 50% + 95%-a). Az Na^+ és K^+ mint kicserélődő kationok elhanyagolhatók a nedves talajklimában sós mocsaraktól és tengeri agyagoktól (10 + 25%) eltekintve. Az Al- és Fe-ionok nedves klímájú savanyú talajokban fordulnak elő.

Az agyag kristályos szerkezetétől, annak mechanikai viselkedését meg-
szabó fontos tulajdonságok függenek, mint:

- a) a felületi töltéssűrűség,
- b) az agyag fajlagos felülete,
- c) a részecskék alakja,
- d) az élek felületi töltéssűrűsége.

a) A felületi töltéssűrűség az izomorf helyettesítés nagyságrendjétől függ. Ez a kationcserélőképességgel (CEC) arányos, amelyet könnyen (de nem nagyon pontosan és nem mentesen bizonyos önkényességtől) meg lehet határozni:

$$\sigma = \frac{e \cdot \text{CEC} \cdot N}{S} e \cdot s \cdot e / \text{cm}^2,$$



2. ábra. Háromféle Bydgoszcz-i agyag röntgensugár diffrakciós képe

ahol

- e — az elemi töltés $4,803 \cdot 10^{-10}$ e.s.u./ion-ban
- CEC — a kationcserélőképesség eq./g-ban
- N — Avogadro szám $6,023 \cdot 10^{23}$ ion/eq-ben
- S — a fajlagos felület cm^2/g -ban.

b) *Az agyag fajlagos felülete.* Világos, hogy minél kisebbek az agyagrészecskék, annál nagyobb az agyag fajlagos felszíne. Az átlagos fajlagos felszín a különböző agyagásványokban különböző:

Na — kaolinit esetén	10 m ² /g
Na — illit (csillám típusú) esetén	80 m ² /g
Na — Montmorillonit esetén	780 m ² /g.

c) *Az agyagrészecske alakja* ugyancsak a kristályszerkezettől függ. A b_0 mérethben mutatkozó eltérés a szilikát tetraéderes rétege ($b_0 = 9,16 \text{ \AA}$) és attól más réteggel elválasztott oktaéderes réteg (gibbsit $b_0 = 8,65 \text{ \AA}$) között azt okozza, hogy a halloysitlemezek összecsavarodnak. Így a halloysitrészecske alakja hengeres 200 \AA belső és $500 \div 1500 \text{ \AA}$ külső átmérővel; hosszúsága a külső átmérő két vagy háromszorosa.

d) *Bebizonyították, hogy az agyagrészecske éleinek töltése* a felületek töltésével ellentétes lehet; ez a töltés az agyagrészecskét körülvevő folyadék pH-értékétől függ. Értéke nagy lehet alacsony pH mellett, mivel Hidronium-ionok (H_3O^+) adszorbeálódnak a részecskék élein. Az élek töltése kicsinnyé, vagy éppen negatívvá válhatik magas pH-értékeknél, mivel hidroxil-ionok (OH^-) adszorbeálódnak a részecskeéleken. Anionok szintén adszorbeálódnak (pl. polifoszfátok) a részecskék élein, semlegesítve a pozitív éltöltést.

Az éltöltésnek az agyag tulajdonságaira gyakorolt befolyásának mértéke természetesen függ attól, hogy mekkora az élkörnyezeti felület és az agyag összes felületének aránya. Ez az arány

kaolinit esetén	12%,
illit esetén	6%,
montmorillonit esetén	2%.

3. Az agyagrészecske és a víz kölcsönhatása

Megfontolásainkat a víz szerkezetének tárgyalásával kell kezdenünk. A vízmolekulát olyan gömbnek tekintjük, amelynek átmérője $1,38 \text{ \AA}$ (megközelítően az oxigén-atom átmérője) és amelyben két hidrogénmag helyezkedik el a középponttól körülbelül 1 \AA távolságra. A molekula középpontját a hidrogénmagokkal összekötő egyenesek körülbelül 105° -os szöget zárnak be. Így a vízmolekulának dipólus (pontosabban kvadripólus) tulajdonságai vannak, ami azt jelenti, hogy a pozitív töltés középpontja a negatív töltés középpontjához képest el van tolódva. Feltehető, hogy a pozitív töltés a hidrogénmagok közelében, míg a negatív töltés a vízmolekula ellenkező oldalán összpontosul.

Az agyagrészecske felülete negatív töltésű és így az a fentiek szerint vízmolekulákat adszorbeálhat.

Az agyagrézecskek egy vagy két molekulányi vízréteget adszorbeálnak magas relatív páratartalmú (R. P.) légkörből. Adatok állnak rendelkezésre arra vonatkozóan (MARTIN, 1959.), hogy kicsiny R. P.-nál az első molekularéteg az aktív helyeken (valószínűleg kicserélhető kationoknál) kezd képződni. A R. P. növekedésével akkor indul meg a második molekularéteg kialakulása, ha a teljes felület 75%-át az első réteg már elborította. Magas R. P.-nál mind az első, mind pedig a második réteg teljesen kialakul.

Van arra is adat (MARTIN, 1959.), hogy az adszorbeált víz entrópiája $p/p_0 \leq 0,5$ esetén nagyobb, mint a folyadékban maradt vízé. Ez azt mutatja, hogy az adszorbeált víz kevésbé rendezett, mint a folyadékban maradt víz. Ez ahhoz a feltevéshez vezet, hogy az adszorbeált víz kétdimenziós folyadékként viselkedik, azaz szabadon mozoghat a részecske felülete mentén, de nem hagyhatja el azt szabadon, energia befektetése nélkül.

Mivel a levegő R. P.-a normális laboratóriumban körülbelül 50% (pontosabban 40–60%), feltehető, hogy a levegő–talaj határfelületet egy vagy két molekula rétegű víz borítja. Az I. táblázat az egy és két molekulányi adszorbeált vízréteg esetére tartalmazza a számított és kísérletileg meghatározott víztartalmat.

Így a R. P. 50% értéknél az agyagtalaj víztartalmának meghatározásából fogalmat alkothatunk a talaj fajlagos felületéről (R. P. = 54% telített $Mg(NO_3)_2$ felett).

I. táblázat

Az adszorbeált víz mint víztartalom

Agyagásvány	Egy	Két	$p/p_0 = 0,5$ meghatározva %
	molekulányi vízréteg		
Montmorillonit	24	48	18
Illit	2,4	4,8	5,4
Kaolinit	0,3	0,6	0,5

A részecskek felületén adszorbeált víz mellett a kicserélhető kationokat is hidratálja víz. Az oldatban a vízmolekula kvadripólusok az ion erős elektromos terében rendeződnek el. A legvalószínűbb hidratációs modell: egy tetraéder középpontjában van egy ion és a tetraéder négy csúcsában négy erősen kötött vízmolekula helyezkedik el. A hatos hozzárendelési szám is lehetséges, ekkor a vízmolekulák egy oktaéder csúcsaiban foglalnak helyet. Ezen oktaéder vagy tetraéder közül még egy vízmolekularéteg helyezkedik el, amelyen túl már a normális vízfolyadék van jelen.

FRANK és WEN (1957) a hidratációs vizet ilyen mozdulatlan héjak alakjában képzeli el. A SAMOLOW (1957) által megadott kép ezzel ellentétes; ő az ion közvetlen környezetében vizsgálja a vízmolekulák kicserélődését. Ha a kicserélődés viszonylag ritkán fordul elő, akkor az ion hidratációja nagy;

ez az eset áll fenn a vízmolekulánál kisebb ionokra („szerkezetalkotó ionok”). A vízmolekulánál nagyobb ionokra (például: K^+ , Cs^+ , Cl^- — „szerkezetbontó ionok”) a vízmolekulák kicserélődésének mértéke az ion közvetlen környezetében megnő. A kicserélődés még a normális víz eseténél is könnyebben mehet végbe (a kicserélődés kisebb aktivációs energiát kíván meg), ekkor beszélünk az úgynevezett „negatív hidratációról”.

A kation hidratáció mechanizmusa nem teljesen tisztázott. Nem ismeretes, hogy a kicserélhető kationok hidratációs mechanizmusa az oldat szabad ionjáiéval megegyezik-e. Így a kicserélhető kationok hidratációját csak hipotetikus alakban vizsgálhatjuk.

4. A Gouy - Chapman-féle kettősréteg elmélet

Amint azt fentebb említettük, az agyagrészecske negatívan töltött és ezt a negatív töltést a kicserélhető kationok semlegesítik. Ezen kationoknak csupán egy része van a részecske felületének közvetlen szomszédságában, a többi a részecske felületétől különböző távolságban mozog a termikus energia miatt. A részecske felületétől való távolság szerinti kationeloszlást az elektromos potenciál függvényében a Boltzmann-féle tétel alapján ki lehet számítani. (VERWEY és OVERBEEK, 1948.):

$$n_+ = n_0 \exp(-z_+ e\psi/kT) = n_0 \exp(-Y), \quad (1)$$

ahol

- n_+ — az átlagos koncentráció (a kationok száma köbcéntiméterenként) a részecske felületétől olyan távolságra, ahol az elektromos potenciál átlagos értéke ψ ;
- n_0 — az ionok koncentrációja (az ionok száma köbcéntiméterenként) a részecske felületétől olyan távolságra, ahol $\psi = 0$;
- z_+ — a kicserélhető kationok vegyértéke;
- e — az elemi töltés — $4,803 \times 10^{-10}$ e. s. e.;
- k — a Boltzmann állandó — $1,38 \times 10^{-16}$ erg/ K° ;
- T — a hőmérséklet Kelvin-féle fokokban;
- Y — a dimenziótlan potenciálfüggvény.

Az elektromos potenciáeloszlást a Poisson-féle egyenlethől számíthatjuk ki:

$$\Delta\psi = \frac{-4\pi\rho}{\epsilon},$$

ahol

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

a Laplace-féle operátor; ez lemezszerű részecske és vékony kettős réteg fel-tételezésével így redukálható:

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

Itt

x — a részecske felületétől mért távolság;
 ϱ — a térfogati töltéssűrűség e. s. e/cm^3 -ben;
 ε — a dielektromos állandó.

A Gouy—Chapman-féle elmélet további feltételezései:

1. a kationt (dimenziótlan) ponttöltésként kezeljük;
2. a dielektromos állandó a térerősségtől független állandó;
3. az agyagrészecskék két irányban végtelen kiterjedésű δ vastagságú lemezek (az élhatás elhanyagolható);
4. a felület σ töltéssűrűsége állandó.

A fent említett egyenletekből az elektromos potenciál a részecske felületétől mért távolság függvényében kiszámítható:

$$\exp(Y/2) = \frac{\exp(Z/2) + 1 + \exp(Z/2) - 1 \exp(-\xi)}{\exp(Z/2) + 1 - \exp(Z/2) - 1 \exp(-\xi)} \quad (3)$$

Itt

$Z = ze\psi_0/kT$ az elektromos potenciál dimenziótlan függvénye a részecske felületén

$$\xi = x\kappa$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi ne^2 z^2}{\varepsilon kT}}$$

A fent említett egyenlet egyszerűsíthető Z és ξ bizonyos határok közé eső értékeire.

A Gouy—Chapman-féle elmélet alapjául szolgál a szomszédos agyagrészecskék kettősrétegei kölcsönhatásának kiszámítására.

5. Az agyagrészecskék kölcsönhatása

a) Kettős réteg taszítás

Amikor a szomszédos agyagrészecskék kettősrétegei kölcsönhatásba kerülnek, akkor taszítás jön létre, az ún. *kettősréteg-taszítás*. A taszító nyomás a fent említett Gouy—Chapman-féle elméletből kiszámítható:

$$P_R = 2nkT(\cosh Y_d - 1) \text{ din/cm}^2, \quad (4)$$

ahol

$Y_d = ze\psi_d/kT$ — az elektromos potenciál dimenziótlan függvénye az egymástól $2d$ távolságra levő agyagrészecskék között középen véve,

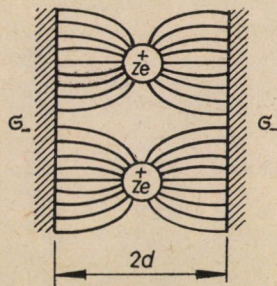
$$Y_d = \ln \frac{\pi}{\Delta}, \quad \text{ha } Y_d > 1,$$

$$Y_d = 2 \ln \frac{\cosh \Delta + 1}{\cosh \Delta - 1}, \quad \text{ha } Y_d < 1,$$

$\Delta = \kappa(d + x_0)$ és x_0 annak a részecske belsejében levő elméleti síknak a részecske felületétől való távolsága, ahol $\psi = 0$.

Többen rámutattak arra, hogy a fent említett erősen elméleti megfontolások a gyakorlatban nagyon fontosak lesznek. NORRISH és RAUSELL COLOM (1961) szerint a Li — vermiculit kísérletileg talált duzzadási nyomásának értéke jól megegyezett a számított PR értékkel. BOLT (1956) a Na — illit duzzadási nyomásának kísérletileg meghatározott és számított értéke között talált jó egyezést. A Ca—illitben az egyezés rossz volt.

A gyakorlati feladatokban két további erő játszik a duzzadási problémákban szerepet: az ionrács vonzás és az él-felület vonzás. Az utóbbi erő valószínű értékét $2,4 \cdot 10^4$ din/cm² körülnek határozták meg Li-vermiculit esetére.



3. ábra. Két montmorillonit lemez közötti ionrács vonzás vázlatos rajza

A gyakorlati problémákban a fent említett taszító erő szintén fontos szerepet játszik. Összefüggést állapítottak meg a montmorillonit-tartalom (ez a leginkább duzzadó agyagásvány), a kationcserélőképesség és a duzzadó-készség között hydgeszcezi agyagminták esetére. A mintákat egy építkezésnél 3,2 m mélyről vették.

Nyilvánvalóvá vált, hogy mind a duzzasztott minták végső víztartalma, mind pedig a vizsgált agyakok duzzadóképesége összhangban van a kettős-réteg-elmélet eredményeivel. Az előbb már említettük (2.a), hogy a felületi töltéssűrűség arányos a CEC-vel és mivel az elektromos potenciál σ függvénye, a taszítónyomásnak szintén növekednie kell, ha nő a felületi töltés.

Ilyen egyszerű összefüggés azonban csak az ugyanazon helyről vett minták esetében található. Különböző helyekről származó mintákra, amelyek egymástól az ásványtani összetétel szempontjából nemcsak mennyiségileg, hanem minőségileg is különböznek, a CEC és a duzzadóképeség közötti összefüggés bonyolultabb lehet.

Arra vonatkozóan is állnak adatok rendelkezésre (a szerző még nem publikált munkája*), hogy a montmorillonit agyakok nyírási szilárdságának

* Minősítő dolgozat.

legalábbis egy része a kettős réteg taszításból származik. A plasztikus határhoz közeleső víztartalmak bizonyos értékeire a számított P_R és az

$$\frac{1}{2} (\sigma_1 - \sigma_3)$$

képlettel meghatározott nyírási szilárdság között nagyon jó egyezés van.

II. táblázat

Bydgoszcz-i agyagok duzzadó tulajdonságai

A fűrés száma	Duzzadás természetes állapotban		Duzzadó-képesség %	Víz tartalom		Közéltő montmorillonit-tartalom %	CEC meq./100 g	
	behátás nélkül %	átgyúrva %		kezdő	vég		- 0,09 mm	-
				állapotban, %				
5	7,4	25,8	47,8	35,1 37,1 13,9	49,8 61,9 88,2	75	66	71
11	14,3	24,6	26,4	17,2 22,3 5,9	36,9 39,7 57,8	40	43,5	50
13	6,1	27,7	27,6	24,5 21,1 6,3	35,3 40,8 56,7	50	44,5	53

b) *A van der Waals-féle vonzóerő*

A gáznemű, folyékony és szilárd testek minden atomja és molekulája között vonzóerők hatnak, amelyeket van der Waals-féle vonzóerőknek nevezünk. Az erők oka háromféle hatás (VERWEY és OVERBECK (1948)):

1. a *Debye-féle, vagy irányítási hatás* — ha két molekula állandó dipólus, akkor egymást irányítják és eredményképpen kölcsönös vonzás jön létre;

2. a *Keesom-féle vagy indukciós hatás* — minden egyes molekuladipólus indukál egy másik molekulában és a vonzás nő ezen kölcsönös polarizáció által;

3. a *London-féle vagy diszperziós hatás* — ez a van der Waals-féle vonzóerők leguniverzálisabb része. Minden atom átmenetileg dipólusnak tekinthető az elektronok mag körüli mozgása miatt. Ez a mozgás töltésingadozást eredményez. Utóbbi ingadozó elektromos dipólust indukál a tekintett atom közelében levő összes többi atomban.

Az elmélet a következő képletet adja a van der Waals-féle vonzóerőkre:

$$P_A = - \frac{A}{48} \left[\frac{1}{d^3} + \frac{1}{(d + \delta)^3} - \frac{2}{\left(d + \frac{\delta}{2}\right)^3} \right] (\text{din/cm}^2), \quad (5)$$

ahol

- A — a kölcsönható atomoktól függő állandó. (Agyagokban általában a 10^{-12} erg értéket tételeznek fel.)
 d — a párhuzamos agyagrészecskék közötti távolság fele,
 δ — az agyagrészecske vastagsága.

A szerző még közzé nem tett eredményei azt mutatják, hogy a van der Waals-féle vonzóerők elsősorban a nagy víztartalmú, montmorillonitikus agyagok húzó szilárdságában játszanak szerepet. Bizonyos jelek arra mutatnak, hogy a van der Waals-féle vonzóerők okozzák kis víztartalom mellett (a plasztikus határ alatt) a nyíró szilárdság egy részét.

c) Az ionrács-vonzás

Amint azt fentebb említettük, a részecske felülete negatívan töltött és ezt a töltést olyan kicserélhető kationok semlegesítik, amelyek az agyaglemezek részecskéi között vannak. Képzeljük el most, hogy minden kation a két párhuzamos agyagrészecske között, középen levő síkban helyezkedik el. Ezek itt egy bizonyos ionrácsot alkotnak és vonzást gyakorolnak mindkét agyagrészecskére. Így elképzelhető, hogy az agyagrészecskék egymást vonzzák. Ezt a vonzóerőt ki lehet számítani, ha a kationok síkját és a részecske felületét egy kondenzátor lemezeinek tekintjük:

$$P_I = - \frac{2 \pi \sigma^2}{\epsilon} \text{ din/cm}^2 \text{ (NORRISCH után)}. \quad (6)$$

MC EWAN kiszámította az ionrács vonzó potenciálját, ha két agyagrészecske kicserélhető kationjainak síkjai egymástól r távolságban vannak:

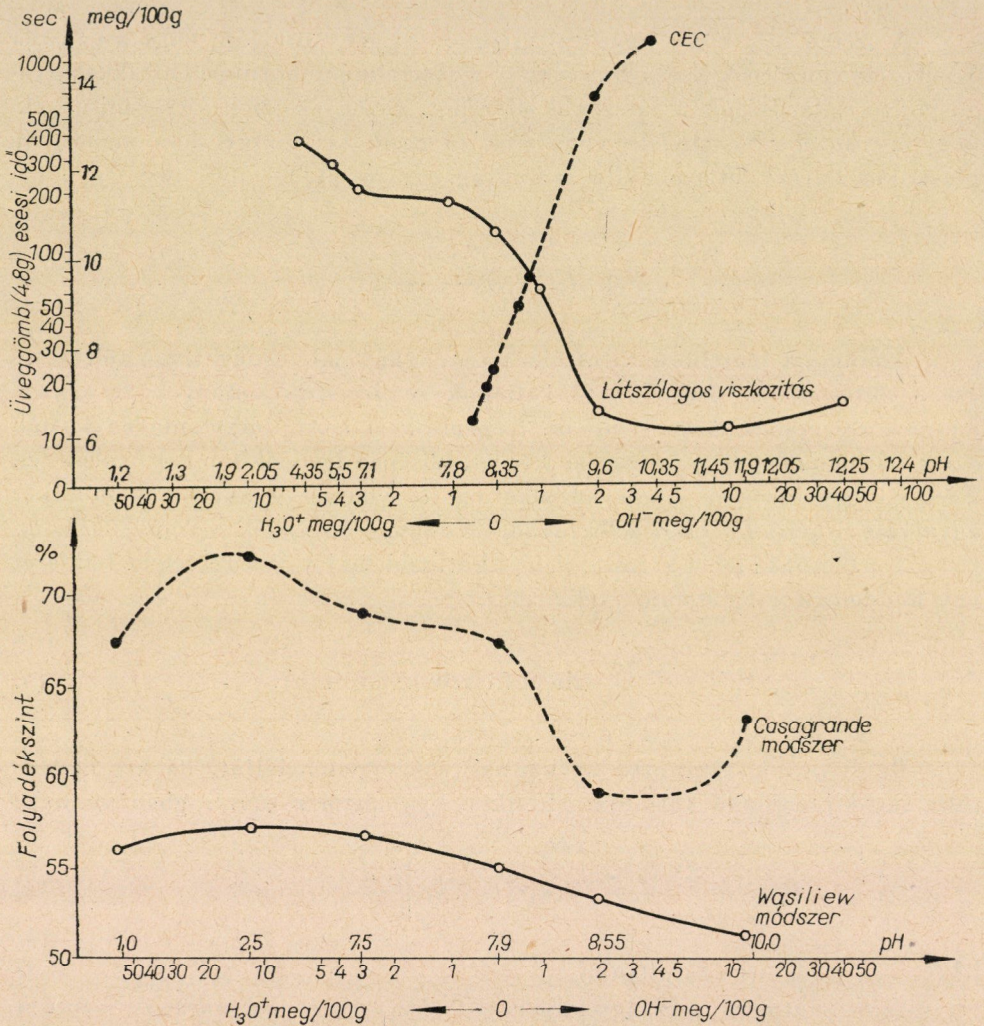
$$V_I = - \frac{8 \pi \sqrt{\sigma^3 e z}}{\epsilon} \exp \left(- 2 \pi r \sqrt{\frac{\sigma}{e z}} \right) \text{ erg/cm}^2. \quad (7)$$

Itt ϵ — a dielektromos állandó.

Az atomátmérő nagyságrendjébe eső részecsketávolságokra a NORRICH után számolt ionrács vonzás igen nagy ($\sigma = 4 \cdot 10^4$ e. s. e/cm^2 esetén 100 kp/cm^2). Lehetséges, hogy ez az erő bizonyos tartományok különböző részei között hat. Azok a tartományok, ahol ilyen nagy vonzóerők állnak fenn, nem roncsolódnak szét az olyan mérnöki létesítményeknél, ahol a nyomás a 100 kp/cm^2 -t nem haladja meg. Ezen tartományok képződésének folyamatát megkönnyítik azok az erők, amelyek az agyagrészecskére mint állandó dipólusra a szomszédos agyagrészecske elektromos terében hatnak.

d) Az él-felületi vonzóerő

Amint azt a 2 d pontban hangsúlyoztuk, előfordulhat, hogy a részecske éle a felülethez képest ellentétesen töltött. Ebben az esetben a részecskék élei és felületei között egy elektrosztatikus vonzóerő lép fel, s ez szükségképpen



4. ábra. Az H_3O^+ - és az OH^- -ionok addíciójának befolyása a viszkozításra, a folyadékhatárra és a kation kicserélő képességre Sedlec kaolinit esetére

befolyásolja az agyag viselkedését. Ennek az erőnek az oldat pH-értékétől kell függnie, mivel a pozitív éltöltés nő, ha a pH csökken. A CEC-nek szintén csökkennie kell csökkenő pH-val, mivel az arányos a felületen levő negatív töltés sűrűségével. A kísérleti vizsgálatok a fentieket bebizonyították. A 4. ábra

a H_3O^+ - és az OH^- -ionok addíciójának a Sedlec-kaolinit viszkozitására, folyékonysági hatására és a CEC értékére való befolyását mutatja.

NORRISH és RAUSELL COLOM (1961) fent említett duzzadási mérései azt mutatják, hogy a vermiculit él-felületi vonzóerejének nagyságrendje $2,5 \times 10^4$ din/cm². A kaolinitban ez az erő jóval nagyobb lehet, mivel az élő környezet aránya a kaolinitban a 12%-ot is elérheti.

Ezen él-felületi vonzást a szemcseméret eloszlásának meghatározásakor a minimumra kell csökkenteni. E célból vízüveget (poliszilikát-ionok), ammóniát (OH^- -ionok), vagy polifoszfát-ionokat használunk a részecskék élein levő pozitív töltések semlegesítésére. Ezután főleg taszító erők hatnak a különböző agyagrézecskek között, és így jó diszperziót érhetünk el. (*Diszperzió*n az olyan kolloid szuszpenziót értjük, amelyben csak taszító erők hatnak, szemben a *pehelyesedéssel*, amelyben vonzóerő is hat.)

Ha jó diszperziót értünk el, akkor az összekevert szuszpenzió kettősen törővé válik, párhuzamosan irányított részecskenyalábokkal, míg a pelyhesedett szuszpenzió összekeverésekor egyöntetűnek tűnik.

e) *Első és másodlagos valencia kötések*

Ha az elemekből kristályos szerkezetek, vagy agyagásványok képződnek, az elsődleges valencia kötések (ionos vagy kovalens, azaz atomos kötések) hatnak az atomok vagy az ionok között. Ezek a kötések nem tisztán kovalensek s nem is tisztán ionosak, hanem keverték. Felteszik például, hogy a Si—O kötés 50%-a kovalens és 50%-a ionos. Elképzelhető, hogy ha két agyagrézecske közvetlen érintkezésére sor kerül, akkor elsődleges valencia kötések kialakulására kerülhet sor az élék, vagy az egyik részecske éle és a másik felülete között. Az ilyen kötések létrejöttét az a tény is elősegítheti hogy a részecskék élén a kristályrács oldott, vagy részben oldott ionjai foglalhatnak helyet. Az elsődleges valencia kötések létrejöttét az agyagvázra ható terhelés is elősegítheti.

A főbb másodlagos valencia kötések a van der Waals-féle kötések (amelyeket már az előbb tárgyaltunk), valamint a hidrogén kötések. H kötés képződik, amikor egy elektromosan negatív ionhoz (például O^{2-} -hoz) kapcsolódó hidrogénmag egy másik molekula elektronegatív ionjának közelébe kerül. Ezek a kötések minden folyékony és szilárd anyagban jelen vannak. Az agyagásványok kutatói közül vannak, akik felteszik, hogy a H kötések tartják össze a kaolinitrészecske különböző lemezeit és hogy az egyik lemez OH rétege és a szomszédos lemez O rétege között alakulnak ki. Nem minden kutató osztja ezt a feltevést, amely tagadja az ilyen kötések létrejöttének térbeli lehetőségét.

Nincs kizárva, hogy ilyen kötések jöhetnek létre az egyik részecske éle és a másik felülete között is. Kérdés azonban, hogy fontos szerepet játszanak-e

az agyag műszaki tulajdonságainak meghatározásában, mivel az elsődleges valencia kötéseknel körülbelül tízszerre gyengébbek (a H kötés energiája $5 \div 6$ kcal/mol, míg a Si—O kötés energiája 89,3 kcal/mol).

f) *Állandó és indukált dipólus az elektromos térben*

A bentonit elektrooptikai tulajdonságainak vizsgálata a következő eredményeket adta (SHAH, THOMPSON, HART, 1963). A szuszpendált bentonitrészecske gyenge elektromos térben állandó dipólusként viselkedik. Az állandó dipólus tengely azonos az agyagrészecske szimmetria tengelyével (*c*-tengely). Amint a térerősség valamely határozott érték fölé emelkedik, a bentonitrészecske indukált dipólusként kezd viselkedni, amelynek dipól tengelye azonos a részecske fél nagytengelyével.

Így gyenge térben az agyagrészecske merőlegesen, erős térben párhuzamosan áll a térerő vonalaihoz képest. Ezek az irányító erők túl gyengék ahhoz, hogy a normális mérnöki eljárásokban mérhetőek legyenek, de fontosak lehetnek az agyagtömeg szövetének kialakulásában (lásd alább).

Az állandó dipólus szabadenergiája elektromos térben:

$$U_p = - \frac{\mu^2}{3 kT} E^2, \quad (8)$$

ahol

μ — az állandó dipolmomentum
 E — az elektromos térerősség.

Az indukált dipólus szabadenergiája elektromos térben az

$$U_i = - \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (9)$$

képletből számítható ki, ahol α a polarizálhatóság.

A részecske felületéhez közel az elektromos térerősség nagyon nagy, nagyságrendje 10^6 V/cm. Elképzelhető, hogy ha egy másik agyagrészecske a tekintett részecskéhez nagyon közel van (majdnem közvetlenül érintkezik vele) és olyan θ szöget zár be vele, amely nagyobb mint 45° , akkor az említett erők miatt merőlegesen fognak elhelyezkedni.

Az elektromos potenciál a részecske felületétől mért távolság függvényében exponenciálisan csökken. Így a térerősség ugyancsak csökken és 100 \AA távolságban 10^4 V/cm nagyságrendű. Várható tehát, hogy ha az *A* agyagrészecske 45° -nál kisebb θ szöget zár be a *B* agyagrészecskével és nem érintkezik vele közvetlenül, akkor a *B* részecske elektromos tere az *A* részecskét mint állandó dipólust a *B*-vel párhuzamos helyzetbe igyekszik irányítani.

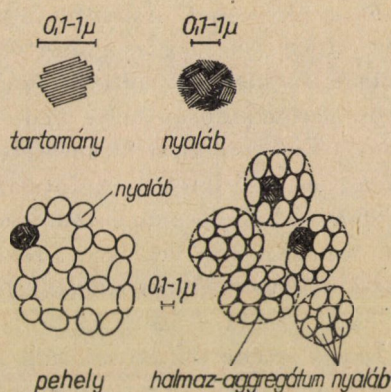
Ebben az esetben felléphet az ionrács vonzás, amely a részecskék közötti távolságot csökkenti és létrejöhet egy úgynevezett tartomány (lásd előbb).

Az előbb mondottak spekulatív értékűek, de van logikai alapjuk.

6. Az agyag szövetszerkezete

Az agyag szerkezetének fogalma az

1. agyagszövetet — homogenitást és részecske elrendeződést;
2. az agyagrészecskék között ható erőket foglalja magában.



5. ábra. Az agyagszerkezet vázlatos rajza

A második problémakört már megvizsgáltuk, most az elsővel fogunk foglalkozni:

Homogenitás. Amint azt megvizsgáltuk (2. a), az agyagrészecske egy (Na-Montmorillonit) vagy több olyan lemezből épül fel, amelyek egymással párhuzamosak és amelyek meghatározott kristályegységet alkotnak.

Több jel mutat arra, hogy az agyagrészecskék egymással párhuzamosan helyezkednek el tartományokat alkotva. Valószínű, hogy a tartomány képződéskor szomszédos részecskék elektromos terében állandó dipólusra ható erők vesznek részt (lásd 5. f).

Mai elképzelések szerint a tartományok nyalábokba, ezek pedig halmazokba (aggregátumokba) vagy pelyhekbe (flokulátumokba) egyesülnek. Valószínű, hogy a nyalábképződéskor az él-felületi vonzás játszik szerepet. Nyilvánvaló, hogy az a körülmény, hogy a részecskék aggregátumokba vagy flokkulátumokba egyesülnek-e, nagyban befolyásolja az agyag mechanikai tulajdonságait. A flokkulált szerkezet összenyomhatósága nagyobb és nyírási szilárdsága alacsonyabb, mint az aggregált rendszeré.

Jelenleg nincs olyan közvetlen ellenőrzési módszer, amely segítségével a fenti elképzelések helyességét ellenőrizhetnők.

Sokkal jobb helyzetben vagyunk a részecskék kitüntetett irányára — irányított elhelyezkedésére — vonatkozó mérések terén. Sok közvetlen és közvetett módszer van az agyagrészecskék kitüntetett irányának mérésére. Ezek közül a legjobb a röntgensugár diffrakció. A visszaverődés relatív intenzitása, amely 002 és 020 közé esik, a részecskék kitüntetett irányainak kvantitatív mértékéül szolgál (MARTIN 1962).

Több módszerrel kimutatták, hogy a mérnöki eljárások az agyagrészecskék kitüntetett irányait megváltoztatják. Így konszolidáció során az agyagrészecskék a terhelésre merőlegesen helyezkednek el. Az egydimenziós konszolidáció során tehát a részecskék irányítottsága nő; háromdimenziós konszolidáció pedig nem változtatja meg az irányítottságot.

Több egymástól független kísérlet mutatja, hogy az agyagrészecskék a nyírási síkban egymásra párhuzamosan helyezkednek el. Így nyilvánvaló, hogy az agyag tömegének részecskéi által kitüntetett irány befolyásolja az agyag nyírási szilárdságát. A kísérletek megmutatták, hogy nemcsak az átlagos kitüntetett irány fontos, hanem annak homogenitása is. Ha az agyagmintában olyan helyek vannak, amelyekben a részecskék párhuzamosan helyezkednek el, akkor ezek a helyek „potenciálisan” nyírási síkokat képeznek és csökkentik a minta nyírási szilárdságát. Ez a $\tau_s = (1/2)(\bar{\sigma}_1 - \bar{\sigma}_3)$ max ($\Phi = 0$) analízist érinti. Ennek értéke telített mintákban főleg a minta hézagtérfogatától és a részecskék által kitüntetett irányok homogenitásától (vagy inkább azok véletlen homogenitásától) függ.

Úgy tűnik, hogy a belső súrlódási szög (az effektív feszültségek függvényében) függ a minta átlagos kitüntetett irányától.

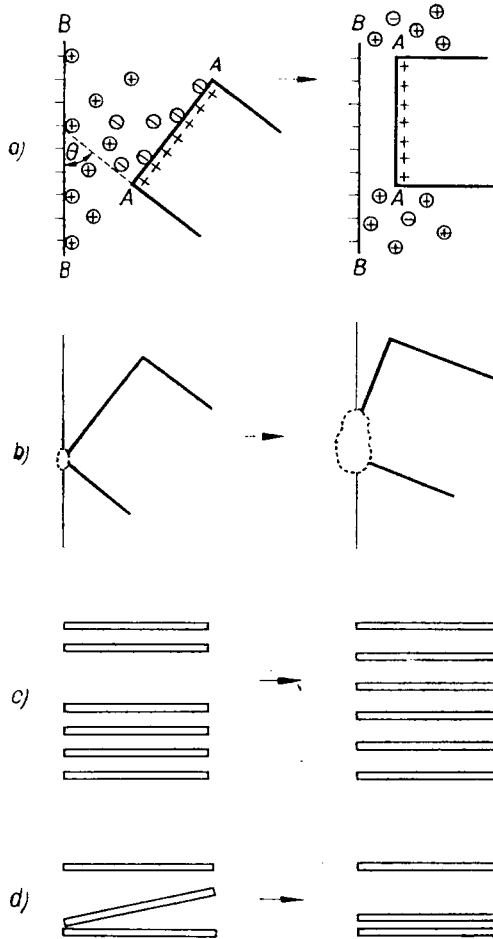
7. Miként értelmezhetők a műszaki tulajdonságok az agyag szerkezetének segítségével?

Az agyagoknak sok olyan tulajdonságuk van, amelyeket nem lehet maradéktalanul megérteni, megmagyarázni, vagy értelmezni anélkül, hogy az agyag ultramikroszkópos tulajdonságait figyelembe ne vennők. Példa erre a szilárdság csökkenése vagy növekedése az időben, a szilárdság csökkenése az átgyúrás után. Ez alábbi megfontolást csak hipotetikus jellegűnek fogadhatjuk el, a jelenségek alaposabb ismerete megerősítheti vagy megcáfolhatja azt.

Az agyagok szilárdságának növekedése állandó víztartalom mellett a következőket okozhatják:

1. részecskeátrendeződés (a Θ szög növekedése) és iondiffúzió;
2. elsődleges valencia kötések képződése;
3. a víztartalom eloszlásának megváltozása.

1. A részecske szélének pozitív töltése okozza a vonzó jellegű él-felületi erőt. Ez az erő egyrészt arra törekszik, hogy az *A* részecske éle és a *B* részecske egy felülete közötti távolságot csökkentse, másrészt, hogy önmagát erősítse. Ha az agyagrészecskék között a távolság elég kicsiny és így az *A*



6. ábra. Az agyagok nyírási szilárdsági időbeli változásának okaként szereplő lehetséges folyamatok vázlatos rajza

részecske a *B* részecske erős elektromos terében van, akkor az *A* részecske indukált dipólusként viselkedhetik ebben az elektromos erőterben. Ez az elektrosztatikus vonzóerővel együtt a θ szög növekedésére és arra vezet, hogy a két részecske egymásra merőlegesen helyezkedjék el (6a ábra).

Mind az *A* részecske felületén, mind pedig a *B* részecske élén a kicserélhető ionok kettősrétegei helyezkednek el. Mivel ezek az ionok állandó ter-

mikus mozgásban vannak, elhagyhatják a kettősréteg környezetét. De a szabad felületen helyükbe más ionoknak kell lépniök, hogy az elektromos semlegesség feltétele kielégüljön. Nem ez a helyzet a B részecske felületének és az A részecske élének környezetében. Ha ebből a környezetből egyidejűleg diffundált ki egy pozitív és egy negatív ion, akkor az elektromosemlegesség még megmarad, de a vonzóerő nőni fog. Így mindazon erők, amelyek az A és B részecskék rendszerében hatnak, idővel a θ szög növekedéséhez, a távolság csökkentéséhez és a vonzóerő növekedéséhez vezetnek. Ez megmagyarázhatja a nyírási szilárdság időbeli növekedését.

2. Ha az A és B agyagrészecske közvetlenül érintkeznek, akkor közöttük primer valencia kötések jöhetnek létre. Lehetséges, hogy a részecskék közötti távolság csökkenése és a θ szög növekedése miatt a kötéstépződés folyamata az időben erősödik, és így a nyírási szilárdság növekedéséhez szintén hozzájárul (6b ábra).

3. Elképzelhető, hogy a víztartalom telített mintában egyenlőtlenül oszlik el, vagy hogy a részecskék közötti távolság a mintán belül változik. Ennek oka többek között például a dinamikus tömörítés lehet. Nyilvánvaló, hogy a nyírás azokban a síkokban jön létre, amelyekben a részecskék közötti távolság a legnagyobb és így a részecskék közötti vonzóerő a legkisebb. A rendszer idővel olyan egyensúlyi állapotra törekszik, amelyben a részecskék közötti hatótávolságok egyenlők és a víztartalom egyenletesen van elosztva. A részecskék közötti erő és így a nyírási szilárdság a rendszer második állapotában magasabb az első állapothoz képest. Ez tehát további oka lehet a nyírási szilárdság növekedésének (6c ábra).

A nyírási szilárdság idővel csökkenhet is. Hogyan magyarázhatjuk meg ezt a jelenséget? Ha az A és B részecske által bezárt szög nagyon kicsiny és a részecskék nem érintkeznek közvetlenül, akkor az elektromos térben állandó dipólusra ható erő a részecskéket egymással párhuzamos helyzetbe igyekszik állítani. Ha a távolság ekkor kisebb közöttük, mint az újrendeződés utáni átlagos távolság, akkor a víztartalom eloszlása megváltozik oly módon, hogy a részecskék közötti erő és a nyírási szilárdság csökkenjen (6d ábra).

Természetesen a bizonyos idő elteltével mért nyírási szilárdság a fent említett folyamatok eredőjeként áll elő. Elképzelhető tehát, hogy ha a 6a–c ábrán bemutatott folyamatok vannak túlsúlyban, akkor bizonyos idő múltán a nyírási szilárdság nő és esetleg azután csökken, vagy fordítva. A fent vázlatosan említett folyamatok viszonylagos aránya a nyírási szilárdság időbeli csökkenését vagy növekedését okozza.

8. Zárószó

A szerző olyan fiziko-kémiai folyamatokat igyekezett ismertetni, amelyek az agyagokban léfolyó jelenségek értelmezésében segítséget nyújthatnak. Ezeket az elméleteket kiterjedtebben és nagyobb irodalomjegyzékekkel már

másutt is ismertette (STEPKOWSKA, 1964). Az a törekvése, hogy ilyen értelmezést nyújtson, a kísérletek hiánya miatt sok esetben tisztán spekulatív volt. Mindazonáltal megpróbálta bemutatni, hogy milyen lehetőségeket nyújtanak ezek az elméletek a mérnöknek a „miért” kérdésre adandó válasz megfogalmazásában. A szerző erősen reméli, hogy ezekben az elméletekben a talaj mechanikai fejlesztése és további interpretációk lehetősége rejlik.

Végül hangsúlyozni kell, hogy a szerző köszönettel tartozik dr. R. T. MARTIN és T. W. LAMBE, valamint C. C. LADD professzoroknak, akiknek az előadását a szerzőnek szerencséje volt hallgatni a *Massachusetts Institute of Technology*-ban 1962-ben.

IRODALOM

1. BOLT, G. H.: Physico-chemical Analysis of the Compressibility of Pure Clays. *Geotechnique* V. VI. 1956, Nr. 2. p. 86.
2. FRANK, H. S.—WEN, W. Y.: Structural Aspects of Ion-solvent Interaction in Aqueous Solutions; A Suggested Picture of Water Structure. *Discussions of the Faraday Society*, (1957) No. 24. p. 133—140.
3. MARTIN, R. T.: Water Vapor Sorption on Kaolinite; Entropy of Adsorption. *Proceedings of the 8th National Conference on Clays and Clay Minerals, Norman oklah.*, 1959. Pergamon Press 1960.
4. MARTIN, R. T.: The Nature of Soil Structure. (Research on The Fundamentals of Soil Behavior, Chapt. IV). Massachusetts Institute of Technology, Research Report R 62—14, *Soil Eug. Div. Publ. No. 122*, 1962.
5. NORRISH, K.—RAUSELL—COLOM, J. A.: Low Angle X-ray Diffraction Studies of the Swelling of Montmorillonite and Vermiculite. *Proceedings of of the 10th National Conference on Clays and Clay Minerals*, University of Texas, 1961; Pergamon Press 1963.
6. STEPKOWSKA, E.: Problemy Chemii Fizycznej w Mechanice Gruntow. *Archiwum Hydrotechniki*, (1964) T. XI. Z. 4. p. 513—579.
7. SALOILOV, O. YA.: A New Approach to the Study of Hydration of Ions in Aqueous Solutions. *Discussion of the Faraday Society*. No 24, 2957, p. 141—150.
8. SHAH, M. J.—THOMPSON, D. C.—HART, C. M.: Reversal of Electrooptical Birefringence in Bentonite Suspensions. *Journal of Physical Chemistry* (1963) V. 67. p. 1170—1178.
9. VERWEY, M. J. W.—OVERBEEK, J. TH. G.: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier Publ. Comp., 1948.