

ZASTOSOWANIE METODY SEM-EDXRA W BADANIACH SKŁADU MINERALNEGO FRAKCJI KOLOIDALNEJ RĘDZIN

Z. Zagórski

Zakład Gleboznawstwa, Katedra Nauk o Środowisku Glebowym
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
ul. Rakowiecka 26/30, 02-528 Warszawa
e-mail: zagorski@delta.sggw.waw.pl

Streszczenie: Badano metodą SEM-EDXRA frakcje koloidalne czterech rodzajów rędzin. Na podstawie obserwacji w SEM submikroskopowej budowy agregatów i analizy składu chemicznego w EDXRA stwierdzono charakterystyczny typ mineralogiczno-chemiczny frakcji koloidalnej dla każdego rodzaju rędziny:

1. kaolinitowy dla rędzin reliktowych;
2. illitowy dla większości rędzin jurajskich i dewońskich;
3. smektytowy dla rędzin kredowych wytworzonych z miękkich margli
4. krzemionkowy dla rędzin kredowych wytworzonych z odwapnionych margli i opok wapnistych.

Wyniki badań SEM-EDXRA potwierdzono metodami XRD i XRF.

Przeprowadzone badania wskazują na możliwość szerokiego stosowania metody SEM-EDXRA do badania składu mineralnego gleb. Uzyskane wyniki mogą mieć też znaczenie dla określenia genezy gleb oraz wyjaśnienia niektórych właściwości fizycznych i chemicznych.

Słowa kluczowe: SEM-EDXRA, rędziny, minerały.

WSTĘP

Gleby wapniowcowe wyróżniają się z pośród innych gleb mineralnych znaczną odrębnością cech i właściwości. Jest to związane z ich specyficznym wapienno-krzemianowym substratem glebowym [1]. Ważnym składnikiem tego substratu są najdrobniejsze cząstki glebowe zgrupowane w obrębie frakcji koloidalnych. Ich skład mineralny jest uważany za czuły wskaźnik genetyczny. Na jego podstawie możliwe jest wykazanie nie tylko pochodzenia substratu

glebowego (auto- lub allogeniczności), ale również można ocenić rodzaj, przebieg i zaawansowanie (wiek) procesu glebotwórczego [1, 13].

Określenie składu mineralogicznego gleby nie zawsze jest proste. Z reguły są to badania czasochłonne, wymagające wysoce specjalistycznej aparatury (najczęściej dyfraktometrów RTG) a poprzez to i kosztowne. W niniejszej pracy autor przedstawił próbę zastosowania metody SEM-EDXRA dla określenia składu mineralnego frakcji koloidalnej w różnego rodzaju rędzinach.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań były próbki frakcji koloidalnych ($<2,0 \mu\text{m}$) wydzielone z następujących rędzin:

próbka 1 – profil Olsztyn (Jura Krakowsko-Częstochowska), poziom B(re) rędzina reliktowa wytworzona z wapieni jurajskich;

próbka 2 – profil Kowala (Góry Świętokrzyskie), poziom ABbr, rędzina brunatna wytworzona z wapieni dewońskich;

próbka 3 – profil Kije (Niecka Nidziańska), poziom ACca, rędzina właściwa wytworzona z margli kredowych;

próbka 4 – profil Mnichów (Płaskowyż Jędrzejowski), poziom Bbr, rędzina brunatna wytworzona z odwapnionych margli kredowych.

Z próbek przed badaniem usunięto węglany oraz substancję organiczną.

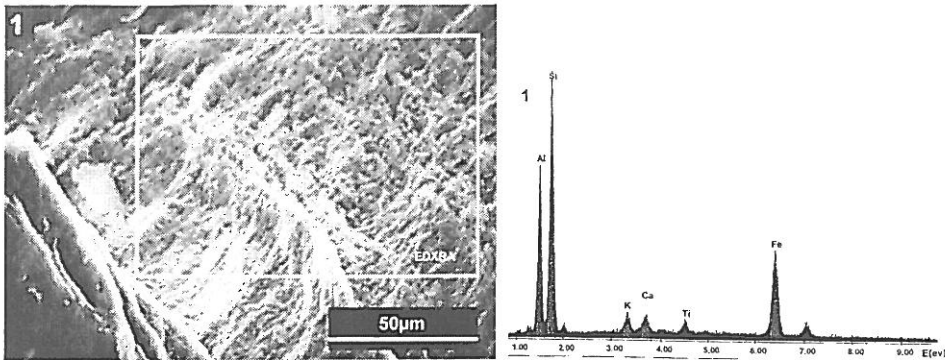
Analizę SEM-EDXRA przeprowadzono na agregatach otrzymanych poprzez swobodną sedimentację frakcji i wysuszeniu w temperaturze pokojowej. Wykorzystano aparaturę SEM-EDXRA firmy Cambridge IC. Stosowano napyłanie węglem. Uzyskano obrazy mikroskopowe frakcji koloidalnych w dużym powiększeniu (200x – 1,2kx) oraz szacunkowy skład chemiczny dla głównych pierwiastków tj. Si, Al, Fe, K, Mg Ca (rejestracja linii K_{α}).

W celach porównawczych w tych samych próbkach frakcji określono całkowity skład chemiczny metodą XRF (aparatura Philips PW 2400) oraz skład mineralny metodą XRD (aparatura Bruker/AXS).

WYNIKI

Uzyskane obrazy mikroskopowe w SEM wykazują różnice w budowie agregatów utworzonych z poszczególnych próbek frakcji koloidalnych. Agregaty frakcji pochodzącej z poziomu reliktoowego B(re) rędziny jurajskiej posiadają zwartą (zbitą) budowę z charakterystyczną, równoległą mikrolaminacją. Cechą wyróżniającą jest ostrokrawędzista i szorstka powierzchnia przełamu. Skład chemiczny uzyskany z EDXRA cechuje wąski stosunek Si do Al i znaczna zawar-

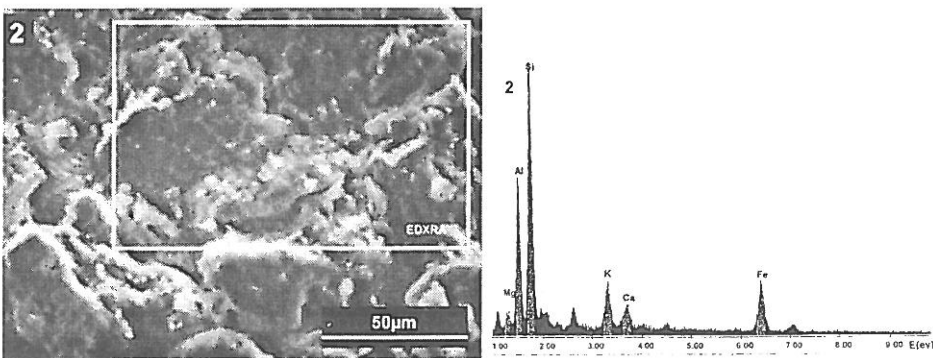
tość żelaza. Rozpatrywane łącznie zdjęcia SEM i wykresy EDXRA wskazują, że frakcję tworzy kaolinit (Rys.1). Związki żelaza nie stanowią samodzielnej fazy mineralnej (np. getytu) a tylko są rozproszone wśród minerałów ilastych w postaci uwodnionej.



Rys. 1. Analiza SEM-EDXRA frakcji koloidalnej rędziny reliktywnej wytworzonej z wapieni jurajskich – próbka nr 1, profil Olsztyn, poziom B(re).

Fig. 1. SEM-EDXRA image of the colloidal fraction of relict rendzina developed from Jurassic limestone – sample no 1, profile Olsztyn, horizon B(re).

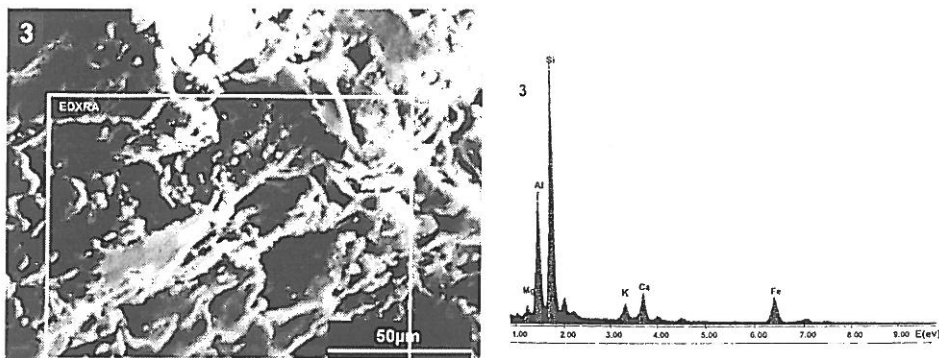
Agregaty powstałe z frakcji pochodzącej z rędziny dewońskiej składają się z luźnie ułożonych dużych elementów w kształcie płytek (Rys. 2). Jest to typowa cecha dla glebowych illitów [5,11]. Na illit wskazuje również znaczna ilość potasu wykazana metodą EDXRA oraz stosunek Si/Al (Rys. 2) [12].



Rys. 2. Analiza SEM-EDXRA frakcji koloidalnej rędziny brunatnej wytworzonej z wapieni dewońskich – próbka nr 2, profil Kowala, poziom ABbr.

Fig. 2. SEM-EDXRA image of the colloidal fraction of brown rendzina developed from Devonian limestone – sample no 2, profile Kowala, horizon ABbr.

Agregaty frakcji z rędziny kredowej wytworzonej z margli (profil Kije) mają budowę typu „zlepu”, składającego się z niekształtnych, miejscami postrzępionych składników (Rys. 3). Taka budowa morfologiczna jest charakterystyczna dla frakcji zawierającej duże ilości smektytu. Również zawartości podstawowych składników chemicznych uzyskane z EDXRA wskazują na obecności smektytu.

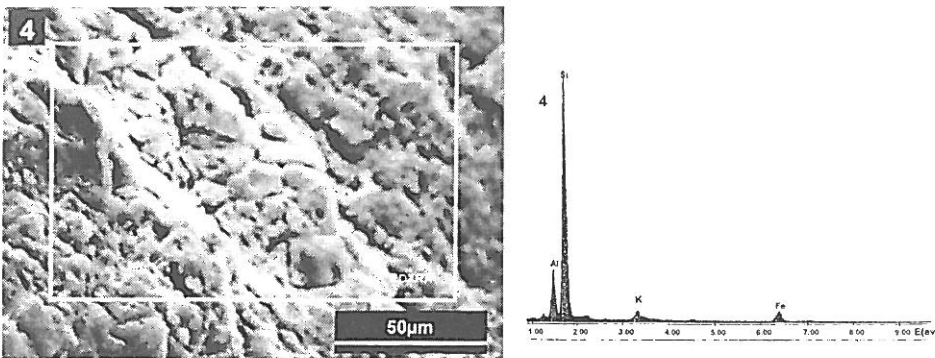


Rys. 3. Analiza SEM-EDXRA frakcji koloidalnej rędziny właściwej wytworzonej z margli kredowych – próbka nr 3, profil Kije, poziom Aca.

Fig. 3. SEM-EDXRA image of the colloidal fraction of proper rendzina developed from Cretaceous marls – sample no 3, profile Kije, horizon ACca.

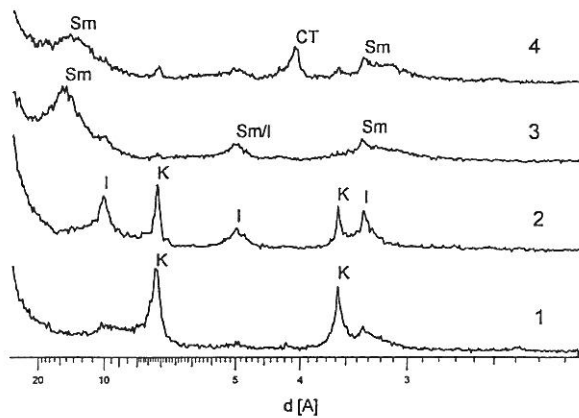
Inny typ budowy występuje w agregatach frakcji pochodzącej z rędziny kredowej wytworzonej z odwapnionych margli (profil Mnichów). Są to duże agregaty o bardzo charakterystycznej powierzchni przypominającej „baranki” (Rys. 4). Agregaty zbudowane są z mikroskopień, pomiędzy którymi występuje znaczna ilość wolnych przestrzeni. Są to typowe formy nagromadzenia wtórnej SiO_2 a nie minerałów ilastych. Dowodem jest analiza EDXRA pokazująca bardzo dużą zawartość Si, przy jednocześnie niewielkiej ilości Al (Rys. 4).

Potwierdzeniem rozpoznania składu mineralnego badanych frakcji koloidalnych metodą SEM-EDXRA są wyniki otrzymane z dyfraktometrii rentgenowskiej oraz fluorescencji rentgenowskiej. Na dyfraktogramach poszczególnych frakcji widoczne są wyraźne refleksy opisujące kaolinit, illit, smektyt czy opal CT (Rys.5). Całkowita analiza chemiczna w dużej mierze potwierdza szacunkową zawartość Si, Al, Fe, K a wyliczone na jej podstawie stosunki molarne $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ są charakterystyczne dla poszczególnych minerałów ilastych (Tab. 1) [10, 12].



Rys. 4. Analiza SEM-EDXRA frakcji koloidalnej rędziny brunatnej wytworzonej z odwapnionych margli kredowych – próbka nr 4, profil Mnichów, poziom Bbr.

Fig. 4. SEM-EDXRA image of the colloidal fraction of brown rendzina developed from decalcified Cretaceous marls – sample no 4, profile Mnichów, horizon ACca.



Rys. 5. Dyfraktogramy (XRD) frakcji koloidalnych różnych rodzajów rędzin. Preparaty surowe. 1, 2, 3, 4 - numery próbek. K – kaolinit; I – illit; Sm – smektyt; CT – opal CT.

Fig. 5. Diffractograms (XRD) for the colloidal fractions of different type Rendzina soils. Non-treated specimens. 1, 2, 3, 4 – no samples. K – Kaolinite; I – Illite; Sm – Smectite; CT – Opale CT.

Tabela 1. Skład chemiczny frakcji koloidalnej rędzin oznaczony metodą XRF**Table 1.** Chemical composition for the colloidal fractions of rendzina soils determined XRF method

Próbka	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	St.z*	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ **
	%											
1	41,53	0,84	26,04	9,71	0,05	1,03	1,40	1,02	1,14	2,41	14,43	2,71
2	45,50	0,67	22,26	7,68	0,03	2,21	1,51	1,18	4,24	0,95	15,47	3,47
3	48,59	0,22	15,44	5,73	0,03	2,41	2,54	1,25	1,37	0,36	19,26	5,35
4	67,40	0,66	9,81	3,98	0,02	0,85	0,30	2,05	1,47	1,33	14,23	11,68

* St. z – Strata zarowa; ** Stosunki molekularne

DYSKUSJA

Prowadzone dotychczas badania gleb metodą SEM-EDXRA dotyczyły przede wszystkim chemicznego zróżnicowania substratu glebowego [2-4]. Wg Grabowskiej-Olszewskiej [5,6] submikroskopowe struktury utworzone przez poszczególne minerały ilaste mogą stanowić wskazówki dla identyfikacji składu mineralogicznego gruntów i skał. Przeprowadzona na podstawie tych wskazówek analiza zdjęć z SEM pozwoliła określić rodzaj występujących minerałów w poszczególnych frakcjach koloidalnych. Identyfikację znacznie ułatwiło zastosowanie analizatora EDXRA.

Uzyskane w EDXRA szacunkowe zawartości Si, Al, Fe i K nie tylko umożliwiły weryfikację rozpoznania mineralogicznego w SEM, ale wskazały również na generalny typ chemiczny substratu glebowego. Ma to znaczenie dla badania genezy rędzin, gdzie ważną rolę odgrywa również odwołanie się do geochemii podłoża (skały macierzystej) [7]. Jest to widoczne np. w rędzinach reliktowych, w których wąski stosunek Si/Al oraz obecność dużej ilości Fe wskazują, że źródłem substratu były zwietrzliny typu terra rosa, ukształtowane przez procesy wietrzenia w klimacie gorącym (tzw. wietrzenie sialitowe) [4,8-10].

Uzyskany w wyniku analizy SEM-EDXRA skład mineralogiczny i chemiczny jest w dużej mierze przybliżony, i wyraża raczej charakterystyczny „typ mineralogiczno-chemiczny” substratu glebowego. W przypadku rędzin taka informacja

jest już wystarczająca, jako że można ją odnieść do konkretnego rodzaju rędziny.

Badane frakcje reprezentują cztery różne typy mineralogiczno-chemiczne, właściwe dla poszczególnych rodzajów rędzin:

1. kaolinitowy dla rędzin reliktowych;
2. illitowy dla większości rędzin jurajskich i dewońskich;
3. smektytowy dla rędzin kredowych wytworzonych z miękkich margli;
4. krzemionkowy dla rędzin kredowych wytworzonych z odwapnionych margli i opok wapniстых.

Analiza SEM-EDXRA może również posłużyć dla wyjaśnienia niektórych właściwości fizycznych gruntów i gleb [5]. Wykazane różnice w budowie wewnętrznej agregatów, pod względem przestrzennego ułożenia poszczególnych składników, mają znaczenie dla takich właściwości fizycznych gleb jak przepuszczalność i zdolność do tworzenia struktury. Mimo że badane agregaty zostały utworzone sztucznie (przez swobodną sedimentację cząstek z zawiesiny), niektóre charakterystyczne cechy strukturalne (np. mikroporowatość, agregacja) występują również w stanie naturalnym [11]. W przypadku frakcji kaolinitowej nastąpiło bardzo silne spojenie minerałów ilastych w jednolitą nieporowatą masę. Wg Grabowskiej–Olszewskiej i in. [5] jest to typowe dla ilów kaolinitowych i stanowi ich ważną mikrocechę rozpoznawczą. Być może znacząca rolę odegrała tu też duża ilość związków żelaza, które spoiły poszczególne krystality kaolinitu. Efektem wytworzenia się takiej budowy wewnętrznej jest bardzo duża zwięzłość i brak przepuszczalności poziomów reliktowych typu terra rosa [8].

W innym przypadku duża ilość wolnych przestrzeni widoczna w agregatach zbudowanych z krzemionki z pewnością wpływa na wzrost przepuszczalności w rędzinach wytworzonych z odwapnionych margli i opok.

Specyficzna budowa agregatów illitowych i smektytowych wskazuje na możliwość łatwego tworzenia dużych, poliskładnikowych agregatów np. z humusem glebowym. Sprzyja to tworzeniu struktury gruzełkowej.

Przedstawione powyżej wyniki badań wskazują, że za pomocą metody SEM-EDXRA można w dosyć łatwy sposób określić skład mineralny frakcji koloidalnej gleby. Zważywszy na coraz większą dostępność tej metody badawczej oraz na inne jej walory naukowe, być może stanie się ona jedną ważniejszych w gleboznawstwie a jej zastosowanie będzie coraz powszechniejsze.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Na podstawie obserwacji submikroskopowej budowy agregatów w SEM i analizy składu chemicznego w EDXRA można określić charakterystyczny typ mineralogiczno-chemiczny frakcji koloidalnej rędzin. Ma to duże znaczenie dla rozpoznania genezy rędzin.
2. Analiza SEM-EDXRA może być wykorzystana dla wyjaśnienia niektórych właściwości fizycznych rędzin, np. zwięzłości, przepuszczalności lub struktury.

PIŚMIENNICTWO

1. **Dobrzański B., Konecka-Betley K., Kuźnicki F., Turski R.:** Rędziny Polski. Roczn. Nauk Rol., D-20, 1-143, 1987.
2. **Drozd J., Kowaliński S., Licznar M.:** Application of scanning electron microscopy in micromorphological studies of soil structure. Pol. J. Soil Sci., 15, 2, 151-154, 1982.
3. **Drozd J., Kowaliński S., Licznar M., Licznar S.:** Utilisation de la microscopie électronique (scanning) et de la microanalyse dans les études morphologiques des certaines rendzines. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 132, 123-130, 1986.
4. **Licznar S., Drozd J., Licznar M.:** Badanie zwietrzelin reliktowych wapieni jurajskich przy zastosowaniu metod submikromorfologicznych. Roczn. Glebozn., 48, (1/2), 71-77, 1997.
5. **Grabowska-Olszewska B., Osipov V., Sokolov V.:** Atlas of The Micostructure of Clay Soils. PWN, Warszawa, 1984.
6. **Grabowska-Olszewska B.:** Mikrostruktury gruntów spoistych. W: Metody badań gruntów spoistych. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 7-21, 1990:
7. **Kabata-Pendias A.:** Badania geochemiczno-mineralogiczne dwóch rędzin woj. Kieleckiego. Roczn. Nauk. Rol., 98-A-3, 339-347, 1966.
8. **Konecka-Betley K.:** Gleby reliktowe wytworzone ze skal węglanowych na obszarze Gór Świętokrzyskich i ich obrzeżeniu. Roczn. Glebozn., 27, (2), 49-71, 1976.
9. **Leszczyńska E.:** Gleby typu czerwoziemnego i rędziny jurajskie. Roczn. Nauk Rol., D-120, 1-128, 1966.
10. **Pédro G.:** La genese des argiles pédologiques, ses implications minéralogiques physicochimiques et hydrique. Sci. Géol. Bull., 37, 333-347, 1984.
11. **Sides G, Barden L.:** The microstructure of Dispersed and Flocculated Sample of Kaolinite, Illite and Montmorillonite. Canadian Geotechn. Journ., 8, 3, 391-399, 1971.
12. **Stoch L.:** Mineraly ilaste. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1974.
13. **Zagórski Z.:** Clay minerals of brown rendzina soils from the Małe Pieniny Mts. Ann. Warsaw Agricult. Univ. SGGW, Agriculture, 35, 21-29, 1999.

APPLICATION OF SEM-EDXRA METHOD IN STUDIES
MINERALOGICAL COMPOSITION OF THE COLLOIDAL
FRACTION OF RENDZINA SOILS

Z. Zagórski

Division of Soil Science, Department of Soil Environmental Sciences
Warsaw Agricultural University – SGGW
Rakowiecka 26/30, 02-528 Warszawa
e-mail: zagorski@delta.sggw.waw.pl

Summary: The colloidal fractions of four different types of Rendzina soils were analyzed. SEM views of the sub-microscopic aggregate composition and EDXRA chemical composition analyses point to a characteristic mineralogical-chemical pattern of the colloidal fraction for each type of the Rendzina soil:

1. kaolinitic - for relict rendzina soils,
2. illitic - for most Jurassic and Devonian rendzina soil,
3. smectitic - for Cretaceous rendzina soils developed from soft marls,
4. siliceous - for Cretaceous rendzina soils developed from decalcified marls and calcareous opokas.

The SEM-EDXRA results were confirmed by XRD and XRF methods.

The carried out investigations show a wide application of the SEM-EDXRA method for investigation of soil origin and for the explanation of some of their physical and chemical attributes.

K e y w o r d s: SEM-EDXRA, rendzina soils, minerals.