

EDYTA GROBELSKA

Kielce University of Technology  
Faculty of Civil and Environmental Engineering  
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7  
25-314 Kielce, Poland

e-mail: edytagrobelska@gmail.com

# THE IMPACT OF MOISTURE AND CYCLIC FREEZING ON THE NON-FREEZING WATER OF MONO-IONIC BENTONITES

## Abstract

*In this study the effects of cyclic freezing and moisture content on unfreezable water content were investigated. Six monoionic forms of bentonite were used in experimental program. Samples were tested with Differential Scanning Calorimetry (DSC) method. The analysis of the results was done with Universal Analysis 2000 software and JETHRO program. Using statistical analysis as the tool it can be assumed, that the unfreezable water content of bentonite depends to some extent on the soil moisture content. The influence of cyclic freezing on unfreezable water content was not statistically significant.*

**Keywords:** bentonite, freeze-thaw cycle, differential scanning calorimetry, unfrozen water, unfreezable water

## 1. Introduction

Bentonites belong to the group of cohesive soils, being composed primarily of montmorillonite. This mineral is formed as a result of weathering volcanic tuffs in the alkaline and highly basic environment [1]. Hydromicas and montmorillonite are two most common argillaceous mineral. At present, this mineral is undergoing hypergenic processes which result in its metamorphosis. In Poland pure montmorillonite rocks are rare [2]. Despite this fact, conducting research on these soils is of real use not only for scientific reasons, but also practical ones – to be applied in industry. Many Polish companies deal in importing bentonites from abroad, e.g. from the USA, Slovakia and Turkey. The demand for this raw material is systematically growing, especially in broadly understood environmental protection, construction industry and even medical sciences. On account of their special expansive qualities and high adsorption potential for water, bentonites are applied for building protective barriers used in waste dumping. They are also indispensable in removing toxic chemical compounds from the environment [4]. In recent years it has become popular to use bentonites to seal dikes. In building industry bentonites are also used to stabilize boreholes and deep ditches.

The properties of montmorillonite clays are due to their specific structure of 2:1 type. The elementary surfaces of adjacent packets are occupied by oxygen atoms, which results in a weak bond between the packets. Molecules of water and other polar liquids may easily get into spaces, weakening the operating intermolecular forces. This provides excellent conditions for ionic exchange in these soils [1]. The minerals from this group are highly hydrophilic (they manifest a high level of swelling and considerable moisture.)

The structure of bentonites may undergo modifications as a consequence of: moisture, cyclic freezing, the kind of exchangeable action the changes in the above mentioned parameters influence many engineering-geological properties of the soil. The impact of the changeable action on the non-freezing water (whose content depends on the temperature) is well examined [5]. The objective of this work is to define the impact of moisture and cyclic freezing on the non-freezing water, whose content does not depend on temperature. Water has a significant impact on concrete. According to Lebediev [6] there are 5 states of water in the ground: vapour, bound water (tightly or loosely bound water), free water (capillary and gravitational), water in the solid state, water of crystallization and chemically bound water. The equilibrium freezing temperature for

the free water is steady and equals 273.15 K (0°C) For soil this temperature ( $T_0$ ) depends mostly on moisture [5, 7, 8]. This temperature is an important parameter in the water-soil system, as above this temperature ice is absent from the system. Kozłowski concluded [5] that a certain part of water does not freeze at the  $T_0$  temperature. It is only through further lowering of the system temperature that the next portions of water freeze. In the wet ground there is a fraction of water, which does not change its state of matter in a broad range of negative temperatures. It is the so called non-freezing water. Its content is usually defined analogously to moisture expressed in the percentage share of the mass of the skeleton (1):

$$u = \frac{m_u}{m_s} \quad (1)$$

with:  $m_u$  – the mass of the unfrozen water,  $m_s$  – the mass of the skeleton.

The change of the content of the non-freezing water in the soil depends closely on the temperature (Fig. 1).

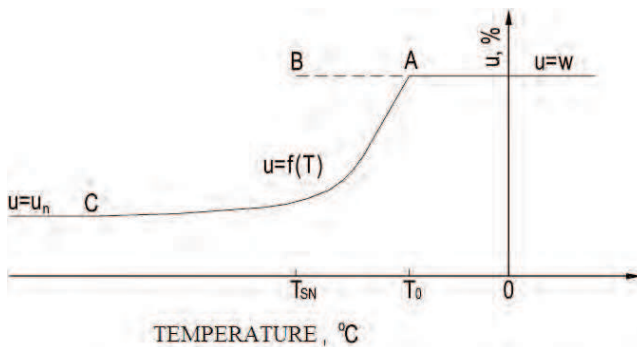


Fig. 1. The curve of the content of the unfrozen water in relation to temperature [5]

For temperatures higher than  $T_0$  ice is not present in the system and the content of the unfrozen water  $u$  equals the total wetness  $w$ . During lowering the system temperature it is possible to overcool to the temperature of spontaneous nucleation  $T_{SN}$  (B of the diagram) in which crystallization begins. Next as a result of the emission of the latent heat there occurs a rapid increase of the temperature up to the value of  $T_0$  (point A of the diagram). Further quasi-statistical cooling leads to a gradual change of the content of the unfrozen water on the way AC. During the warming up from the negative temperatures there occurs the increase of the content of the unfrozen water on the way CA. At the  $T_0$  temperature the last ice crystals melt and the content of the unfrozen water equals  $w$  again [5].

In the water-soil system the following division of the non-freezing water can be assumed: unfrozen water

adsorbed on flat surfaces of crystallites, quasi-thin layer on top of ice and free water which does not freeze below 0°C [5].

In natural conditions a certain part of the unfrozen water does not freeze at all. This part is defined as the non-freezing water. The percentage share of the non-freezing water in the sample can be determined with equation (2). It is the difference between the total content of water in the sample and the content of ice [5].

$$u_n = w - \frac{100\Delta h}{Lm_s} \quad (2)$$

with:  $L$  – latent heat of the ice melting,  $\Delta h$  – the total heat effect of the ice melting,  $m_s$  – the mass of the skeleton.

The content of the non-freezing water in bentonites is to a certain degree connected with tightly bound water – so called hygroscopic water [2]. The properties of tightly bound water are similar to those of a solid. Moreover, this water has a considerable cohesiveness and resiliency. Its mean freezing temperature is -78°C and it depends on the mineral composition. It is estimated that with the temperature -70°C there is still 7% of the unfrozen water [9], according to the author it is only at -193.8°C that the water in soils freezes completely. The question of the impact of the cyclic freezing-thawing (CFT) on the non-freezing water appears an important issue to tackle. Engineering experiments prove that CFT has a negative impact on the subgrade soil [10]. Moreover Kozłowski's studies also proved [11] that this phenomenon modifies the specific surface area and the ion distribution parameters. Consequently, it may have an influence on the content of the non-freezing water. According to Anderson and Hoekstry [12], the inner-packet water of the bentonites migrates during freezing into the pore space and it is only there that the crystallization takes place. However, the results of the conducted SEM observations [11] revealed that the direction in which those microstructure's changes go is not so clear, which additionally hinders the proper defining of the impact of CFT on the non-freezing water. The diversity and ambiguity of the processes accompanying CFT was also discussed by Yong et al. [13] and Kumor [10].

This work attempts to answer the question: to what degree moisture and CFT affect the amount of the non-freezing water in mono-ionic bentonites. The basic experimental method to be used was the differential scanning calorimetry (DSC). The data obtained as a

result of this measurement will undergo an analysis developed by Kozłowski [5]. The obtained results underwent statistical analysis using the Stat-Crunch programme enabling data analysis in the network.

## 2. The characteristic of the examined soils

The research on the phase composition was conducted on the following samples:

- four mono-ionic forms of bentonite: B-Ca<sup>2+</sup>, B-Mg<sup>2+</sup>, B-Na<sup>+</sup>, B-K<sup>+</sup>;
- naturally sodium bentonite from Wyoming: B-Wy;
- naturally calcium bentonite from Texas: B-St.

Bentonite from Chmielnik, which is commonly regarded as a model bentonite [14] provided a base material for mono-ionic clays. It is practically a pure montmorillonite with 3-4% admixtures of volcanic glaze, quartz of pyroclastic origin, feldspars, biotites and chlorites [15]. The montmorillonite content on the basis of vapour sorption [16] accounted for 96% [5]. This value corresponds to the results of the analyses DTA, DTG and RTG published in the works of Heflik [15], and Grabowska-Olszewska [14]. The value of the total volume of the cation exchange C.E.C. amounts to 112.7 mval/100 g. In the sorption complex the calcium cation Ca<sup>2+</sup> constitutes 87% and magnesium cation Mg<sup>2+</sup> – 12% [14].

The mono-ionic forms of montmorillonite were obtained by repeated saturation of the fraction < 0.063 mm and eliminating the dissolved substances by diffusion. The pastes were then dried at room temperature until they achieved the required wetness and kept in a sealed container for app. Three weeks before the experiment. The detailed preparation of the samples is presented in Kozłowski's work [5]. The basic properties [5] are presented in Table 1. The values of the specific surface area were obtained by means of sorption test for vapour (WST) [16].

**Table 1.** The properties of mono-ionic forms of bentonites

Kind	Main cation	granulometric composition			Borders of consistency		Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	
	[% C.E.C.]	sand [%]	dust [%]	clay [%]	w <sub>p</sub> [%]	w <sub>L</sub> [%]	outer	inner
B- Ca <sup>2+</sup>	96	2	64	34	69.7	106.8	122	732
B- Mg <sup>2+</sup>	96	5	61	34	75.8	105.9	122	732
B- Na <sup>+</sup>	81	0	8	92	86.5	253.7	110	644
B- K <sup>+</sup>	76	2	68	30	66.0	93.2	56	336

The basic properties of the bentonite from Wyoming and Texas are presented in Table 2.

**Table 2.** The properties of the bentonite from Wyoming and the bentonite from Texas

Origin	B- Wy	B- St
	USA, state of Wyoming, Crook county	USA, state of Texas, Gonzales county
Main cation	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Volume of ionic exchange – C.E.C [mEq/100g]	76.4	84.4
Specific surface area (outer) by nitrogen sorption [m <sup>2</sup> /g] [m <sup>2</sup> /g]	31.82	83.79

## 3. The Methodology

The phase composition was studied by means of differential scanning calorimetry (DSC). It is the most suitable method presently available for studying the phase composition of water [5]. Calorimetric measurements were performed by means of DSC Q200 calorimeter produced by TA Instruments – a company recognized worldwide for high technology products. It has a built-in Tzero technology that provides the highest stability and repeatability of the base line combined with the highest sensitivity and resolution.

The calorimeter works according to the principle that the sample's temperature changes constantly within a certain assumed range. In a differential system the temperature changes occur simultaneously in the pan with the examined sample and in the empty reference pan. The possible thermal effects in the sample cause a delay or advance of the sample temperature against the temperature of the empty reference pan. In the graph showing the heat power output in relation to temperature  $q(T)$  this fact is reflected as an appropriate peak (Fig. 2) The area under the graph of power in relation to time represents heat.

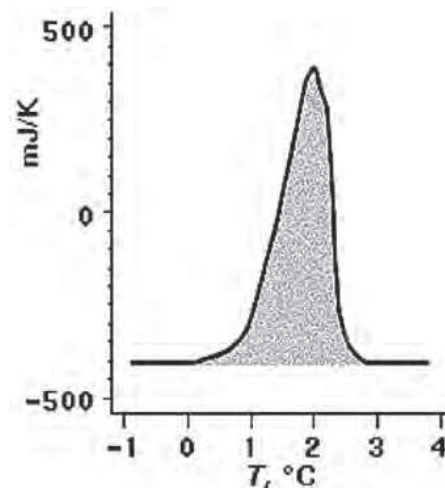


Fig. 2. An example of a registered DSC file

The identification of the file position (together with the temperature of the beginning  $T_p$  and the end ( $T_k$ ) of the file) creates difficulties while analysing the DSC results. The phase transitions of pure crystalline substances give sharp peaks, whereas the ice melting in the water-soil system takes place in a wide range of temperatures and initially gives only insignificant thermal effects. The so called short-term noise resulting from the discontinuity of the calorimetric signal also makes the identification difficult. As a consequence of the noise, the rectilinear shape of the signal graph  $q(T)$  in the range of the ice pre-melting temperatures merely approximates the real signal graph. Therefore, the base line approximation using the smallest squares method was performed. A set of signal values ranging from  $-20^\circ\text{C}$  to  $-12^\circ\text{C}$  was selected on the basis of the visual identification of the file beginning temperature for the received thermograms. It may be assumed that at the temperature of the phase change beginning the signal values start to move away from the approximating straight line. In consequence of the short-term noise, an accidental set of several adjacent signal values may appear above the base line [5]. Considering the presence of the short-term noise Kozłowski [5] developed an algorithm of searching the  $T_p$  temperature based on checking the succeeding signal values, starting from the maximum and moving towards the beginning of the file. The first encountered signal lower than the extrapolated value of the base line means the border of the straight line segment without the phase change and the preceding checked value constitutes the beginning of the file. Thus all the signal values within the file are higher than the values extrapolated by the base line equation. The method correctness was checked by using it to search the temperature of the beginning of the pure ice thawing file. An analogous procedure was used in order to find the end of the file temperature, but with the base line approximation within the range of  $+5^\circ\text{C}$  to  $+9^\circ\text{C}$  [5].

In order to define the heat of the phase change within new temperatures  $T_p$  i  $T_k$ , it is necessary to create between them "liquid" base line, taking into account the specific heat change of the sample ingredients. The „liquid" base line between  $T_p$  i  $T_k$  was constructed numerically according to Kozłowski's instructions [5]. Equation (3) describes the function of the file  $h(T)$  corrected against the liquid base function:

$$h(T_i) = g(T_i) - \overline{g(T_i)} \quad (3)$$

assuming that:

$$\overline{g(T)} = a_s(T)T + b_s(T) \quad (4)$$

with:  $\overline{g(T)}$  – quasi-linear equation describing the coordinates of points of the imagined base line within the range  $[T_p; T_k]$ ;  $a_s(T), b_s(T)$  – coefficients dependent on temperature.

The research method enabled:

- more precise defining of the characteristic temperatures of the  $T_p$  i  $T_k$  file,
- determining the liquid base line under the change file, connected with the change of the heat capacity of the sample in the course of the phase change,
- determining the function of the corrected file against the liquid base line  $h(T)$ ,
- calculating the total heat effect of the phase change as the area under the file  $h(T)$  and on this basis calculating the content of the non-freezing water  $u_n$ .

### 3.1. Research design

A sample of the soil paste in plastic state and weighing 5-12 mg was placed in the aluminium calorimetric pan with the diameter of 6 mm. In order to facilitate the heat flux, the samples were given a homogeneous form of a flat layer covering the bottom of the pan. The sealed pan with the sample was weighed with the accuracy of  $10^{-6}$  g and kept in special containers. Directly before the examination the pan with the sample was weighed again to check the seal. After placing the pans in the socket A of the calorimeter (the empty reference pan was placed in socket B where it stayed all the time), the chamber of the calorimeter was locked and previously prepared research programme was started. The programme included 5 freeze-thaw cycles. The freezing was conducted at the rate of  $-2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  to the temperature of  $90^\circ\text{C}$ . After a 5-minute temperature stabilization at the level of  $90^\circ\text{C}$  there came the heating at the rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  to the temperature of  $20^\circ\text{C}$ . After a 30-minute stabilization the cycle was repeated 4 times. The examination of one sample in the calorimeter took over 8 hours. After that time the sample was taken out of the calorimeter and weighed again with the accuracy of 0.01 mg to check the seal. Then the calorimetric pan was pierced and dried at the temperature of  $110^\circ\text{C}$  in order to define the moisture.

5 samples of pastes were taken from each of the six kinds of bentonites and examined for the sake of this work. The final effect of the DSC was a period covering five full freeze-thaw cycles. Because of the overcooling (occurring during freezing) only the cycles of the sample thawing, marked with the succeeding

even numbers: 2, 4, 6, 8, 10, were examined in this work. The handling of data from the thermal analysis was done by means of the Universal Analysis 2000 software, which enabled separating single cycles from the graph and changing them into the digital form. The next step in the handling of the data was the work in the Jethro programme created by Kozłowski [5] in order to convert the change heat into the non-freezing water. The data prepared in such a form were later transformed to Excel and underwent statistical analysis by means of the StatCrunch software.

**4. The research results**

As it has been mentioned before, the content of the non-freezing water ( $u_n$ ) may depend on many factors. They include e.g. the kind of the exchangeable cation, cyclic freezing, moisture. Comparing the mean values of the non-freezing water in different kinds of bentonites, it has been revealed that the impact of the mineral composition is significant (Table 3). It has been confirmed by the variance analysis (Table 4) and the presented diagram (Fig. 3).

**Table 3.** The general statistics of the non-freezing water

	B-Ca <sup>2+</sup>	B-Mg <sup>2+</sup>	B-Na <sup>+</sup>	B-K <sup>+</sup>	B-Wy	B-St
min $u_n$	29,57	26,80	28,48	15,79	21,79	25,79
max $u_n$	33,94	32,92	29,98	16,91	25,18	30,00
mean $u_n$	31,99	30,94	29,19	16,22	23,05	27,75

**Table 4.** Variance analysis – the impact of the cation on the non-freezing water

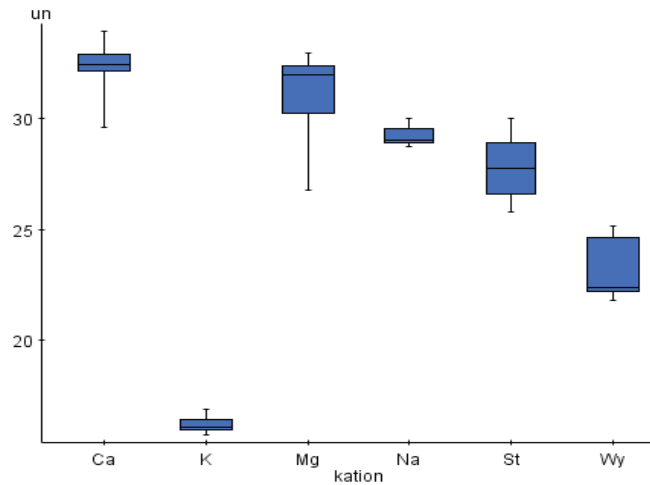
**ANOVA table**

Source	df	SS	MS	F-Stat	P-value
Treatments	5	3720.498	744.0996	420.54523	<0.0001
Error	119	210.55489	1.7693688		
Total	124	3931.053			

kation	Sample Var.	DF	Chi-Square Stat	P-value
Ca	1.7654786	24	42.371487	0.0234
K	0.1043142	19	1.9819698	<0.0001
Mg	4.045992	24	97.1038	<0.0001
Na	0.15678869	14	2.1950417	0.0003
St	1.9461882	19	36.977577	0.016
Wy	1.5750005	19	29.925009	0.1055

The value obtained in the test for the statistic  $F$ , smaller than 0.0001, is lower than the statistical significance 0.05. The null hypothesis should be rejected. That means that there are at least two groups in which the mean

values  $u_n$  significantly differ. The conducted chi-square test showed, that the impact of the mineral composition on the non-freezing water is significant on the level 0.05 in four out of five of the examined bentonites (Table 3). The significance of the mineral composition was also evaluated on the basis of the graph of the mean values  $u_n$  in the analysed groups (Fig. 3)



**Fig 3.** The content of the non-freezing water (%) in particular kinds of bentonite

**4.1. The impact of the cyclic freezing on the non-freezing water in the bentonites**

In order to evaluate the impact of the cyclic freezing, moisture, and the interaction of these factors on the non-freezing water (Table 5), the multiple regression analysis was conducted by means of the StatCrunch software. The non-freezing water was the dependent variable; whereas moisture, cycle (2, 4, 6, 8, 10) and the interaction of these factors were the independent variables. Figure 4 presents the distribution of the non-freezing water in different thawing cycles.

**Table 5.** The multi-factor variance analysis

**Parameter estimates:**

Variable	Estimate	Std. Err.	Tstat	P-value
Intercept	19.465328	5.4784517	3.5530708	0.0007
w	0.13835195	0.06567814	2.1065142	0.0393
CYKL	-0.17604262	0.8259077	-0.21315049	0.8319
CYKL * w	0.002066545	0.009901352	0.2087134	0.8354

**Analysis of variance table for multiple regression model:**

Source	DF	SS	MS	F-stat	P-value
Model	3	69.61051	23.203505	9.674584	<0.0001
Error	61	146.30228	2.398398		
Total	64	215.91278			

**Summary of fit:**

Root MSE: 1.5486761  
R-squared: 0.3224  
R-squared (adjusted): 0.2891

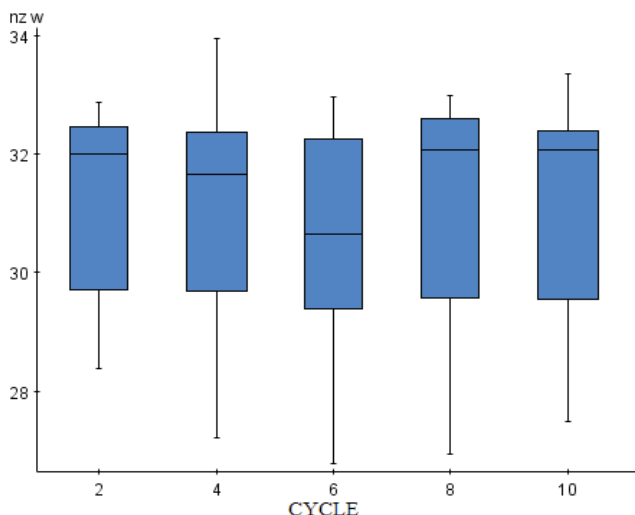


Fig. 4. The content of the non-freezing water (%) in different thawing cycles

The results of the regression analysis show that cyclic freezing does not have a significant impact on the content of the non-freezing water. The level of statistical significance is 0.83 and the null hypothesis is rejected at the level of 0.05. A similar result is visible in the impact on the non-freezing water of both moisture and cycle at the same time.

**4.2. The impact of moisture on the non-freezing water in the bentonites**

The impact of moisture on the non-freezing water showed considerable symptoms of the model significance (Table 5). The level of statistical significance was 0.039. Therefore a single-factor regression analysis was applied to evaluate the impact of moisture on the non-freezing water in different cycles (Table 6).

Table 6. The dependency of moisture on the non-freezing water in different cycles

<p><b>Simple linear regression results for CYKL=2:</b>                      R (correlation coefficient) = 0.5875                      R-sq = 0.34511894                      Estimate of error standard deviation: 1.3755292</p> <p><b>Parameter estimates:</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Parameter</th> <th>Estimate</th> <th>Std. Err.</th> <th>DF</th> <th>T-Stat</th> <th>P-Value</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Intercept</td> <td>19.924686</td> <td>4.6394944</td> <td>11</td> <td>4.2945814</td> <td>0.0013</td> </tr> <tr> <td>Slope</td> <td>0.13391623</td> <td>0.055620346</td> <td>11</td> <td>2.407684</td> <td>0.0348</td> </tr> </tbody> </table> <p><b>Analysis of variance table for regression model:</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Source</th> <th>DF</th> <th>SS</th> <th>MS</th> <th>F-stat</th> <th>P-value</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Model</td> <td>1</td> <td>10.968282</td> <td>10.968282</td> <td>5.7969427</td> <td>0.0348</td> </tr> <tr> <td>Error</td> <td>11</td> <td>20.812885</td> <td>1.8920804</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>12</td> <td>31.781166</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		Parameter	Estimate	Std. Err.	DF	T-Stat	P-Value	Intercept	19.924686	4.6394944	11	4.2945814	0.0013	Slope	0.13391623	0.055620346	11	2.407684	0.0348	Source	DF	SS	MS	F-stat	P-value	Model	1	10.968282	10.968282	5.7969427	0.0348	Error	11	20.812885	1.8920804			Total	12	31.781166				
Parameter	Estimate	Std. Err.	DF	T-Stat	P-Value																																							
Intercept	19.924686	4.6394944	11	4.2945814	0.0013																																							
Slope	0.13391623	0.055620346	11	2.407684	0.0348																																							
Source	DF	SS	MS	F-stat	P-value																																							
Model	1	10.968282	10.968282	5.7969427	0.0348																																							
Error	11	20.812885	1.8920804																																									
Total	12	31.781166																																										
<p><b>Simple linear regression results for CYKL=4:</b>                      R (correlation coefficient) = 0.6362                      R-sq = 0.40468723                      Estimate of error standard deviation: 1.5635396</p> <p><b>Parameter estimates:</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Parameter</th> <th>Estimate</th> <th>Std. Err.</th> <th>DF</th> <th>T-Stat</th> <th>P-Value</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Intercept</td> <td>16.586079</td> <td>5.2736316</td> <td>11</td> <td>3.1450963</td> <td>0.0093</td> </tr> <tr> <td>Slope</td> <td>0.17288458</td> <td>0.06322266</td> <td>11</td> <td>2.734535</td> <td>0.0194</td> </tr> </tbody> </table> <p><b>Analysis of variance table for regression model:</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Source</th> <th>DF</th> <th>SS</th> <th>MS</th> <th>F-stat</th> <th>P-value</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Model</td> <td>1</td> <td>18.28036</td> <td>18.28036</td> <td>7.4776816</td> <td>0.0194</td> </tr> <tr> <td>Error</td> <td>11</td> <td>26.891216</td> <td>2.4446561</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>12</td> <td>45.171577</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		Parameter	Estimate	Std. Err.	DF	T-Stat	P-Value	Intercept	16.586079	5.2736316	11	3.1450963	0.0093	Slope	0.17288458	0.06322266	11	2.734535	0.0194	Source	DF	SS	MS	F-stat	P-value	Model	1	18.28036	18.28036	7.4776816	0.0194	Error	11	26.891216	2.4446561			Total	12	45.171577				
Parameter	Estimate	Std. Err.	DF	T-Stat	P-Value																																							
Intercept	16.586079	5.2736316	11	3.1450963	0.0093																																							
Slope	0.17288458	0.06322266	11	2.734535	0.0194																																							
Source	DF	SS	MS	F-stat	P-value																																							
Model	1	18.28036	18.28036	7.4776816	0.0194																																							
Error	11	26.891216	2.4446561																																									
Total	12	45.171577																																										

### Simple linear regression results for CYKL=6:

R (correlation coefficient) = 0.4564

R-sq = 0.20828068

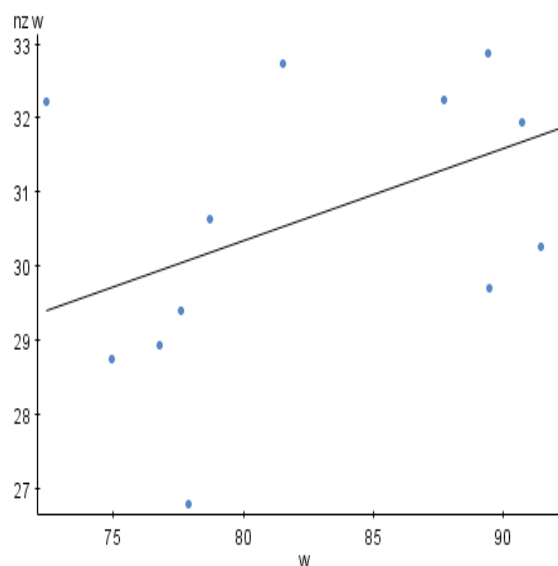
Estimate of error standard deviation: 1.8049862

#### Parameter estimates:

Parameter	Estimate	Std. Err.	DF	T-Stat	P-Value
Intercept	20.40678	6.0880017	11	3.3519669	0.0065
Slope	0.12415751	0.0729857	11	1.701121	0.117

#### Analysis of variance table for regression model:

Source	DF	SS	MS	F-stat	P-value
Model	1	9.427971	9.427971	2.8938127	0.117
Error	11	35.83773	3.2579753		
Total	12	45.2657			



### Simple linear regression results for CYKL=8:

R (correlation coefficient) = 0.5758

R-sq = 0.33149105

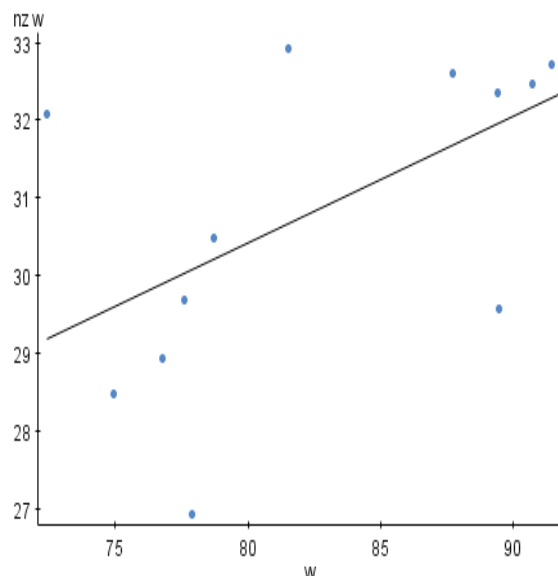
Estimate of error standard deviation: 1.7318155

#### Parameter estimates:

Parameter	Estimate	Std. Err.	DF	T-Stat	P-Value
Intercept	17.341028	5.8412056	11	2.9687414	0.0128
Slope	0.16354759	0.070026994	11	2.3354933	0.0395

#### Analysis of variance table for regression model:

Source	DF	SS	MS	F-stat	P-value
Model	1	16.35914	16.35914	5.4545293	0.0395
Error	11	32.99103	2.9991846		
Total	12	49.35017			



### Simple linear regression results for CYKL=10:

R (correlation coefficient) = 0.5973

R-sq = 0.35671118

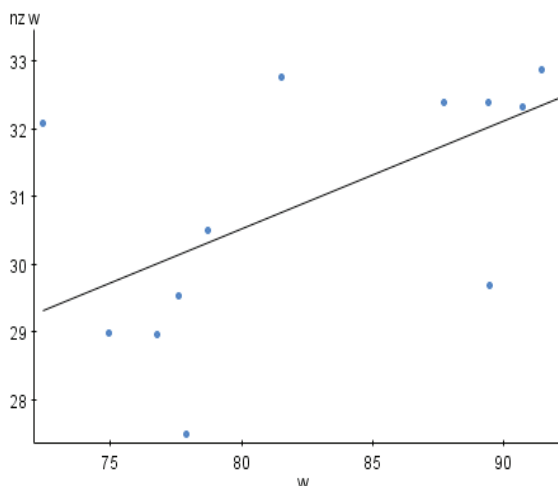
Estimate of error standard deviation: 1.5946461

#### Parameter estimates:

Parameter	Estimate	Std. Err.	DF	T-Stat	P-Value
Intercept	17.786785	5.37855	11	3.3069851	0.007
Slope	0.15925017	0.06448047	11	2.4697428	0.0311

#### Analysis of variance table for regression model:

Source	DF	SS	MS	F-stat	P-value
Model	1	15.510723	15.510723	6.099629	0.0311
Error	11	27.971857	2.5428963		
Total	12	43.482582			



In four out of five of the thawing cycles there have been noted considerable symptoms of the moisture effect on the non-freezing water. In each cycle the content of the non-freezing water increases with the rise of moisture.

## 5. Conclusions

1. Cyclic freezing does not have a practical effect on the content of the non-freezing water. It corresponds to the water adsorbed on flat areas of clay particles and most probably in the process of cyclic thawing the change of this area does not occur.
2. One may observe a certain insignificant impact of the total water content on the content of the non-freezing water. This fact could be possibly explained by the contribution of the quasi-liquid water layer formed on the ice crystals, to the total non-freezing water (and the more ice in the sample, the more water of this kind).
3. It is expected that the cyclic freezing will have effect on the form of the non-freezing water function, whose value depends on the pores distribution. This, however, requires completely new calculations.

*This investigation was founded in part by the European Union within the framework of the European Social Fund project "Enhancing Educational Potential of Kielce University of Technology – Educating for Success" Operational Programme Human Capital, Agreement No UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-00.*

## References

- [1] Grabowska-Olszewska B.: *Wpływ własności sorpcyjnych wybranych typów gruntów spoistych na ich hydrofilność*. Biuletyn Geol. UW, 1968, 10.
- [2] Grabowska-Olszewska B., Sergiejew J.M. (red.): *Gruntoznawstwo*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1977.
- [3] Montes G., Duplay J., Martinez L., Mendoza C.: *Swelling-shrinkage kinetics of MX80 bentonite*. Applied Clay Science, 2003, 22, pp. 279-293.
- [4] Bergaya F., Lagaly G.: *Surface modification of clay minerals*. Applied Clay Science, 2001, 19, pp. 1-30.
- [5] Kozłowski T.: *Skład fazowy wody w gruntach spoistych poniżej 0°C*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Monografie Studia Rozprawy 6, 1997.
- [6] Liebiediew A.F.: *Gleby i wody gruntowe*. Moskwa 1936.
- [7] Low P.F.: *Some thermodynamic relationships for soils at or below the freezing point*. Water Resour. Res., 4.
- [8] Kozłowski T.: *Badania obniżenia punktu zamarzania wody w wybranych gruntach modelowych*. Archiwum Hydrotechniki PAN, XXXVII, s. 1-2.
- [9] Litwinowa T.A.: *Wpływ powierzchni i ultraporowatości wiecznej zmarzliny na wodę niezamarzniętą*. Moskwa 1961.
- [10] Kumor M.K.: *Zmiana mikrostruktury ilów monomineralnych i ilu plioceńskiego pod wpływem cyklicznego przemrażania i odmrażania*. ATR w Bydgoszczy. Rozprawy 34, Bydgoszcz 1989.
- [11] Kozłowski T., Grobelska E., Walaszczyk Ł.: *Wpływ cyklicznego zamrażania na parametry mikrostruktury monojonowych bentonitów*. Zeszyty Naukowe Politechniki Zielonogórskiej, 2010, 19, s. 15-30.
- [12] Anderson D.M., Hoekstra P.: *Migration of interlamellar water during freezing and thawing of Wyoming bentonite*. Soil Sc. Soc. Am. Proc., 35.
- [13] Yong R.N. et al.: *Alternation of soil behavior after cyclic freezing and thawing*. Proc 4<sup>th</sup> Int. Sym. Ground freezing, Sapporo, Vol. 1, A.A. Balkema, Rotterdam 1985.
- [14] Grabowska-Olszewska B.: *Wpływ wilgotności sorpcyjnych wybranych typów gruntów spoistych na ich hydrofilność*. Biul. Geol. UW, 1968, 10.
- [15] Heflik W.: *Petrography of volcanic Glass in bentonitic clays from Ciecierz near Chmielnik*. Kwart. Geol., 1959, 3, pp. 778-789.
- [16] Stępkowska E.T.: *Test sorpcyjny i możliwości jego stosowania w różnych badaniach*. Archiwum Hydrotechniki, t. XXIV, z. 3, s. 411-420.



Edyta Grobelska

# Wpływ wilgotności i cyklicznego zamrażania na wodę niezamarzającą monojonowych bentonitów

## 1. Wprowadzenie

Bentonity należą do gruntów spoistych, zbudowanych głównie z montmorillonitu [1]. Jest to szeroko rozpowszechniony w przyrodzie minerał ilasty o unikalnych właściwościach: duże pęcznienie, wysoka wilgotność, dobre właściwości adsorpcyjne [2]. Głównym z czynników decydującym o tym jest specyficzna struktura bentonitów typu 2:1. Cechą charakterystyczną jest to, że powierzchnie elementarne sąsiadujących pakietów obsadzone są przez atomy tlenu co przyczynia się do słabej więzi między pakietami. W przestrzenie łatwo mogą wchodzić cząsteczki wody i innych polarnych cieczy osłabiając działające siły międzycząsteczkowe. Stwarza to doskonałe warunki do wymiany jonowej w tych gruntach [1]. Szerokie spektrum zastosowań bentonitów wzmacnia popyt na ten surowiec z każdym rokiem, szczególnie w szeroko rozumianej ochronie środowiska, budownictwie, a nawet medycynie [3, 4]. Istnieje jednak szereg czynników mogących modyfikować struktury bentonitów, jednocześnie warunkując zmiany w ich właściwościach np.: wilgotność, cykliczne zamrażanie, rodzaj kationu wymiennego. Wpływ kationu wymiennego na wodę niezamarzniętą (której zawartość zależy od temperatury) jest dobrze poznany [5]. Jako cel niniejszej pracy obrano określenie wpływu wilgotności i cyklicznego zamrażania na wodę niezamarzającą, której zawartość nie zależy od temperatury.

Istnieje wiele odmian wody w gruncie [6], które z kolei stanowią czynnik silnie oddziałujący na bentonity. Jak wiadomo temperatura zamarzania równowagowego wody wolnej (przy stałych warunkach ciśnienia) jest stała i wynosi 273,15 K (0°C). W przypadku gruntu wartość tej temperatury ( $T_0$ ) zależy przede wszystkim od wilgotności [5, 7, 8]. Temperatura ta stanowi ważny parametr w systemie woda-grunt, jako temperatura powyżej której lód jest nieobecny w układzie. Kozłowski [5] stwierdził, iż pewna część wody nie zamarza w temperaturze  $T_0$ . Dopiero dalsze obniżanie temperatury układu prowadzi do zamarzania kolejnych porcji wody. W wilgotnym gruncie istnieje frakcja wody, która nie zmienia stanu skupienia w szerokim zakresie temperatur ujemnych. Jest

to tzw. woda niezamarznięta. Jej zawartość określana jest zwykle analogicznie do wilgotności w procentach masy szkieletu (1). Zmiana zawartości wody niezamarzniętej w gruncie zależy ściśle od temperatury (rys. 1). W warunkach naturalnych pewna część wody niezamarzniętej w ogóle nie ulega zamarzaniu. Ta część wody określana jest jako woda niezamarzająca. Procentową zawartość wody niezamarzającej w próbce można wyznaczyć ze wzoru (2). Jest to różnica między całkowitą zawartością wody w próbce i zawartością lodu [5].

Zawartość wody niezamarzającej w bentonitach ma w pewnym stopniu związek z wodą silnie związaną tzw. higroskopijną [2]. Temperatura jej zamarzania wynosi średnio -78°C, przy czym jest zależna od składu mineralnego. Szacuje się, iż w temperaturze -70°C istnieje jeszcze 7% wody niezamarzniętej, według autorki pracy [9] dopiero przy temperaturze -193,8°C woda w gruntach całkowicie zamarza. Istotnym wydaje się tu podjęcie kwestii cyklicznego zamrażania – odmrażania (CZO) na wodę niezamarzającą. Doświadczenia inżynierskie przekonują nas o ujemnych skutkach CZO dla podłoża gruntowego [10]. Dodatkowo w pracy Kozłowskiego i in. [11] udowodniono, iż zjawisko to modyfikuje powierzchnię właściwą i parametry dystrybucji porów. Co za tym idzie, może mieć wpływ na zawartość wody niezamarzającej. Według Andersona i Hoekstry [12], woda międzypakietowa bentonitów migruje w trakcie zamarzania do przestrzeni porowej i dopiero tam odbywa się krystalizacja. Jednakże wyniki przeprowadzonych obserwacji SEM [11] wykazały, że kierunek zmian mikrostruktury nie jest jednoznaczny, co dodatkowo utrudnia właściwe określenie wpływu CZO na wodę niezamarzającą. O wielorakości i niejednoznaczności procesów towarzyszących CZO pisali również Yong et al. [13] oraz Kumor [10].

Niniejsza praca jest próbą odpowiedzi na pytanie: w jakim stopniu wilgotność i CZO wpływa na zmianę ilości wody niezamarzającej w bentonitach monojonowych? Jako podstawową metodę eksperymentalną wykorzystano kalorymetrię skaningową DSC. Dane uzyskiwane z każdego pomiaru zostaną poddane ana-

lizie opracowanej przez Kozłowskiego [5]. Uzyskane wyniki zostały poddane analizie statystycznej z użyciem programu StatCrunch umożliwiającego analizy danych w sieci.

## 2. Ogólna charakterystyka badanych gruntów

Badania składu fazowego prowadzono na próbkach:

- czterech monojonowych form bentonitów: B-Ca<sup>2+</sup>, B-Mg<sup>2+</sup>, B-Na<sup>+</sup>, B-K<sup>+</sup>;
- naturalnie sodowego bentonitu z Wyoming: B-Wy;
- naturalnie wapniowego bentonitu z Texasu: B-St.

Materiał wyjściowy dla czterech form bentonitów stanowił monomineralny bentonit z Chmielnika [15]. Szczegółową preparatykę próbek monojonowych można znaleźć w pracy Kozłowskiego [5]. Podstawowe właściwości zostały przedstawione w tabeli 1.

## 3. Metodyka badań

Badania składu fazowego prowadzono z wykorzystaniem różnicowej kalorymetri skaningowej (DSC) przy udziale aparatu TA typu DSC Q200. Jest to metoda najbardziej odpowiednia dla potrzeb badań składu fazowego wody spośród obecnie istniejących [5]. Metoda pozwala na szczegółowe określenie tych zmian wykorzystując do badania jedną próbkę. Efekty termiczne objawiają się wystąpieniem odpowiedniego piku (rys. 2) (wraz z temperaturą początku ( $T_p$ ) i końca piku ( $T_k$ )). Czyste substancje krystaliczne dają ostre piki co umożliwia określenie powyższych temperatur. Problem z ich identyfikacją pojawia się w przypadku topnienia lodu w systemie wodno-gruntowym, które zachodzi w szerokim zakresie temperatur i początkowo daje nieznaczne efekty termiczne. Identyfikację utrudnia również pojawienie się tzw. szumu krótkookresowego będącego skutkiem nieciągłości sygnału kalorymetrycznego. Problemy te zostały rozwiązane dzięki algorytmom stworzonym przez Kozłowskiego [5]. Ich wykorzystanie w niniejszej pracy pozwoliło na:

- bardziej precyzyjne określenie charakterystycznych temperatur piku  $T_p$  i  $T_k$ ;
- wyznaczenie płynnej linii bazy pod pikiem przemiany związanej ze zmianą pojemności cieplnej próbki w toku przemiany fazowej;
- wyznaczenie funkcji piku skorygowanego względem płynnej linii bazy  $h(T)$ ;
- obliczenie całkowitego efektu cieplnego przemiany fazowej jako pola pod pikiem  $h(T)$  oraz na jego podstawie obliczenie zawartości wody niezamarzającej  $u_n$ .

## 3.1. Procedura badawcza

Przed rozpoczęciem badania w aparacie DSC dokonano odpowiedniej preparatyki próbek. Grunty w stanie plastycznym o masie rzędu 5-12 mg umieszczano w aluminiowym naczyniu kalorymetrycznym jednocześnie nadając im formę płaskiej warstewki dla ułatwienia przepływu ciepła. Następnie hermetycznie zamykano naczynie z próbką i ważono z dokładnością 10<sup>-6</sup> g. Gotowe próbki umieszczano w komorze kalorymetru i załączano program badawczy. Obejmował on 5 cykli zamrażanie-odmrażanie. Zamrażanie przeprowadzono z prędkością -2,5°C/min do temperatury 90°C. Po 5-minutowej stabilizacji temperatury na poziomie 90°C następowało ogrzewanie z prędkością 5°C/min do temperatury 20°C. Po 30-minutowej stabilizacji następowało czterokrotne powtarzanie cyklu. Badanie jednej próbki w kalorymetrze trwało ponad 8 godzin. Po tym czasie próbkę wyjmowano z kalorymetru i ponownie ważono z dokładnością 0,01 mg dla sprawdzenia hermetyczności. Następnie naczynie kalorymetryczne przekuwano i suszono w temperaturze 110°C w celu określenia wilgotności.

Efektem końcowym pracy DSC był wykres obejmujący 5 pełnych cykli zamrożenie-odmrożenie. Ze względu na zjawisko przechłodzenia (występujące podczas zamrażania) w pracy interpretowano jedynie cykle rozmrażania próbki, kolejno oznaczone numerami parzystymi: 2, 4, 6, 8, 10. Obróbka danych z analizy termicznej została wykonana przy użyciu oprogramowania Universal Analysis 2000, dzięki któremu wyodrębniano z wykresu pojedyncze cykle i zamieniano je na postać cyfrową. Kolejnym krokiem w obróbce danych była praca w programie Jethro stworzonym przez Kozłowskiego [5] dla celów przeliczenia ciepła przemiany na wodę niezamarzającą. Tak przygotowane dane były przepisywane do exela i dalej poddawane analizie statystycznej przy użyciu oprogramowania StatCrunch.

## 4. Wyniki badań

Analiza wariancji (ANOVA) i test chi-kwadrat wykazał znaczący wpływ kationu wymiennego na zawartość wody niezamarzającej w poszczególnych rodzajach bentonitów. Test chi-kwadrat wykazał, że wpływ składu mineralnego na wodę niezamarzającą jest istotny na poziomie 0,05 w czterech z pięciu badanych bentonitów (tab. 3).

Dla oceny wpływu cyklicznego zamrażania, wilgotności i współdziałania tych czynników na zawartość wody niezamarzającej posłużono się analizą regresji wykonaną przy użyciu oprogramowania StatCrunch.

#### 4.1. Wpływ cyklicznego zamrażania na wodę niezamarzającą w bentonitach

Wyniki analizy regresji (tab. 4) wskazują, iż cykliczne zamrażanie nie wpływa istotnie na zawartość wody niezamarzającej. Poziom istotności wynosi 0,83. Podobny skutek widoczny jest we wpływie jednocześnie wilgotności i cyklu na wodę niezamarzającą.

#### 4.2. Wpływ wilgotności na wodę niezamarzającą w bentonitach

Wpływ wilgotności na wodę niezamarzającą wykazał znaczne oznaki istotności modelu (tab. 5). Poziom istotności wyniósł 0,039. Posłużono się więc jednoczynnikową analizą regresji dla oceny wpływu wilgotności na wodę niezamarzającą w poszczególnych cyklach (tab. 6).

Zaobserwowano znaczne oznaki efektu wilgotność na wodę niezamarzającą w przypadku czterech z pięciu powyższych cykli rozmrażania. W każdym z cykli zawartość wody niezamarzniętej wzrasta razem z wilgotnością.

#### 5. Wnioski

1. Cykliczne zamrażanie praktycznie nie wpływa na zawartość wody niezamarzającej. Odpowiada ona wodzie adsorbowanej na płaskich powierzchniach

cząstek ilastych i najprawdopodobniej w procesie cyklicznego zamrażania nie dochodzi do zmian tej powierzchni.

2. Obserwuje się pewien nieznaczny wpływ wilgotności całkowitej na zawartość wody niezamarzającej. Możliwe wyjaśnienie tego faktu to wkład quasi-ciekłej warstewki wody na kryształkach lodu do całości wody niezamarzniętej (a im więcej lodu w próbce, tym więcej tego rodzaju wody).
3. Oczekuje się, że cykliczne zamrażanie wpłynie jednak na postać funkcji wody niezamarzniętej, której zawartość zależy od rozkładu porów. Wymaga to jednak całkiem innych obliczeń.

*Informuję, iż pobieram stypendium współfinansowane przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego projekt pt. „Program Rozwojowy Potencjału Dydaktycznego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach kształcenie na miarę sukcesu” Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Umowa nr UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-00.*