

TOMASZ KOZŁOWSKI\*

## Badania obniżenia punktu zamarzania wody w wybranych gruntach modelowych

### 1. Wstęp

Znane od dawna (Buyoucos, Cool 1916) zjawisko obniżenia punktu zamarzania wody w zdysperowanym ośrodku porowatym posiada zarówno duże znaczenie teoretyczne (dla określenia struktury i objaśnienia właściwości wody związanej), jak i praktyczne w mechanice gruntów zamarzniętych. Wiadomo, że proces zamarzania gruntów powoduje diametralną zmianę ich właściwości fizycznych i mechanicznych na skutek pojawienia się spoiwa lodowego. Najwłaściwszym parametrem umożliwiającym wyróżnienie stanu zamrożenia gruntu jest temperatura początku zamarzania. Odgrywa ona podstawową rolę we wszystkich fizycznie uzasadnionych numerycznych lub analitycznych modelach zachowania się przemarzającego podłoża.

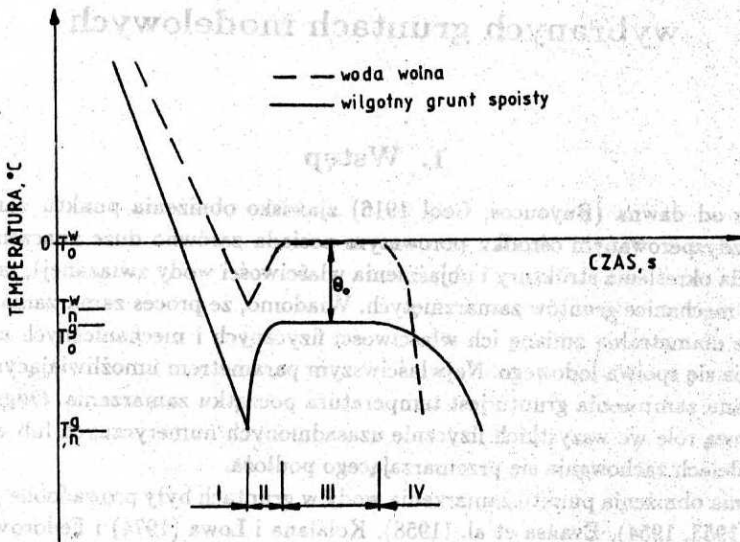
Badania obniżenia punktu zamarzania wody w gruntach były prowadzone przez Bożenową (1953, 1954), Evansa et al. (1958), Kolaiana i Lova (1974) i Fedorova (1989), a także incydentalnie przez innych autorów. W Polsce obserwacje zmian temperatury gruntu w funkcji czasu przeprowadzane były przez Skarżyńską (1967, 1969) i Pietrzyka (1965), jednak w badaniach tych autorów nie chodziło bezpośrednio o wyznaczenie punktu zamarzania. Brak jest w literaturze przedmiotu opracowań o charakterze syntetycznym, pozwalających na ocenę związków pomiędzy składem mineralnym, uziarnieniem i właściwościami fizycznymi a obniżeniem punktu zamarzania. W związku z powyższym autor podjął próbę ustalenia istniejących zależności na podstawie badań własnych.

### 2. Obniżenie punktu zamarzania wody w gruncie - sens fizyczny pojęcia

Krzywa obrazująca zmiany temperatury ochładzanej cieczy w funkcji czasu nazywana jest w chemii fizycznej krzywą chłodzenia. Krzywa taka wyznaczona w zakresie

\*Dr inż. T. KOZŁOWSKI Instytut Geotechniki i Budowy Dróg Politechnika Świętokrzyska, Al. 1000-lecia P.P. 7, 25-314 Kielce

temperatur odpowiadających przemianie fazowej cieczy pozwala na dokładne określenie temperatury krzepnięcia  $T_o^w$ , bowiem w tej właśnie temperaturze na skutek wydzielania utajonego ciepła krzepnięcia dochodzi do ustalenia się stanu przejściowej równowagi termodynamicznej, co odpowiada poziomemu odcinkowi na krzywej chłodzenia. Z zasady proces krzepnięcia poprzedzony jest wystąpieniem w badanej próbce pewnej temperatury  $T_n$ , niższej od  $T_o^w$ . Zjawisko to nosi nazwę przechłodzenia. Na rys. 1 przedstawiono typową krzywą chłodzenia próbki czystej wody (linia przerywana). Temperatura  $T_o^w$  odpowiada tu, jak wiadomo, dokładnie wartości  $0^\circ\text{C}$  (273,15 K), zaś temperatura  $T_n^w$  zależy od masy badanej próbki i w próbce o stosunkowo dużej masie przechłodzenie może w ogóle nie wystąpić (Fletcher 1970).



Rys. 1. Krzywe chłodzenia czystej wody i wilgotnego gruntu spoistego

Obecność wody w próbce gruntu jest przyczyną występowania analogicznych efektów na krzywej chłodzenia gruntu (linia ciągła na rys. 1). Po przechłodzeniu do pewnej temperatury  $T_n^g$  następuje skok termiczny, jednak czasowa równowaga ustala się zwykle w pewnej temperaturze  $T_o^g$  niższej od  $T_o^w = 0^\circ\text{C}$ . Ponadto obserwuje się inny kształt krzywej na etapie ponownego obniżania się temperatury, o czym pierwsza donosiła Bożenowa (1953, 1954).

Zdaniem autora, bilans cieplny dostatecznie małego elementu gruntu w trakcie całego procesu ochładzania można scharakteryzować równaniem wynikającym wprost z I zasady termodynamiki:

$$(Q_{el})_p = C_p(T)dT - dL(T) \quad (1)$$

gdzie:

$(Q_{el})_p$  - elementarny efekt cieplny przy stałym ciśnieniu  $p$ ,

$C_p(T)$  - sumaryczna pojemność cieplna elementu w funkcji jego temperatury przy stałym ciśnieniu,

$dL(T)$  - elementarna wartość ciepła krzepnięcia wydzielona w temperaturze  $T$ .

$(Q_{cl})_p$  równa się elementarnej ilości ciepła przyjmowanej z otoczenia, tak więc podczas całego procesu zamrażania

$$(Q_{cl})_p < 0 \quad (2a)$$

Konieczne jest natomiast bliższe określenie pozostałych składników równania (1) na poszczególnych etapach procesu zamrażania odpowiadających wyróżniającym się segmentom krzywej chłodzenia na rys. 1.

**ETAP I** - ochładzanie bez przemian fazowych.

Z przebiegu krzywej wynika, że

$$C_p dT < 0 \quad (2b)$$

natomiast z braku obserwowalnych reakcji egzotermicznych wnioskujemy, że

$$dL(T) = 0 \quad (2c)$$

**ETAP II** - początek krystalizacji po przerwaniu przechłodzenia.

Gwałtowny wzrost temperatury oznacza, że rozpoczęła się krystalizacja. Ponieważ

$$C_p dT > 0 \quad (2d)$$

ilość wydzielanego ciepła krzepnięcia na podstawie (1) spełnia warunek

$$dL(T) > -(Q_{cl})_p \quad (2e)$$

**ETAP III** - zamrażanie równowagowe w temperaturze  $T_0^g$ .

Poziomy przebieg krzywej chłodzenia równoważny jest warunkowi

$$C_p dT = 0 \quad (2f)$$

a więc z (1) wynika, że

$$dL(t) = -(Q_{cl})_p \quad (2g)$$

**ETAP IV** - ochładzanie z ciągłą przemianą fazową.

Na tym etapie ponownie

$$C_p dT < 0 \quad (2h)$$

jednak z kształtu krzywej chłodzenia wynika, że

$$dL(T) \neq 0 \quad (2i)$$

w przeciwnym razie jej nachylenie byłoby większe niż na etapie I (ponieważ sumaryczna pojemność cieplna  $C_p$  jest teraz na pewno mniejsza w związku z przemianą na etapie III pewnej ilości wody na lód, którego ciepło właściwe jest w przybliżeniu dwa razy mniejsze od wody). Wnioskujemy więc, że nie cała woda zamrzła w próbce na etapie III i pewna jej ilość ulega ciąglemu krzepnięciu w temperaturach niższych od  $T_g^0$ , a wydzielone ciepło krzepnięcia opóźnia proces ochładzania próbki. Z równania (1) wynika wobec (2a) i (2h), że

$$dL(T) < -(Q_{el})_p \quad (2j)$$

Teza o istnieniu wody niezamrożonej w gruncie w szerokim zakresie temperatur ujemnych znajduje potwierdzenie w wynikach wielu doświadczeń, wykorzystujących inne, niż omawiane tutaj zjawiska fizyczne (Kolaian, Low 1974; Kozłowski 1987; Kozłowski 1988; Kozłowski 1988; Pietrzyk 1979).

Dla temperatury  $T_n^g$  związanej z początkiem krystalizacji wody gruntowej w stanie przechłodzenia autor proponuje nazwę temperatura początku zamarzania nierównowagowego, natomiast temperatura  $T_g^0$  nosi nazwę temperatury początku zamarzania równowagowego. Wartość  $T_n^g$  zależy od wielu czynników nie związanych bezpośrednio z rodzajem gruntu takich, jak wielkość próbki, intensywność chłodzenia, obecność wibracji itp. (Kozłowski 1989) i podobnie jak ma to miejsce w przypadku wody wolnej nie może być uznana za parametr jednoznacznie charakteryzujący badane medium. Takim parametrem jest natomiast temperatura  $T_g^0$ , będąca wielkością niezmienną dla danego gruntu o danej wilgotności (Low i in. 1968).

Obniżeniem punktu zamarzania  $\Theta_0$  nazywana jest różnica

$$\Theta_0 = T_0^w - T_g^0 \quad (3a)$$

Gdy temperatura wyrażana jest w stopniach Celsjusza

$$\Theta_0 = -T_g^0 \quad (3b)$$

Wymiarem obniżenia punktu zamarzania jest 1 kelwin (1 K).

Należy zwrócić uwagę na nieścisłość określenia „punkt zamarzania”, gdyż jak powiedziano powyżej, w temperaturze  $T_g^0$  zamrzają jedynie część wody gruntowej. Jednakże termin „obniżenie punktu zamarzania” (ang. freezing point depression, ros. понижение точки промерзания) jest powszechnie stosowany i nie wydaje się konieczne zastępowanie go w języku polskim określeniem bardziej ścisłym.

### 3. Badania temperatury początku zamarzania równowagowego gruntów

#### 3.1. Materiał badawczy

Do badań wytypowano trzy grunty prawie monomineralne: bentonit z Chmielnika – symbol BCh (biało-popielaty, zalegający w warstewkach o miąższości kilku centymetrów pod złożem eksploatowanych zielonkawych ilów bentonitowych), kaolin z Sedlec (CSRS) – symbol KS oraz bentonit MAD (WRL) – symbol BM. Grunty te traktowane były jako modelowe przez wielu autorów (Grabowska-Olszewska 1968; Kumor 1985). Podstawowe właściwości badanych gruntów zestawiono w tablicy 1.

Tablica 1

## Właściwości badanych gruntów

Właściwość		BCh	BM	KS
$W_p$ ,	[%]	74	27	34
$W_L$ ,	[%]	96	291	70
Powierzchnia właściwa,	[m <sup>2</sup> /g]	838	226	46
Zawartość frakcji,	2 $\mu$ m (-) <sup>1</sup>	1,0	73,7	53,8
Zawartość frakcji,	2 $\mu$ m (+) <sup>1</sup>	66,4	75,5	54,7
Główny minerał		Mont.	Mont.	Kaol.
Główny kation wymienny		Ca <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>
CEC,	[mval/100g]	113	81	6
Zawartość chlorków,	[% s.m.]	0,01	0,04	0,07

<sup>1</sup>(-), (+) - badanie bez dodatku oraz z dodatkiem dyspergatora (pirofosforan czterosodowy)

Metody oznaczeń podanych właściwości omówiono w pracy Kozłowskiego (1988).

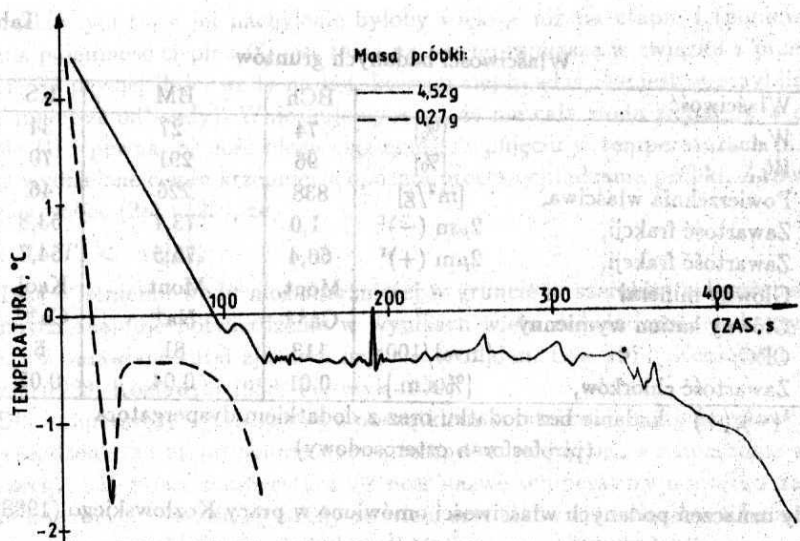
## 3.2. Opis metody badawczej

Krzywe chłodzenia w kształcie przedstawionym na rys. 1 otrzymywane były przez Bożenową na drodze aproksymacji wyników obserwacji prowadzonych w masywnych próbkach gruntu (kilkadziesiąt gramów) przy użyciu termometrów cieczowych. W celu zwiększenia czułości i dokładności pomiaru autor podjął próbę zastosowania termistorów jako czujników temperatury. Wstępne badania wykazały jednak, że obserwowany przebieg temperatury w otoczeniu czujnika odbiega znacznie od kształtu teoretycznej krzywej chłodzenia. W związku z nierównomiernym zamrażaniem próbki następuje ciągła redystrybucja ciepła krzepnięcia, dając w rezultacie nieregularne oscylacje temperaturowe (rys. 2). Możliwy jest nawet znaczny wzrost temperatury niektórych obszarów do wartości dodatnich, co obserwowała Skarżyńska (1967). W tej sytuacji autor zdecydował się na znaczne ograniczenie masy badanych próbek, w celu zapewnienia quasi-izotermicznego pola temperatury. Na drodze prób ustalono, że optymalna masa próbki zawiera się w przedziale od 50 do 300 mg, zależnie od rodzaju gruntu i jego wilgotności. Dla takich próbek otrzymywano krzywe chłodzenia jak na rys. 1.

W badaniach zastosowano miniaturowe termistory typu NTC 211 bez osłon, pracujące w układzie mostków niezrównoważonych. Sposób pomiaru temperatury w próbce przedstawia rys. 3, natomiast na rys. 4 przedstawiono widok ogólny stanowiska badawczego.

Próbki ochładzane były w komorze termociśnieniowej TBV 2000 w temperaturze -10°C (263 K) utrzymywanej ze stałością równą 0,1 K. Zmiany temperatury w badanych próbkach były rejestrowane z błędem mniejszym od 0,05 K.

Do badań używano past gruntowych o różnych wilgotnościach, przechowywanych w szczelnie zamkniętych pojemnikach przez okres 2 tygodni. Wilgotność każdej próbki określana była indywidualnie bezpośrednio po badaniu przez pomiar straty masy przy suszeniu w temperaturze 110°C.



Rys. 2. Przykład wpływu masy próbki na kształt krzywej chłodzenia – bentonit MAD,  $w = 216\%$



Rys. 3. Sposób pomiaru temperatury w próbce

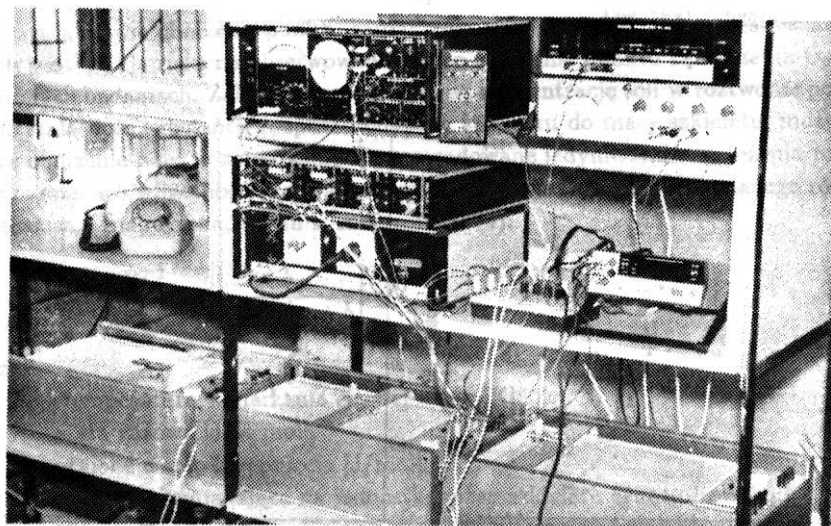
Ogółem przebadano 42 próbki bentonitu z Chmielnika, 44 próbki bentonitu MAD i 46 próbek kaolinu z Sedlec.

### 3.3. Analiza wyników

Na rys. 5 a-d przedstawiono wyniki pomiarów obniżenia punktu zamarzania  $\Theta_0$  w funkcji wilgotności  $w$ . Występuje wyraźna korelacja między mierzonymi wielkościami. W celu znalezienia najodpowiedniejszego przybliżenia obserwowanej zależności w postaci funkcyjnej, obliczono parametry regresji  $\Theta_0/w$  dla 14 wstępnie przyjętych funkcji postaci  $\Theta_0 = F_i(w, A, B)$  (Kozłowski 1989). Bardzo dobre wyniki dała funkcja potęgowa postaci

$$\Theta_0 = Aw^B \quad (4)$$

gdzie wilgotność wyrażono w procentach.



Rys. 4. Ogólny widok stanowiska do badań krzywych chłodzenia gruntów

W tablicy 2 podano wyniki obliczeń przeprowadzonych dla całego zakresu wilgotności badanych próbek oraz dla dwóch podzakresów.

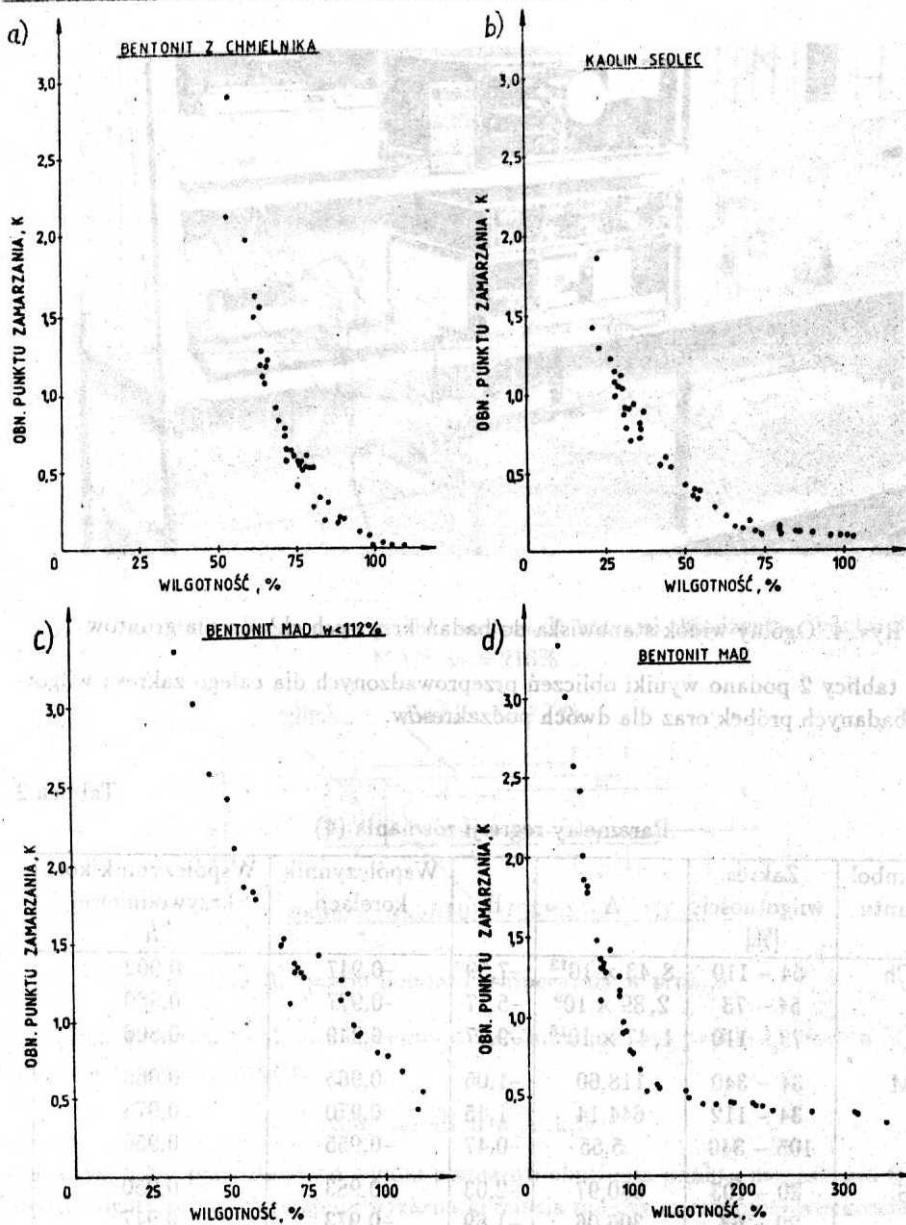
Tablica 2

Parametry regresji równania (4)

Symbol gruntu	Zakres wilgotności [%]	A	B	Współczynnik korelacji $r$	Współczynnik kor. krzywoliniowej $R$
BCh	54 - 110	$8,43 \times 10^{13}$	-7,59	-0,947	0,902
	54 - 73	$2,89 \times 10^9$	-5,17	-0,977	0,980
	73 - 110	$1,47 \times 10^{18}$	-9,77	-0,949	0,806
BM	34 - 340	118,60	-1,05	-0,965	0,966
	34 - 112	644,14	-1,45	-0,970	0,973
	105 - 340	5,55	-0,47	-0,955	0,956
KS	20 - 103	980,97	-2,03	-0,983	0,950
	20 - 63	306,06	-1,69	-0,973	0,947
	66 - 103	35,60	-1,30	-0,807	0,762

### 3.3.1. Wpływ substancji rozpuszczonych

Wraz ze zmianą wilgotności badanych próbek następowała zmiana stężenia substancji rozpuszczonych w roztworze porowym. Ponieważ jak wiadomo roztwory chlorków



Rys. 5. Obniżenie punktu zamarzania  $\Theta_0$  względem wilgotności: a) bentonit z Chmielnika; b) kaolin Sedlec; c) bentonit MAD w zakresie wilgotności  $w < 112\%$ ; d) bentonit MAD w całym badanym zakresie wilgotności



wykazują pewne obniżenie punktu zamarzania względem 0°C, celowe jest oszacowanie wpływu tego zjawiska na obserwowane ogólne obniżenie punktu zamarzania  $\Theta_0$  w opisywanych badaniach. Zakładając równomierną koncentrację soli w roztworze porowym oraz stałą ilość substancji rozpuszczonych w stosunku do masy szkieletu, można obliczyć obniżenie punktu zamarzania  $\Theta_1$  spowodowane jedynie zmianą stężenia roztworu przy zmianach wilgotności. Odpowiedni wzór wyprowadzili, na bazie znanego równania Clausiusa - Clapeyrona, Banin i Anderson (1974):

$$\Theta_1 = -\frac{RT_x^2}{L} \ln \left[ \frac{b}{1000e/w + b} \right] \quad (5)$$

gdzie:

$T_x$  - temperatura zamarzania czystej wody [K],

$R$  - stała gazowa [J/K mol],

$L$  - utajone ciepło krzepnięcia [J/mol],

$e$  - ilość soli przypadająca na jednostkę masy szkieletu gruntu [mwal/g],

$w$  - wilgotność w postaci ułamka,

$b$  - stała zależna od typu soli [mwal/l].

Przyjmując, że w roztworze porowym badanych gruntów przeważają chlorki odpowiadające głównemu jonowi kompleksu sorpcyjnego, obliczono wartości  $\Theta_1$  w funkcji  $w$ . Wyniki obliczeń przybliża z błędem mniejszym od 0,01 K prosta funkcja hiperboliczna:

$$\Theta_1 = \frac{B_1}{w} \quad (6)$$

gdzie wilgotność wyrażono w procentach. Otrzymano za  $B_1$  wartości 1,50; 4,21; 10,94 odpowiednio dla BCh, BM i KS. Obniżenie punktu zamarzania przy nieobecności soli rozpuszczonych  $\Theta_2$  można obliczyć, zakładając że

$$\Theta_0 = \Theta_1 + \Theta_2 \quad (7a)$$

przy użyciu wzoru przybliżonego:

$$\Theta_2 = Aw^B - \frac{B_1}{w} \quad (7b)$$

Analiza równania (7b) wykazała, że obniżenie punktu zamarzania  $\Theta_2$  przy nieobecności soli rozpuszczonych dąży do zera w BCh i KS (spełnia warunek  $\Theta_2 < 0,01$  K), gdy wilgotność przekracza o 10 do 20% wartość granicy płynności wg Casagrande'a. Byłoby to zgodne z oczekiwaniem, że czysta woda wolna pojawiająca się w gruncie po przekroczeniu  $w_L$  będzie zamarzać w temperaturze 0°C. Przy wilgotnościach niższych występuje w gruntach pewne obniżenie punktu zamarzania nawet przy nieobecności substancji rozpuszczonych. W bentonicie MAD wartość tej obliczeniowej „termodynamicznej granicy płynności” przewyższa prawie dwukrotnie wartość  $w_L$ , co można wytłumaczyć albo obecnością w roztworze porowym innych soli, nie uwzględnionych w obliczeniach  $\Theta_1$ , albo wpływem zjawiska tiksotropii.

### 3.3.2. Wpływ właściwości powierzchniowych cząstek mineralnych

Na charakter powierzchni cząstek gruntu wpływa ich skład mineralny, pojemność wymiany jonowej i skład kompleksu sorpcyjnego. W celu uchwycenia wpływu zjawisk na powierzchni międzyfazowej mineral-woda na otrzymane wartości  $\Theta_2$ , wprowadza się obecnie pojęcie maksymalnej wilgotności  $w_{\max}$  takiej, przy której w danym gruncie pozbawionym soli nie zaczyna się zamarzanie przy obniżeniu temperatury równym  $\Theta_2$ . Dla tak zdefiniowanej wartości można przyjąć, przy założeniu płaskiej powierzchni cząstek (co ma miejsce w montmorillonicie i kaolinicie), że spełnione jest równanie:

$$w_{\max} = S d_o \rho_{zw} \quad (8)$$

gdzie:

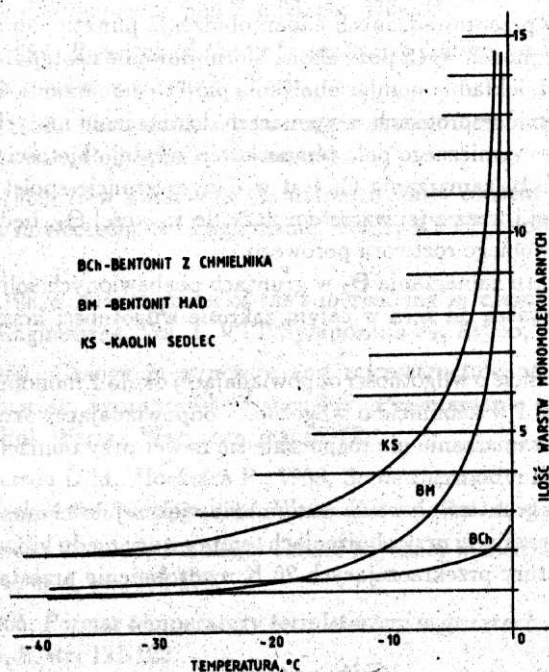
- $w_{\max}$  - maksymalna wilgotność, przy której nie może zacząć się zamarzanie gdy obniżenie temperatury wynosi  $\Theta_2$  [g wody/g szkieletu],
- $S$  - powierzchnia właściwa [ $\text{m}^2/\text{g}$ ],
- $d_o$  - grubość warstwy wody związanej przy wilgotności równej  $w_{\max}$  [m],
- $\rho_{zw}$  - średnia gęstość wody związanej.

Można przyjąć, że  $w_{\max}$  jest mniejsza o pewną nieskończenie małą wartość od wilgotności  $w$  występującej w równaniu (7b), tak więc metodą kolejnych przybliżeń może zostać wyznaczona w funkcji zadanego obniżenia temperatury  $\Theta_2$ . Przy dużych wartościach  $\Theta_2$  stosowano ekstrapolację wykorzystując wartości A, B z tablicy 2 znalezione dla podzakresu niższych wilgotności. Na tej podstawie obliczono ilość monomolekularnych warstw wody  $n$  nie zaczynającej zamarzać w temperaturze  $T_o = -\Theta_2$ , posługując się następującym równaniem wynikającym z (8):

$$n = \frac{w_{\max}}{S d_1 \rho_{zw}} \quad (9)$$

gdzie  $d_1$  oznacza grubość warstwy monomolekularnej.

Ilość monomolekularnych warstw wody niezamarzającej zmienia się nieznacznie w bentonicie z Chmielnika; od około 3 w  $-0,2^\circ\text{C}$  do około 1 w zakresie temperatur od  $-20$  do  $-40^\circ\text{C}$ . Bentonit MAD wykazuje istnienie ponad 30 warstw wody niezamarzającej w  $-0,2^\circ\text{C}$  i około 1 w zakresie od  $-20$  do  $-40^\circ\text{C}$ . Podobnie ponad 30 warstw monomolekularnych nie zamarza w temperaturze  $-0,2^\circ\text{C}$  w kaolinie Sedlec, jednak w zakresie  $-20$  do  $-40^\circ\text{C}$  utrzymują się dwie monomolekularne warstwy wody niezamarzającej. Zachowanie się wody związanej w temperaturach bliższych zera jest najwyraźniej związane ze stopniem dyspersji gruntu. Na korzyść tej tezy przemawia zbliżony skład granulometryczny BM i KS, w przeciwieństwie do BCh, w którym obecność jonów  $\text{Ca}^{++}$  jest przyczyną silnej agregacji cząstek (por. tab. 1). Natomiast w zakresie niskich temperatur (od  $-20$  do  $-40^\circ\text{C}$ ) główną rolę zdaje się odgrywać rodzaj minerału ilastego. Okazuje się, że KS wykazuje prawie dwukrotnie silniejszy wpływ na strukturę wody związanej niż obydwa montmorillonity - w przeliczeniu na jednostkę powierzchni rozwiniętej. Najprawdopodobniej wiąże się to z około dwa razy większą wartością średniej gęstości ładunku powierzchniowego w kaolinicie (Paszyc-Stępkowska 1964).



Rys. 6. Maksymalna ilość monomolekularnych warstw wody odpowiadających wilgotności, przy której zamarzanie nie rozpoczyna się w danej temperaturze ujemnej

Wprawdzie badane bentonity wykazują różne wartości C.E.C., jednak zdaniem autora porównując wyniki otrzymane w przypadku BCh i BM można wysnuć pewne wnioski jakościowe dotyczące wpływu rodzaju jonu wymiennego. W sodowym bentonicie MAD ilość warstw wody niezamarzającej przy małych obniżeniach temperatury jest ponad dziesięciokrotnie wyższa niż w wapniowym bentonicie z Chmielnika. Związane jest to w jakiś sposób ze znaczną dyspersją tego gruntu, co zwykle jest cechą wyróżniającą montmorillonitów Na. Natomiast w temperaturach poniżej  $-20^{\circ}\text{C}$  rodzaj jonu wymiennego wydaje się odgrywać mniej znaczącą rolę – obydwie bentonity wykazują około jednej warstwy wody niezamarzającej i w układach o takiej wilgotności lód nie pojawi się nawet przy znacznych obniżeniach temperatury.

Oparcie niektórych rozważań niniejszego rozdziału na wynikach ekstrapolacji wartości pomierzonych może oczywiście budzić wątpliwości. A priori na słuszność takiego podejścia wskazywała analiza zmiennych resztowych 14 funkcji użytych do aproksymacji (Kozłowski 1988); a posteriori – użyteczność otrzymanych rozwiązań w odniesieniu do gruntów o różnym składzie i pochodzeniu (Kozłowski 1989).

#### 4. Wnioski końcowe

Analiza wyników przeprowadzonych badań obniżenia punktu zamarzania w trzech wybranych gruntach modelowych pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

1. Jednoznaczny i dokładny pomiar obniżenia punktu zamarzania  $\Theta_0$  wody w gruncie możliwy jest jedynie w próbkach o wymiarach dostatecznie małych, aby spełniony był warunek quasi-izotermicznego pola temperatury w całej objętości próbki.

2. Obniżenie punktu zamarzania  $\Theta_0$  jest w danym gruncie spoistym funkcją jego wilgotności całkowitej i wraz z jej wzrostem dąży do wartości  $\Theta_1$ , będącej obniżeniem punktu zamarzania wolnego roztworu porowego.

3. Obniżenie punktu zamarzania  $\Theta_2$  w gruntach pozbawionych soli rozpuszczonych przyjmuje wartość wyższą od zera w całym zakresie wilgotności niższych od granicy płynności.

4. W montmorillonicie o wilgotności odpowiadającej około 1 monomolekularnej warstwie wody związanej i w kaolinicie o wilgotności odpowiadającej około 2 monomolekularnym warstwom zamarzanie nie rozpocznie się nawet przy obniżeniu temperatury do wartości  $-40^\circ\text{C}$ .

5. Duża dyspersja gruntu wpływa na utrzymanie większej ilości monomolekularnych warstw wody niezamarzającej przy obniżeniach temperatury rzędu kilku kelwinów. Przy obniżeniach temperatury przekraczających 20 K rozdrobnienie przestaje odgrywać jakąkolwiek rolę.

#### Literatura

- Banin A., Anderson D.M., 1974, *Effects of salt concentration changes during freezing on the unfrozen water content of porous materials*, Water Resour. Res., 10, Nr 1, str. 124-128.
- Bożenowa A.P., 1953, *Pierieochładziennije wody pri zamierzanii jejo w poczwo-gruntach*, Mat. po lab. issl. mierz. gruntow, Sb.1, Izd. AN SSSR, str. 144-156.
- Bożenowa A.P., 1954, *Instruktiwnyje ukazanija po laboratornomu mietodu opriedienienia tiempieratury pierieochładzienia i naczala zamierzania gruntow*, Mat. po lab. issl. mierz. gruntow, Sb. 2, Izd. AN SSSR, str. 16-31.
- Buyoucos G.J., McCool M.M., 1916, *Further studies on the freezing point lowering of soils*, Mich. Agric. Exp. Sta. Tech. Bull., 31, str. 1-51.
- Evans D.D., Horigan J.A., Chinn C.E., 1958, *Temperature-time curves as soil freezes related to moisture-stress curves*, Soil Sci. Soc. Proc., str. 375-378.
- Fedorov V.J., 1989, *Depression of soil moisture freezing point as a thermodynamic parameter*, Frost in Geotechnical Engineering, Vol. 1, VTT Symposium 94, Espoo, str. 239-250.
- Fletcher N.H., 1970, *The Chemical Physics of Ice*, Cambridge Univ. Press.
- Grabowska-Olszewska B., 1968, *Wpływ własności sorpcyjnych wybranych typów gruntów spoistych na ich hydrofilność*, Biul. Geol. UW, 10, str. 5-114.

- Kolaiian J.H., Low P.F., 1974, *Calorimetric determination of unfrozen water content in montmorillonite pastes*, Soil Sci., 95, str. 376-383.
- Kozłowski T., 1987, *Research of the unfrozen water content in frozen Ca-bentonite*, 2° Colloque „Gel et genie civil”, Paris.
- Kozłowski T., 1988, *Zamarzanie i odmarzanie monomineralnych gruntów ilastych*, Praca doktorska, Politechnika Krakowska.
- Kozłowski T., 1989, *New method of the unfrozen water content prediction in frozen soils*, Frost in Geotechnical Engineering, Vol. 1, VTT Symposium 94, Espoo, str. 283-292.
- Kozłowski T., 1989a, *Investigation of the supercooling in clayey soils*, Frost in Geotechnical Engineering, Vol. 1, VTT Symposium 94, Espoo, str. 293-300.
- Kumor M., 1985, *Change in structure and microstructure of clays due to cyclic freezing-thawing*, Symp. polsko-francuskie „Przemarzanie gruntów w inżynierii lądowej”, Pol. Warsz., Warszawa, str. 63-72.
- Low P.F., Anderson D.M., Hoekstra P., 1968, *Some thermodynamic relationships for soil at or below the freezing point*, Water Resour. Res. 4, str. 379-394.
- Paszyc-Stepkowska E., 1964, *Problemy chemii fizycznej w mechanice gruntów*, Arch. Hydrot., 11, nr 4, str. 513-579.
- Pietrzyk K., 1965, *Pomiar temperatury termistorami w gruntach zamarzających*, Drogownictwo, 5, str. 121-122.
- Pietrzyk K., 1979, *Ciśnienie w strefie przemarzania gruntu*, Czas. Tech., 5-7, str. 1-8.
- Skarżyńska K., 1967, *Laboratoryjny pomiar rozkładu wilgotności i temperatur przy zamrażaniu próbek gruntu*, Zamarzanie wody w gruncie, 3 wykład w SGGW, Wyd. Univ. Birmingham.
- Skarżyńska K., 1969, *Wpływ procesu zamarzania na niektóre właściwości fizykomechaniczne gruntów spoistych*, Zesz. nauk. WSR w Krakowie, Rozprawy - 18.
- Stepkowska E., 1977, *Test sorpcyjny i możliwość jego stosowania w różnych badaniach*, Arch. Hydrot., 24, nr 3, str. 411-420.

### Summary

On the grounds of theoretical analysis of the cooling curve of soil, denotation of terms such as the freezing point depression and the temperatures of equilibrium and nonequilibrium freezing of soil water has been specified in the paper. Methodology and results of investigation of the freezing point depression versus the total water content in three monomineral soils have been presented. A detailed analysis has let to separation of a freezing point depression  $\Theta_1$  due to salt concentration in the pore solution and a freezing point depression  $\Theta_2$  caused by effects of phenomena on the mineral - water interface - as components of the total freezing point depression  $\Theta_0$ . A conception of a water content  $w_{max}$  has been introduced as the maximum water content at which

ice does not appear in the soil - water system when its temperature depression in relation to 0°C (273,15 K) amounts  $\Theta$ . In soils without any solutes in the pore liquid, at temperature depressions greater than 20 K, the value of  $w_{max}$  depends only on mineral composition and corresponds with 2-3 monomolecular water layers on kaolinite and about 1 monomolecular water layer on montmorillonite. At lesser freezing point depressions, an effect of the sorption complex composition and soil dispersion begins to play a significant part.

Kozłowski T., 1972, New method of the highest water content estimation in frozen soils, Proc. in Geotechnical Engineering, Vol. 1, VTT Symposium 84, Espoo, Finland, pp. 293-302.

Kozłowski T., 1988, Investigation of the supercooling in clayey soils, Proc. in Geotechnical Engineering, Vol. 1, VTT Symposium 84, Espoo, Finland, pp. 293-302.

Kozłowski T., 1988, Change in structure and microstructure of clays due to crystallization during thawing, Symp. polsko-francuskie „Pracownice geotechniczne w Warszawie”, Pol. Water, Warszawa, str. 61-74.

Low T. P., Anderson D. M., Hockaday P., 1985, Some thermodynamic relationships for soils at and below the freezing point, Water Resour. Res. 4, str. 873-884.

Parzyś-Stępkowska E., 1984, Problemy chemii glebowej w mechanice gleb, Arch. Hydrol., 31, str. 419-430.

Parzyś K., 1965, Pomiar temperatury termistorami w glebach zamrażających, Roczn. Geol. 5, str. 131-132.

Parzyś K., 1978, Wyniki wstępnych badań przemrażania gleby, Roczn. Geol. 8, str. 1-10.

Skarżyńska K., 1961, Laboratoryjne badania rozkładu wilgotności i temperatury przy przemrażaniu próbek gleby, Rozprawy naukowe w dziedzinie geologii i geotechniki, Wyd. Univ. Budapeszt, Budapeszt.

Skarżyńska K., 1982, Wpływ procesu zamrażania na właściwości wody i gleby, Roczn. Geol. 12, str. 1-10.

Skarżyńska K., 1977, Badania wpływu zamrażania na właściwości gleby, Roczn. Geol. 17, str. 1-10.

STRESZCZENIE

On the grounds of theoretical analysis of the cooling curve of soil, denotation of terms such as the freezing point depression and the temperature of equilibrium and nonequilibrium freezing of soil water has been specified in the paper. Microbiology and results of investigation of the freezing point depression versus the total water content in three montmorillonite soils have been presented. A detailed analysis has led to estimation of a freezing point depression  $\Theta$  due to salt concentration in the pore solution of a freezing point depression  $\Theta_f$  caused by effects of phenomena in the mineral - water interface - as components of the total freezing point depression  $\Theta$ . A comparison of calculated  $w_{max}$  has been introduced as the maximum water content at which