

Diss. ETH No. 16299

# Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of  
Doctor of Technical Science

presented by

CHRISTIAN JÖRG MÜLLER

Dipl. Mineralogist, University of Karlsruhe

born 15.12.1969

citizen of Esslingen (Germany)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Sarah Springman, examiner  
Dr. Rita Hermanns Stengele, co-examiner  
Prof. Dr. Ruben Kretschmar, co-examiner  
Dr. Michael Plötze, co-examiner

Zurich 2005

## Abstract

This study is addressed to the chemical reactions that occur in engineered geo-materials during the interaction of clay minerals and lime (e.g. pozzolanic reaction). These reactions were investigated on three different clay minerals (kaolinite, illite and montmorillonite) in the system clay mineral-lime-water. Due to the solidifying, cementing character of the pozzolanic reaction, the study is subdivided into the period before substantial solidification occurs, mainly influenced by cation exchange phenomena, and into the period after, mainly influenced by dissolution and precipitation phenomena. The impact of these chemical reactions on physical properties (rheology, microstructure) of engineered geo-materials are shown.

The addition of lime to aqueous sodium-montmorillonite-dispersions results in the short-term in an equilibrium shift towards the calcium form of the montmorillonite. This is mainly because of the high aqueous calcium concentration in equilibrium with lime. An intensifying effect due to the calcium speciation at high pH appeared very probable. In either case, re-adsorption of sodium on lime-treated montmorillonite was hindered. The different sorption behaviour of the clay mineral's edge and outer surface sites on the one hand, and interlayer sites on the other hand, greatly influences the crystalline swelling behaviour of the montmorillonite and the yield point of its dispersions. The preferred sorption of calcium into the interlayers causes sodium to sorb primarily on the outer surfaces of the clay mineral. Sodium enters the interlayer space and causes interlayer expansion only after occupancy of these outer surfaces. These effects resulted in a significant increase of the dispersions' yield point at around 20% of adsorbed sodium. Further addition of sodium reduced the yield point again due to the contraction of interlayers' space and of the diffuse ion layer.

In practical applications, sodium-montmorillonite dispersions in the presence of lime are therefore in a calcium-montmorillonite-like state without additional sodium dosages. Even with subsequent sodium additions, this state is irreversibly fixed on the time-scale relevant for practical applications. Sodium salts, which reduce the calcium concentration in equilibrium with lime (e.g. sodium carbonate and sodium hydroxide), seem to be an

exception. From practice, it is known that these salts are capable of increasing the yield point even after lime has been added. The inclusion of other sodium salts with no such effect (e.g. NaCl), prior to the addition of cement or lime, would be an alternative approach to increase the dispersion's yield point. For this purpose, the necessary amount can be estimated from the cation exchange behaviour determined in this study.

The continuous dissolution of clay minerals in the presence of lime leads in the long-term to the cementation of the materials by the formation of cement hydrates. The cementation has proceeded after one to two months as far as the surfaces of the clay mineral-lime aggregates were completely covered with reaction products. This led to the cessation of the dissolution reaction. Whether dissolution proceeds further after the seven months investigated (e.g. through the development of steady-state diffusion profiles), was not resolved in this study. In analogy to long-term investigations on the strength development of lime-stabilised soils, this seems however very probable. In either case, the precipitation of reaction products additionally leads to a reduction of porosity as a result of the filling or closure of the macro- respectively inter-aggregate pores. Mass balance derived reaction equations show that the estimated composition of the reaction products is realistic in comparison with literature data and that a major part of the measured porosity reduction can be ascribed to the pozzolanic reaction.

It follows with respect to soil solidification techniques, at least for fine grained soils with mainly clay minerals, that the lime fixation point as defined for soil improvement (~4%) is not sufficient by far for a sustainable, long-lasting solidification. At least 9% of lime for illite and 11% for kaolinite have to be added in order to solidify the material in a sustainable form. For montmorillonite, this necessary lime content may even be as high as 20%. Only a fraction of this 20% is used for the solidification process by the pozzolanic reaction. Implications of this significantly increased lime demand can not be discussed further from the results obtained.

With respect to barrier materials rich in clay minerals, it follows that no extensive dissolution of these active (e.g. contaminant-sorbing) components is to be expected in the presence of cement. The content of the three clay minerals was reduced in the first three to seven months by 7% to 9% in absolute terms. Much more crucial for the choice of clay minerals as active components in an environmental geotechnical sense is the passivation

of their reactive surfaces. Contaminants entering the barrier can only contact the clay minerals' surfaces by slow diffusion through the overgrown reaction products (cement hydrates). The performance of engineered barrier materials made of clays and cement is thus not only influenced by the cementing and pore-filling action of the cement hydrates, the resulting strength development and also by the associated increase in brittleness and reduction of permeability. The retention of contaminants by cement hydrates becomes also a major function of such materials which has to be considered for the design of engineered barriers in respect of optimising environmental protection.

For mixtures of clay and cement in general, there are consequences for a necessary lime addition in some instances. If the cement content in the mixture is chosen to be low (< 30%), the lime content produced during cement hydration (< 9%) may become limiting for the pozzolanic reaction. Thus, additional benefits arising from the cementing and pore refinement potential of the pozzolanic reaction can not be fully used. In that case, lime addition to the clay-cement mixture should be carried out.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den chemischen Reaktionen, die während der Tonmineral-Kalkhydrat-Wechselwirkung (u.a. puzzolanische Reaktion) in geotechnischen Baumaterialien auftreten. Diese Reaktionen wurden modellhaft im System Tonmineral-Kalkhydrat-Wasser an drei verschiedenen Tonmineralien (Kaolinit, Illit und Montmorillonit) untersucht. Aufgrund der verfestigenden, zementierenden Wirkung der puzzolanischen Reaktion wurde die Arbeit zweigeteilt, in die Zeit vor einer wesentlichen Verfestigung, beeinflusst durch Kationenaustausch-Phänomene, und in die Zeit danach, beeinflusst durch Auflösungs- und Ausfällungs-Phänomene. Auswirkungen dieser chemischen Reaktionen auf physikalische Eigenschaften (Rheologie und Mikrostruktur) der geotechnischen Baumaterialien werden aufgezeigt.

Kurzfristig betrachtet, bewirkt die Zugabe von Kalkhydrat zu wässrigen Natrium-Montmorillonit-Dispersionen eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der Calcium-Form des Montmorillonits. Dies ist v.a. begründet in der hohen Löslichkeit von Kalkhydrat. Ein verstärkender Effekt aufgrund der Calcium-Speziierung bei hohem pH erscheint als sehr wahrscheinlich. In jedem Fall war die erneute Natrium-Adsorption an Kalkhydrat-behandeltem Montmorillonit gehemmt. Das unterschiedliche Sorptionsverhalten der Kanten und äusseren Oberflächen einerseits und der Zwischenschichten des Tonminerals andererseits hat einen wesentlichen Einfluss auf das kristalline Quellverhalten des Montmorillonits und auf die Fliessgrenze der Dispersionen. Die bevorzugte Sorption von Calcium in der Zwischenschicht hat zur Folge, dass Natrium zuerst auf den äusseren Oberflächen sorbiert wird. Erst nach der Belegung dieser äusseren Oberflächen dringt Natrium in die Zwischenschichten ein und bewirkt eine Aufweitung des Zwischenschichttraumes und ein Aufbrechen der Taktoide des Montmorillonits. Diese Effekte hatten eine deutliche Erhöhung der Fliessgrenze der Montmorillonit-Dispersionen bei ungefähr 20% adsorbiertem Natrium zur Folge. Bei weiterer Zugabe von Natrium verringerte sich die Fliessgrenze wieder aufgrund der Kontraktion des Zwischenschichttraumes und der diffusen Ionenschicht.

Für praktische Anwendungen ergibt sich daraus, dass Natrium-Montmorillonit-Dispersionen in Anwesenheit von Kalkhydrat ohne zusätzliche Natrium-Zugabe in einem Calcium-Montmorillonit-ähnlichen Zustand vorliegen. Auch bei nachträglicher Natriumzugabe ist dieser Zustand in für praktische Anwendungen relevanten Zeiträumen irreversibel festgelegt. Eine Ausnahme scheinen Zugaben von Natrium-Salzen zu bilden, die die Calcium-Konzentration im Gleichgewicht mit Kalkhydrat erniedrigen (z.B. Natriumkarbonat oder Natriumhydroxid). Von diesen ist aus praktischen Erfahrungen bekannt, dass sie die Fließgrenze auch nach erfolgter Kalkhydrat-Zugabe erhöhen können. Eine alternative Möglichkeit zur Erhöhung der Fließgrenze von Montmorillonit-Dispersionen wäre die Zugabe von anderen Natrium-Salzen (z.B. NaCl), bevor Zement oder Kalkhydrat zudosiert werden. Abschätzungen über die notwendige Menge an Natrium können über das in dieser Arbeit bestimmte Kationenaustauschverhalten vorgenommen werden.

Die kontinuierliche Auflösung der Tonminerale in Anwesenheit von Kalkhydrat führt langfristig zur Zementierung der Materialien durch die Bildung von Zementhydraten. Diese Zementierung war nach ein bis zwei Monaten soweit abgelaufen, dass die Oberflächen der Tonmineral-Kalkhydrat-Aggregate mit Reaktionsprodukten vollständig überwachsen waren. Dies führte zum Stillstand der Auflösungsreaktion. Ob diese Auflösungsreaktion nach mehr als den sieben untersuchten Monaten weiter fortschreitet (z.B. durch Ausbildung von steady-state Diffusionsprofilen) konnte nicht geklärt werden, erscheint aber in Analogie mit Langzeitmessungen zur Festigkeitsentwicklung von Kalkhydrat-stabilisierten Böden sehr wahrscheinlich. In jedem Fall führt die Ausfällung der Reaktionsprodukte durch das Verfüllen oder den Verschluss der Makro- bzw. Interaggregatporen zusätzlich zu einer Porositätsreduktion. Mittels Massenbilanz abgeleitete Reaktionsgleichungen zeigen, dass die berechnete Zusammensetzung der Reaktionsprodukte im Vergleich mit Literaturdaten realistisch ist und dass ausserdem ein Grossteil des gemessenen Porositätsverlustes auf die puzzolanische Reaktion zurückzuführen ist.

Im Hinblick auf Bodenvermörtelungsmassnahmen ergibt sich daraus, dass in feinkörnigen Böden mit überwiegend Tonmineralen der minimale Kalkhydratgehalt, der zur Bodenverbesserung empfohlen ist (~4%), in keinem Fall für eine nachhaltige, langan-

haltende Bodenverfestigung ausreichend ist. Für eine nachhaltige Bodenverfestigung müssen einem solchen Boden mindestens 9% Kalkhydrat für Illit und 11% für Kaolinit zugegeben werden. Für Montmorillonit ergibt sich sogar ein hierfür notwendiger Kalkhydratgehalt von 20%, wobei nur ein Teil dieser 20% für die Verfestigung durch die puzzolanische Reaktion verwendet wurde. Die Konsequenzen aus diesem stark erhöhten Kalkhydratbedarf können jedoch mit den erhaltenen Ergebnissen nicht weiter diskutiert werden.

Im Hinblick auf tonmineralreiche Barrierematerialien resultiert, dass keine weitgehende Auflösung der Tonminerale in Gegenwart von Zement zu erwarten ist. Der Gehalt der drei Tonminerale verringerte sich in den ersten drei bis sieben Monaten um 7% bis 9% absolut. Viel bedeutender für umweltgeotechnische Massnahmen und entscheidender für die Wahl von Tonmineralen als aktive (z.B. Rückhalt von Schadstoffen) Komponenten ist die Passivierung ihrer reaktiven Oberflächen. Schadstoffe, die in die Barriere eindringen, können die Tonmineraloberflächen nur noch durch langsame Diffusion durch die aufgewachsenen Reaktionsprodukte (Zementhydrate) erreichen. Die Funktionalität technischer Barrierematerialien aus Ton und Zement wird also nicht nur durch das Zementierungs- und Porenverfüllungsvermögen der Zementhydrate, den resultierenden Festigkeitszuwachs und den damit verbundenen Anstieg der Sprödigkeit und die Reduktion der Permeabilität bestimmt. Der Rückhalt von Schadstoffen an Zementhydraten muss als weitere wichtige Eigenschaft solcher Materialien betrachtet und bei der Konzeption technischer Barrieren zum Schutz der Umwelt berücksichtigt werden.

Für Mischungen aus Tonmineralen und Zement allgemein ergeben sich Konsequenzen für eine unter Umständen notwendige Kalkhydratzugabe. Wenn der Zementgehalt in der Mischung niedrig gewählt wird ( $< 30\%$ ), kann der während der Zementhydratation entstehende Kalkhydratanteil limitierend für die puzzolanische Reaktion werden. Somit kann das Zementierungs- und Porenverfüllungspotential der puzzolanischen Reaktion nicht vollständig genutzt werden. In diesem Fall sollte ein Kalkhydratzusatz zur Ton-Zement Mischung erfolgen.