



**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

**Untersuchungen
zur Quellung von
Bentoniten in
hochsalinaren
Lösungen**

Abschlussbericht



**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

Untersuchungen zur Quellung von Bentoniten in hochsalinaren Lösungen

Abschlussbericht

Horst-Jürgen Herbert
Helge Christian Moog

Mit Beiträgen von:
Heinz Sprenger (GRS)
Manfred Gruner (TU BA Freiburg)
Marián Janek (Slovak. Akad. d. Wiss.)
Jörg Kasbohm (Universität Greifswald)

Mai 2002

Anmerkung:

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) im Vorhaben „Untersuchungen zur geochemischen Stabilität von Tonen in Endlagern und Untertagedeponien“ mit dem Förderkennzeichen 02 E 8986 5 gefördert.

Die Arbeiten wurden von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt allein bei den Autoren.

**GRS - 179
ISBN 3-931995-47-X**

Deskriptoren:

Bentonit, Endlager, Experiment, Modell, Salz, Technische Barriere, Quelldruck

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung und Problemstellung	5
2 Vorgehensweise	7
3 Untersuchte Proben und eingesetzte Lösungen	9
3.1 Lösungen	9
3.2 Feststoffe: MX-80, Calcigel und Salztone	10
4 Methoden	11
4.1 Probenteilung und repräsentative Probenahme.....	11
4.2 Aufbereitung	12
4.3 Charakterisierung des Probenmaterials	12
4.3.1 Röntgendiffraktometrie	13
4.3.2 Simultane Differentialthermoanalyse.....	17
4.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie	18
4.4 Bestimmung der Kationenaustauschkapazität	23
4.5 Bestimmung der Kationenaustauschgleichgewichte	23
4.6 Bestimmung des Schichtgitterabstandes	25
4.6.1 Bestimmung des Schichtgitterabstandes in Suspensionen mit hochsalinaren Lösungen	25
4.6.2 Bestimmung des Schichtgitterabstandes an kompaktierten, lösungs- gesättigten Prüfkörpern	26
4.7 Bestimmung des Wassergehaltes.....	27
4.8 Messung des Quelldruckes	27
4.8.1 Methode der TU-BA Freiberg	27
4.8.2 GRS-Methode	35
5 Ergebnisse	41
5.1 Charakterisierung der Bentonite und der Salztone	41
5.1.1 Bisheriger Kenntnisstand zu MX-80 und Calcigel	41
5.1.2 Neue Ergebnisse zum MX-80	43
5.1.2.1 Fraktionierung	43

5.1.2.2	Mineralbestand.....	44
5.1.2.3	Semiquantifizierung des Mineralbestandes.....	51
5.1.3	Neue Ergebnisse zum Calcigel	53
5.1.3.1	Fraktionierung	53
5.1.3.2	Mineralbestand.....	54
5.1.4	Neue Ergebnisse zu den Salztönen.....	61
5.1.4.1	Fraktionierung	61
5.1.4.2	Mineralbestand des Grauen Salztons	62
5.2	Kationenaustauschkapazität (CEC)	68
5.3	Kationenaustausch.....	70
5.3.1	Kationenaustausch von MX-80 mit den Modelllösungen 1-11	70
5.3.2	Kationenaustausch von MX-80 mit IP-Lösungen	76
5.4	Zwischenschichtabstände	77
5.4.1	Zwischenschichtabstände im Kontakt mit den Modelllösungen 1-11	78
5.4.2	Zwischenschichtabstände im Kontakt mit IP-Lösungen	80
5.5	Wassergehalte	82
5.6	Infrarot-spektroskopische Untersuchungen.....	88
5.7	Quelldrücke	92
5.7.1	Ergebnisse der Freiburger Methode.....	92
5.7.1.1	Begleitende Untersuchungen	103
5.7.1.2	Modellierung der Freiburger Ergebnisse	107
5.7.2	Ergebnisse der GRS-Methode	109
6	Einflussgrößen des Messwertes „Quelldruck“ und Übertragbarkeit auf In-situ-Bedingungen	113
7	Literatur.....	117
	Abbildungsverzeichnis	125
	Tabellenverzeichnis	129
8	Anhang	135

Zusammenfassung

Zielsetzung

Im Mehrbarrierensystem von Endlagern für radioaktive und chemisch-toxische Abfälle gelten kompaktierte Bentonite aufgrund ihres Quellvermögens als potentielle Dichtmaterialien. In Endlagern in Salzformationen können hochsalinare Lösungen auftreten, welche das Quellvermögen von Bentoniten herabsetzen. Wird dies in einem Maße reduziert, dass das abzudichtende Hohlraumvolumen durch gequollenen Ton nicht vollständig ausgefüllt werden kann, entsteht kein Quelldruck und somit keine Dichtwirkung. Bei hohen Salzgehalten der Lösungen können die zu erwartenden Quelldrücke durch mathematische Prognosemodelle bisher noch nicht vorhergesagt werden. Zur Entwicklung eines solchen Modells wurden im Rahmen eines experimentellen Programms die Quellvorgänge von Bentoniten und Salztonen in hochsalinaren Lösungen untersucht und die resultierenden Quelldrücke bestimmt.

Eingesetzte Feststoffe und Lösungen

Untersucht wurden der Na-Bentonit MX-80, der Ca-Bentonit Calcigel sowie die Zechstein-Salztone Roter und Grauer Salzton. Diese Tone wurden mit zwei Sets von Salzlösungen ins Gleichgewicht gesetzt. Das erste Set besteht aus 11 Modelllösungen mit variierenden Na- und Mg-Gehalten, bei konstantem K-Gehalt. Die Lösungen des zweiten Sets, sogenannte IP-Lösungen, umfassen NaCl-gesättigte Lösungen mit unterschiedlichen Na-, Mg-, Ca- und K-Gehalten. Diese Lösungen sind mit jeweils einer typischen Mineralparagenese der Zechsteinsalzformationen im Gleichgewicht. So steht die IP9-Lösung mit polyhalitischem Steinsalz, die IP19-Lösung mit Carnallit und die IP21-Lösung mit Hartsalz im Gleichgewicht.

Mineralogie der Feststoffe

Zunächst wurde die mineralogische Zusammensetzung der Tone bestimmt. Der Bentonit MX-80 besteht mineralogisch aus ca. 90 % Montmorillonit, 4 % Quarz, 2 % Calcit, 2 % Muskovit, < 2 % Cristobalit und < 1 % Pyrit. Zur Quellung trägt nur der Montmorillonit bei. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um 0,5 – 2 µm große xenomorphe flocken- bis blättchenförmige Aggregate der Zusammensetzung $(Ca_{0,07} Na_{0,22} K_{0,04})$

$(Al_{1,54} Fe^{3+}_{0,17} Mg_{0,26}) (Al_{0,05} Si_{3,95} O_{10} | (OH)_2)$. Auch die Texturuntersuchungen belegen einen Na-Montmorillonit, der bei 12,2 - 12,7 Å vorwiegend in der 1. Hydratstufe vorliegt.

Calcigel besteht aus Ca-Montmorillonit, zwei unterschiedlichen unregelmäßigen Montmorillonit-Muskovit-Wechselagerungen, Quarz, Feldspat, Muskovit/Illit, Calcit, Dolomit, Chlorit, Kaolinit und Vermikulit. Wie beim MX-80 treten auch beim Calcigel zwei morphologisch unterschiedliche Montmorillonittypen auf. Es überwiegen xenomorphe flocken- bis blättchenartige Aggregate der Zusammensetzung $(Ca_{0,078} Na_{0,085} K_{0,073}) (Al_{1,45} Fe^{3+}_{0,25} Mg_{0,32} (Al_{0,05} Si_{3,95} O_{10} | (OH)_2)$.

Von den eingesetzten Salztönen wurde nur der Graue Salztön mineralogisch genauer untersucht. Dieser besteht aus Illit/Muskovit, vermiculitischen Phasen, Muskovit/Montmorillonit-Wechselagerungen, Quarz, Kalifeldspat und Akzessorien.

Grundidee des experimentellen Programms

Das experimentelle Programm basiert auf folgender Grundidee: Innerkristalline Quellung stellt den Hauptvorgang dar, der zum makroskopisch beobachtbaren Quelldruck von kompaktierten Bentoniten in hochsalinaren Lösungen führt. Der Einbau von Wasser in die Zwischenschichten des Montmorillonits führt zur Quellung. Das Wasser befindet sich hauptsächlich in der Hydrathülle der Zwischenschichtkationen. Die Anzahl der Wassermoleküle in der Hydrathülle wird von der Ladungsdichte der Kationen bestimmt. Dadurch hat die Zusammensetzung der Zwischenschichtkationen einen direkten Einfluss auf den Wassergehalt in den Zwischenschichten und auf den Quelldruck. Folgt man dieser Vorstellung, lassen sich die Vorgänge beim Quellen von Tönen in hochsalinaren Lösungen durch die Messung von Kationenaustauschgewichten, Zwischenschichtabständen, Wassereinbau und Quelldruck aufklären.

Diese Untersuchungen wurden exemplarisch und systematisch am Na-Bentonit MX-80 und in Teilen an den anderen Tönen durchgeführt.

Ergebnisse

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die K- und Mg-Gehalte der Salzlösungen bestimmen das Quellverhalten. Magnesium erhöht und Kalium reduziert das Quellvermögen. Bei konstantem K-Gehalt der Lösungen führen steigende Mg-Gehalte zu höheren Wassergehalten in den Zwischenschichten, zu größeren Zwischen-

schichtabständen und zu höheren Quelldrücken. Variiert auch der K-Gehalt der Lösungen, fällt der Wassergehalt mit steigendem K-Gehalt ab. In den Modelllösungen 1-11 wurden niedrige konstante K-Gehalte und von 0 auf 2,77 mol/kg H₂O ansteigende Mg-Gehalte eingestellt. Die Quelldrücke der auf 1,6 g/cm³ kompaktierten Bentonite nehmen im Kontakt mit diesen Modelllösungen mit steigendem Mg-Gehalt von 3 auf 34 bar zu. Im Kontakt mit IP-Lösungen ist aus den bisherigen Messungen kein klarer Zusammenhang zwischen Chemismus, Wassergehalt und Quelldruck erkennbar. Der K-Gehalt steigt von 0,217 mol/kgH₂O (IP19-Lösung), über 0,556 (IP21), 0,921 (IP9) auf 1,688 (IP24) an, während der Mg-Gehalt von 4,753 mol/kg H₂O (IP19) über 4,250 (IP21), 0,921 (IP9) und 2,144 (IP24) abfällt. Die mit der Methode der TU-BA Freiberg gemessenen Quelldrücke liegen bei 26 bar (IP19), 8 bar (IP21), 9 bar (IP9) und 12 bar (IP24). Diese Werte konnten wegen der langen Versuchsdauer nicht durch Wiederholungsmessungen abgesichert werden. Mit einer in der GRS neu entwickelten Quelldruckmessmethode konnte die Versuchsdauer wesentlich verkürzt werden. Mit dieser Methode wurden sieben Versuche mit IP9-Lösung und neun Versuche mit IP19 durchgeführt. Die Quelldrücke mit IP9-Lösung lagen bei $7,5 \pm 0,6$ bar und mit IP19-Lösung bei $8,0 \pm 1,4$ bar. Trotz sehr unterschiedlicher Lösungszusammensetzungen wurden praktisch gleiche Quelldrücke gemessen. Die Quelldrücke mit IP9-Lösung, die mit der Freiburger und der GRS-Methode bestimmt wurden, sind sehr ähnlich, während die mit IP19-Lösung weit auseinander liegen. Da der GRS-Wert aus neun Wiederholungsmessungen ermittelt wurde, gehen wir davon aus, dass dieser Wert belastbarer ist.

Aus den vorliegenden Ergebnissen schließen wir, dass der Einfluss der Zusammensetzung natürlicher Salzlösungen auf die Quelldrücke kompaktierter Bentonite kleiner ist als zunächst erwartet. Der Grund dafür dürfte in der gegensätzlichen Wirkung liegen, die K und Mg auf die Zwischenschichtabstände ausüben. Für Calcigel konnte gezeigt werden, dass er aus den jeweils gleichen Salzlösungen die gleichen Mengen Wasser aufnimmt wie MX-80. Dies ist nur bei gleicher Kationenbelegung der Zwischenschichten zu erwarten. Entsprechend sind für MX-80 und Calcigel ähnliche Quelldrücke zu erwarten. Salztone zeigen keine signifikante Wasseraufnahmekapazität. Die sehr niedrigen Quelldrücke, über die in der Literatur berichtet wird, könnten auf die Montmorillonit-Anteile der Muskovit/Montmorillonit-Wechselagerungen zurückzuführen sein.

Unter den bei den Quelldruckversuchen eingestellten Randbedingungen von Transportrate für die Lösung, (Raum-)Temperatur, Lösungszusammensetzung, Bentonitart

und -dichte wurde in einigen Versuchen eine partielle Entsalzung der durchtretenden Lösung beobachtet, die nicht auf Kationenaustausch sondern auf semipermeable Eigenschaften des kompaktierten Bentonits zurückgeführt werden muss. In mindestens einem anderen Versuch wurde ein umgekehrter Effekt beobachtet. Da eine partielle Entsalzung von Lösungen in einem Abschlussbauwerk aus verdichteten Bentonitformsteinen nicht auszuschließen ist, kann unter In-situ-Bedingungen davon ausgegangen werden, dass in den Poren des durchströmten Verschlussmaterials in Fließrichtung Porenlösungen unterschiedlichen Salzgehaltes anzutreffen sind – mit entsprechenden Auswirkungen auf den lokalen Quelldruck längs der Fließrichtung.

Fazit

Aus den bisherigen Quelldruckmessungen zeichnet sich ab, dass bisher unberücksichtigte Versuchsparameter wie Flutungsregime, Mikrostruktur, Salzurückhaltung und Temperatur wichtig sind. Die Frage, welche Versuchsparameter welchen quantitativen Einfluss auf die Ermittlung der Messgröße „Quelldruck“ haben, kann am Ende dieses Vorhabens nicht abschließend beantwortet werden. Dazu ist die Anzahl der mit der Freiburger Methode durchgeführten Versuche zu klein bzw. die Reproduzierbarkeit zu gering. Es wurde darum eine neue Methode, die GRS-Methode, zur Bestimmung des Quelldrucks an kompaktierten Bentoniten entwickelt und erprobt.

Weiteres Vorgehen

Aus den genannten Gründen kann ein abschließendes, quantitatives Modell zur Beschreibung des Quelldruckes kompaktierter Bentonite in hochsalinaren Lösungen mit Abschluss dieses Projektes nicht präsentiert werden. Mit der in der GRS neu entwickelten Methode zur Quelldruckbestimmung steht jedoch ein leistungsfähiges Werkzeug zur Verfügung, Quelldruckversuche in sehr viel größerer Anzahl und in kürzerer Zeit durchzuführen. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, den Einfluss zusätzlicher Versuchsparameter zu studieren. Um solche Versuche für die Praxis verwertbar zu machen, müssen Bedingungen, die sich bei der großtechnischen Realisierung eines Abschlussbauwerks ergeben, bereits bei der Planung von Laborversuchen berücksichtigt werden, um die Anzahl verbleibender Versuchsparameter überschaubar zu halten.

1 Einleitung und Problemstellung

Für eine langfristig sichere Entsorgung gefährlicher Abfälle ist die Ablagerung in tiefen geologischen Formationen vorgesehen. Eine Freisetzung von Schadstoffen in die Biosphäre ist u. a. abhängig von:

- dem Zutritt von Lösungen,
- der Umsetzung der Lösung mit dem Abfall sowie
- dem Transport der kontaminierten Lösung in die Biosphäre.

Eine hohe Sicherheit gegen den Austritt eingelagerter Schadstoffe kann eine geologische Formation bieten, in welche der Zutritt von wässrigen Lösungen als unwahrscheinlich gilt. Dazu gehören u.a. Salzformationen. Da jedoch der Zutritt von Lösungen nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, muss das Nahfeld so gestaltet sein, dass ein Lösungstransport verlangsamt und der damit verbundene Transport von Schadstoffen durch geeignete Randbedingungen minimiert wird. Als „Nahfeld“ ist das als funktionale Einheit betrachtete System aus dem Wirtsgestein, dem Abfall selbst, den Einlagerungsbehältern sowie der Bohrloch- und Streckenverfüllung gemeint.

Für die Verfüllung von Bohrlöchern und Strecken erscheinen Bentonite aus zwei Gründen als geeignet:

1. Bentonite quellen im Kontakt mit wässrigen Lösungen auf. Vorhandene Wegsamkeiten für Wasser werden dadurch verschlossen und der weitere Zutritt von Wasser verlangsamt. Im idealen Fall kann das weitere Eindringen von Wasser in ein Abschlussbauwerk aus Bentonit auf Fließraten in der Größenordnung von Diffusionsprozessen verringert werden. Alle folgenden für den Eintritt von Schadstoffen in die Biosphäre auftretenden Prozesse werden entsprechend zeitlich verschoben, insbesondere der Austrag von Schadstoffen.
2. Bentonite besitzen die Fähigkeit, kationisch vorliegende Schadstoffe zu sorbieren. Dies führt über den oben beschriebenen verlangsamteten Transport in der wässrigen Phase zu einer weiteren Verzögerung des Schadstoffaustrags.

Eine Schlüsselfunktion nimmt die Quellsfähigkeit des Bentonits ein. Durch sie erst werden die bei der Verfüllung von Bohrlöchern und Strecken unvermeidlich verbleibenden Resthohlräume ausgefüllt. Ohne eine Quellung des Bentonits stünden diese als Weg-

samkeit für eindringende Lösung zur Verfügung. Um im Rahmen von Langzeitsicherheitsanalysen belastbare Aussagen über die Dichtigkeit eines Endlagers für gefährliche Abfälle machen zu können, wird unter anderem der als Messgröße für die Quantifizierung der Quellfähigkeit üblicherweise angesehene Quelldruck herangezogen.

Während über den Quelldruck von Tonen in niedrigrisalinaren Wässern bereits eine Vielzahl von Veröffentlichungen existiert, stehen entsprechende Kenntnisse für hochsalinare Lösung nur begrenzt zur Verfügung. Insbesondere mit gesättigten, hexären Lösungen existieren so gut wie keine experimentellen Daten. Qualitativ konnte zu Beginn dieses Projektes, auf Grundlage von vorhandenen Daten in der Literatur, lediglich vermutet werden, dass die Quelldrücke mit Salzlösungen geringer ausfallen würden als mit reinem Wasser. Dennoch wurden und werden kompaktierte Bentonite bereits auf ihre Verwendbarkeit für den großtechnischen Verschluss untertägiger Deponien hin getestet. So wurde im Kalibergwerk Sondershausen ein Dammbauwerk mit einem Dichtelement aus kompaktierten Bentonitformsteinen gebaut und im Kalibergwerk Salzdetfurth ein Schachtverschluss mit kompaktierten Bentonitpellets erprobt.

Das hier vorgestellte Projekt soll Quellmechanismen aufklären und quantitative Aussagen ermöglichen, welche maximalen Quelldrücke unter den Bedingungen eines Endlagers bzw. einer UTD in Salzformationen zu erwarten sind. Weiterhin sollten die Untersuchungen ergeben, ob im Quellverhalten des Na-Bentonits MX-80 und der CA-Bentonits Calcigel Unterschiede bestehen und ob Salztone auch ein Abdichtungspotential aufweisen.

2 Vorgehensweise

Den theoretischen Rahmen für die gemessenen Quelldrücke bilden folgende Annahmen:

1. Die Quellung ist auf den Einbau von Lösungswasser in die Zwischenschicht des quellfähigen Anteils der Bentonite zurückzuführen.
2. Das Zwischenschichtwasser befindet sich hauptsächlich in der Hydratsphäre dort sorbierter Kationen.
3. Unterschiedliche Kationen binden pro Mol unterschiedliche Mengen von Wassermolekülen.
4. Der Zwischenschichtbesatz an Kationen bleibt im Vergleich mit demjenigen des unbehandelten Bentonits nicht gleich, sondern verändert sich als Folge der Einstellung eines Kationenaustauschgleichgewichtes zwischen dem quellfähigen Anteil des Bentonits und der Lösung.

Von diesen Annahmen ausgehend bestand die Vorgehensweise darin, Quelldruck, Zwischenschichtaufweitung, Wassergehalt des gequollenen Bentonits und dessen Kationenbelegung im Gleichgewichtszustand mit einem für alle Teilversuche gemeinsamen Set von Lösungen zu bestimmen. Die Lösungen sollten dabei so ausgewählt werden, dass sie in ihrer chemischen Zusammensetzung denen von natürlich anzutreffenden Salzlösungen möglichst nahe kommen.

Für Teilbereiche der gestellten Aufgaben wurden Unteraufträge erteilt:

- 1) Charakterisierung der untersuchten Tone: Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Institut für Geologische Wissenschaften, Dr. J. Kasbohm. FE-AN-Vertragsnummer: 02 E 8986 5 – 77032 – UA 1609.
- 2) Quelldruckmessungen: Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Bergbau, Dr.-Ing. M. Gruner. FE-AN-Vertragsnummer: 02 E 8986 5 – 77032 – UA 1448.

3) Infrarotspektroskopische Untersuchungen: Slovak Academy of Sciences, Institute of Inorganic Chemistry, Dr. M. Janek. FE-AN-Vertragsnummer: 02 E 8986 5 – 77032 – UA 1750.

Alle o.g. Untersuchungen wurden exemplarisch und systematisch am Na-Bentonit MX-80 und nur teilweise an den anderen Tonen durchgeführt.

3 Untersuchte Proben und eingesetzte Lösungen

3.1 Lösungen

Es wurden zwei Sets von Modelllösungen angesetzt. Das erste Set bestand aus elf Lösungen (Bezeichnung: 1 bis 11 bzw. NaMgCl1-1 bis NaMgCl1-11). Ihre Zusammensetzungen sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tab. 3-1 Zusammensetzung der Modelllösungen 1-11 des ersten Sets

Nr.	Na	K	Mg	Ca	N ^{a)}
			[mol / kg H ₂ O]		
1	5,551	0,278	0,000	0,055	5,939
2	4,996	0,277	0,278	0,056	5,940
3	4,441	0,277	0,555	0,056	5,940
4	3,885	0,278	0,832	0,056	5,939
5	3,331	0,277	1,110	0,055	5,940
6	2,776	0,278	1,388	0,056	5,940
7	2,220	0,278	1,665	0,056	5,939
8	1,665	0,277	1,942	0,055	5,937
9	1,111	0,278	2,220	0,055	5,940
10	0,555	0,278	2,498	0,055	5,938
11	0,000	0,277	2,775	0,056	5,939

^{a)} N entspricht Mol Ladungen pro Einheitsmasse Wasser; für die Lösung entspricht dies der Chlorid-Konzentration

Diese Lösungen weisen konstante Konzentrationen an K, Ca und Cl auf und unterscheiden sich lediglich im Verhältnis Na/Mg. Die Normalität der Lösungen war mit 5,9 ebenfalls konstant.

Tab. 3-2 Beschreibung des zweiten Sets von Lösungen, IP-Lösungen

Lösung	Im Gleichgewicht mit der Salzformation	Im Gleichgewicht mit den Salzmineralen
IP-19	Carnallit	Halit, Carnallit, Kainit, Kieserit, Polyhalit
IP-21	Hartsalz	Halit, Carnallit, Sylvin, Kainit, Polyhalit
IP-22	Vertaubtes Hartsalz	Halit, Kainit, Leonit, Sylvin, Polyhalit
IP-24	Vertaubtes Hartsalz	Halit, Schönit, Glaserit, Sylvin, Polyhalit
IP-9	Polyhalitisches Steinsalz	Halit, Anhydrit, Polyhalit
NaCl	Reines Steinsalz	Halit

Das zweite Set bestand aus geochemisch relevanten Lösungen, sogenannten IP-Lösungen (IP = invarianter Punkt), die mit wichtigen Paragenesen der Salzformationen

im Gleichgewicht stehen die, wenn nicht anders angegeben, unverdünnt für die Versuche eingesetzt wurden. Ihre Zusammensetzung ist in Tab. 3-3 angegeben.

Die Verdünnung erfolgte stets auf Basis der Molalität der gelösten Ionen. So bedeutet die Bezeichnung „IP9/10“, dass die in der eingesetzten Lösung enthaltenen Ionen eine um 10 % niedrigere Molalität aufweisen, als in der unverdünnten Modellösung gemäß Tab. 3-3. Die leichte Verdünnung wurde gewählt, um unerwünschte Salzausfällungen in den Bentonitproben infolge von Temperaturschwankungen zu vermeiden.

Tab. 3-3 Zusammensetzung des zweiten Sets von Lösungen, der IP-Lösungen

Name	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄
[mol/kg Wasser]						
IP-19	0,30111	0,21694	4,75308	0,00049	9,23634	0,39442
IP-21	0,46292	0,55634	4,24955	0,00063	8,89242	0,31359
IP-22	1,15075	1,00947	3,42650	0,00023	7,23128	0,89120
IP-24	2,55338	1,60806	2,14384	0,00052	6,70337	0,87339
IP9	4,17738	0,92100	1,04412	0,00586	6,39553	0,40141
NaCl	6,10481	0,00000	0,00000	0,00000	6,10481	0,00000

3.2 Feststoffe: MX-80, Calcigel und Salztone

Soweit nicht anders vermerkt, wurde für alle Versuche trockener, unbehandelter MX-80 oder Calcigel verwendet. Die Probenahme wurde stets wie in Kapitel 4.1 beschrieben durchgeführt. Ferner wurden zwei Salztone, Grauer Salztone (TS2007) und Roter Salztone (TS2008) aus den Salzbergwerken Bernburg und Pöthen, in die Untersuchungen mit einbezogen. Salztone sind tonige Salzformationen, die sich im Zechsteinmeer aus detritischen Einschwemmungen vom Festland gebildet haben. Sie wurden untersucht, um festzustellen, ob und wie viel quellfähige Anteile 200 Millionen Jahre nach ihrer Sedimentation im Zechsteinmeer noch erhalten geblieben sind.

4 Methoden

4.1 Probenteilung und repräsentative Probenahme

Das Problem einer repräsentativen Probennahme stellte sich bei den Bentoniten, besonders beim MX-80, weniger bei Calcigel. MX-80 ist gröber als Calcigel, weniger homogen und das Material entmischt sich schnell. Die weiter unten beschriebene Vorgehensweise der Probenteilung und Probennahme wurde für MX-80 entwickelt und auf die anderen Materialien auch angewendet.

Für die Versuche standen zu Beginn 100 kg Probenmaterial Bentonit MX-80 zur Verfügung. Von 100 kg Bentonit, die zu Beginn der Untersuchungen zur Verfügung standen, wurden repräsentative Teilmengen mit Probenteilern entnommen. Für große Materialdurchsätze wurde ein Drehrohrteiler PK 1000 von Retsch verwendet, der 1/10 des Materials abtrennte. Die so erhaltene Menge wurde über einen Probenteiler PT 1000 von Retsch in acht repräsentative Teilmengen aufgeteilt.

Kleinere Probenmengen wurden nach der Häufchenmethode aufgeteilt. Dabei wurde das Probenmaterial mit einer kleinen Schaufel (Inhalt ca. 5 ml) zu einem spitz zulauenden Kegel angehäuft. Bei jeder erneuten Zugabe von Ton ließ man das Material von der Kegelspitze gleichmäßig in alle Richtungen den Kegel hinabrollen. So erhielt man eine zufällige Verteilung. War alles Probenmaterial so angehäuft, wurde ein Brett senkrecht durch die Spitze durch den Kegel gestoßen. Dadurch wurde die Probe wieder in zwei repräsentative Teilmengen getrennt. Diese Aufteilung wurde mehrmals wiederholt, bis die gewünschte Probenmenge erreicht war.

Für Austauschversuche wurden kleine Probenmengen zwischen 1 g und 6 g benötigt. Ausgehend von ca. 100 g Probenmaterial wurde wie oben beschrieben ein Kegel angehäuft. Dann wurde mit der Schaufel horizontal abwechselnd im Kreis von allen seitlichen Richtungen in den Kegel gestoßen und Material entnommen, das in ein Zentrifugenglas von 9 cm Höhe und 3,5 cm Durchmesser gefüllt wurde. Nachdem das Zentrifugenglas gefüllt war, wurde das Material mit einem Stempel fest angedrückt. Dann wurde ein Stechrohr, z.B. ein Korkbohrer, von oben bis zum Boden des Zentrifugenglases gestoßen. Der Inhalt des Stechrohrs wurde als Probe verwendet und in ein vorher gewogenes Gefäß gefüllt. Durch Rückwiegen ließ sich die Einwaage ermitteln.

Stechrohre mit einem Innendurchmesser von 9 mm ergaben etwa 5-g-Probe, bei kleineren Durchmessern erhält man entsprechend weniger.

Wenn die Tonpartikel bei der Probenahme nicht in Originalgröße erhalten bleiben mussten, zum Beispiel bei der Probenahme für chemische Aufschlüsse, konnte eine repräsentative Teilmenge weiter aufgeteilt werden, indem man das Material mit einem Achatmörser oder einer mechanischen Mühle zu Staub zermahlte, der nicht mehr so rieselfähig war und sich nicht mehr so leicht entmischte. Dadurch wurden dann repräsentative Einwaagen von geringen Probenmengen im Bereich von 100 mg möglich.

4.2 Aufbereitung

Die KorngröÙenaufbereitung der Bentonite erfolgte mittels 24-stündiger Dispergierung in 0,1 N NH₄OH-Lösung. Die Fraktion > 63 µm wurde anschließend per Nasssiebung abgetrennt. Die weitere KorngröÙenaufspaltung in < 2 µm, 2 - 6,3 µm, 6,3 - 20 µm und 20 - 63 µm erfolgte nach Atterberg bei einer Fallhöhe von 30 cm und einer Einwaage von 30 g (Umgebungstemperatur 20° C) ebenfalls in einer 0,1 N NH₄OH -Lösung. Zur Trocknung der einzelnen Fraktionen kamen die Proben nach dem Zentrifugieren in einen auf 40 °C temperierten Heizschrank. Die erforderliche Substanzmenge im Milligrammbereich für die Textur-Röntgendiffraktion und Transmissionselektronenmikroskopie wurde der jeweiligen Suspension vor der Trocknung entnommen.

Methodenspezifische Präparationen werden in den jeweiligen Unterkapiteln erläutert.

4.3 Charakterisierung des Probenmaterials

Die Quantifizierung des Mineralbestandes von Tonproben ist von der Natur der Tonminerale her keine triviale Aufgabe. Die Variabilität der chemischen Zusammensetzung, die zumeist erhebliche Sensibilität gegenüber Milieu-Änderungen (z.B. auch bei der Probenpräparation), das variable Ausmaß von Fehlern/Ordnungsgrad, PartikelgröÙeneffekte (auch in Abhängigkeit der Kationen-Belegung), Ausbildung von Wechsellagerungen und die Tendenz zur Ausbildung von Vorzugsorientierungen in Pulverpräparaten sowie weitere Faktoren erschweren eine uneingeschränkte Quantifizierung und lassen zumeist nur eine Semiquantifizierung zu /HIL 97/.

Eine Hauptmethode zur Gewinnung der qualitativen als auch semiquantitativen Informationen stellt die Röntgendiffraktometrie dar. Sie ist ein summarisch arbeitendes Analysenverfahren. Insbesondere bei nicht monomineralischen Proben werden weitere Informationen zur zielsicheren Auflösung von Koinzidenzen benötigt. Eine spezielle Strategie kann nun für die Spezifizierung der qualitativen Beschreibung des Tonmineralbestandes im Einsatz partikelorientierter Methoden bestehen. Hierfür bietet sich der Einsatz der Transmissionselektronenmikroskopie, gekoppelt mit EDX-Techniken, an. Auf diese Weise kann der Tonmineralbestand einer Probe *partikelorientiert* mittels der unterschiedlichen Morphologie (Abbildung wahlweise im Transmissions- oder im Sekundärelektronendetektions-Modus) und der chemischen Zusammensetzung mit seiner Variabilität (EDX) - bis hin zur Berechnung von Modell-Mineralstrukturformeln, anhand von Informationen zum Ordnungsgrad, zur Polytypie und zu Partikel- bzw. Aggregatororientierungen (Elektronenbeugung) *differenziert charakterisiert* werden.

Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie sollten nach Möglichkeit durch weitere tonmineralgruppen-spezifische Methoden ergänzt werden. Mit dem Einsatz der simultanen Differential-Thermoanalyse (DTA) werden durch die simultane Kopplung mit der Thermogravimetrie (TG) mit Hilfe des Masseverlustes bei der Dehydroxylation weitere semiquantifizierbare Aussagen tonmineralgruppen-differenziert ermöglicht.

4.3.1 Röntgendiffraktometrie

Als Methode zur Bestimmung des Mineralbestandes wurde die Röntgendiffraktometrie an Pulver- und Texturpräparaten genutzt.

Pulverpräparate

Die Untersuchung der zuvor jeweils handgemörserten und gesiebten Pulverpräparate (< 63 μm - Fraktion) bzw. der nach Atterberg gewonnenen, feineren Fraktionen (63 - 20 μm , 20 - 6,3 μm , 6,3 - 2 μm und < 2 μm) ermöglicht zunächst unkompliziert eine Übersicht über die im Mineralgemenge enthaltenen kristallinen Phasen.

Messung: Die Aufnahmen erfolgten am Röntgendiffraktometer D 5000 (Siemens) unter folgenden Aufnahmebedingungen:

- Strahlung: Cu-K α WL: 1,54178 Å
- Spannung: 40 kV
- Stromstärke: 30 mA
- Schrittweite: 0,02 θ /3 s
- Divergenzblende: 2,0 mm
- 2 Sollerspaltblöcke: 0,5/25
- Streustrahlblende: 2,0 mm
- Detektorblende 0,06 mm im Sollerspaltblock
- Graphit-Sekundärmonochromator (gebogen)
- Szintillationszähler

Es wurde mit der Bragg-Brentano-Anordnung mit Sekundärmonochromator gearbeitet.

Die Aufzeichnung der Daten und deren Auswertung wurden durch das Computerprogramm „diffrac“ (Siemens) gesteuert. Die Identifizierung der Minerale erfolgte mit der Datenbank JCPDS-ICDD PDF-2, auf die direkt in „diffrac“ zugegriffen werden kann.

Pulverpräparate wurden durch die lose Schüttung des trockenen Mineralgemenges in einem flachen Plastikobjektträger hergestellt. Um Texturierungseffekte zu vermeiden, wurde darauf geachtet, dass das Pulver nicht in den Objektträger gepresst, sondern an der Präparatoberfläche nur leicht abgestrichen wurde.

Die Semiquantifizierung der Gehalte an Nichttonmineralen erfolgte in Anlehnung an /STA 97/ über eine *Eichfaktoren-Anpassungsmethode* mittels Multiplizierung der Intensität (cps) von mineralspezifischen Interferenzen mit den in Tab. 4-1 angeführten Faktoren. Diesen Faktoren liegen entsprechend adaptierte Kalibrationen zugrunde. Dabei gelten die Angaben aus den Pulverdiffraktogrammen zu den Tonmineralen nur als Indikation. Die semiquantitativen Angaben zu den Tonmineralen werden röntgendiffraktometrisch aus Texturpräparaten und thermoanalytisch an Pulverpräparaten kombiniert ermittelt.

Tab. 4-1 Umrechnungsfaktoren zur semiquantitativen Ermittlung relativer Mineralgehalte in Pulverpräparaten aus der Intensität der koinzidenzfreien Röntgenreflexe (cps).

Mineral		Reflex	Faktor m	Summand b
Quarz	(< 70 %)	0,426 nm	0,25	
	(> 70 %)		0,03	64
Quarz	(< 40 %)	0,181 nm	0,5	
	(> 40 %)		0,3	16
Kalifeldspat	(< 25 %)	0,324 nm	0,1	
Plagioklas	(< 25 %)	0,318 nm	0,04	
Calcit	(< 25 %)	0,303 nm	0,08	
Dolomit	(< 15 %)	0,289 nm	0,09	

Die Spalten „Faktor“ und „Summand“ beziehen sich auf die Parameter der Kalibrierfunktion mit der allgemeinen Form $y = mx + b$.

Texturpräparate

Texturpräparate dienen der Untersuchung der Tonminerale (Schichtsilikate) in Korngrößenfraktionen $< 2 \mu\text{m}$ und $2 - 6,3 \mu\text{m}$. In einer auf eine glatte Objektträgeroberfläche aufgetragenen Suspension sedimentieren die blättchenartigen Schichtsilikate parallel zu ihrer ab-Netzebene, woraus eine Verstärkung der Basisreflexe der Tonminerale im Röntgendiffraktogramm resultiert.

Für die Tonmineralanalyse kommen Texturpräparate auf Si-Objektträgern zum Einsatz. Diese Objektträger sind parallel zur (001)-Fläche des Einkristalls in einem Winkel von 6° geschnitten. Zur Identifizierung und Semiquantifizierung der Tonminerale an Texturpräparaten werden die Suspensionen der Fraktionen $< 2 \mu\text{m}$ und $2 - 6,3 \mu\text{m}$ entweder lediglich aus der Schwebelösung (24 h Dispergierung in 0,01 n NH_4OH -Lösung, Ultraschallbehandlung und anschließend 4 h Fallzeit bei einer Fallhöhe von 5 cm z.B. für die Fraktion $< 2 \mu\text{m}$; bei Sulfatanteilen unter Zusatz von Na-hexametaphosphat) oder aus der systematischen Fraktionierung nach Atterberg gewonnen. Zur qualitativen Tonmineralanalyse wird jedes Texturpräparat im luftgetrockneten, im glykolierten und im bei 550°C getemperten Zustand analysiert, um auch quellfähige Tonminerale zu charakterisieren. Im Einzelfall erfolgt noch eine zusätzliche Aufnahme nach Temperung bei 350°C . Generell erfolgen die Messungen bei Raumtemperatur und Raumfeuchtigkeit.

Die Semiquantifizierung des Tonmineralbestandes selbst erfolgt in Anlehnung an /CAP 90/ an der glykolierten Texturprobe anhand von Umrechnungsfaktoren aus den Interferenzflächen.

Messung: Die röntgenographische Analyse der Texturpräparate wird am Röntgendiffraktometer HZG 4A-2 (Freiberger Präzisionsmechanik GmbH) unter folgenden Aufnahmebedingungen durchgeführt:

- Strahlung: Co-K α WL: 1,79021 Å
- Spannung: 30 kV
- Stromstärke: 30 mA
- Divergenzblende: 1,09 mm
- Sollerspalt: 0,5/25
- Streustrahlblende: 6,00 mm
- Zählrohrblende: 0,35 mm
- Proportionalzählrohr

Es wird mit der Bragg-Brentano-Anordnung mit Fe-Filter gearbeitet.

Ausgerüstet mit der Steuer- und Messelektronik (C 3000) der Firma Röntgen-Seifert erfolgt die Aufzeichnung der Daten und deren Auswertung mittels der Software XDAL 3000. Vorteilhaft ist, dass jeder Reflex für sich mit durch den Anwender festgelegten Grenzen berechnet werden kann. Kaolinit und Chlorit können semiquantitativ nur am 0,353 nm Peak durch Auflösung ihrer Koinzidenzen, zumeist auch erst nach Kurven-Fitting, getrennt ermittelt werden [Intensität_{Kaolinit} (0,357 nm) = 2 * Intensität_{Chlorit} (0,352 nm) nach Capet et al. /CAP 90/.

Tab. 4-2 Umrechnungsfaktoren zur semiquantitativen Ermittlung relativer Mineralgehalte in Pulverpräparaten aus der Intensität der koinzidenzfreien Röntgenreflexe (cps)

Faktor	Mineral	Faktor	Mineral
1,0	Muskovit/Illit (0,990 nm)	1,5	Smektit (001)-Interferenz
0,6	Σ (Chlorit+Kaolinit) _{0,718 nm}	1,5	Muskovit-Montmorillonit Wechsellagerung
1,0	Pyrophyllit (0,921 nm)		

4.3.2 Simultane Differentialthermoanalyse

Die spezifischen Dehydratations- und vor allem Dehydroxylationsreaktionen von Tonmineralen ermöglichen im Rahmen einer komplexen Phasenanalyse mit einer simultanen Differentialthermoanalyse weitere ergänzende qualitative und quantitative Informationen zum Tonmineralbestand einer Probe. Im DTA-Signal sind die Peakhöhen und -flächen bei einer thermischen Reaktion nicht nur von der Menge der entsprechenden Phase abhängig, sondern werden z. B. auch durch Korngrößeneffekte und Schüttdichte merklich beeinflusst. Diese Effekte schränken die quantitativen Möglichkeiten der Differentialthermoanalyse häufig ein. Eine simultane Aufzeichnung der Masseveränderungen ermöglicht hier jedoch einen Ausweg.

Messung: Die thermoanalytischen Untersuchungen erfolgen an Pulverpräparaten ($< 32 \mu\text{m}$) mittels der SETARAM-Gerätegruppe TG-DTA 92-16 unter Stickstoffatmosphäre als Inertgas. Die üblichen Einwaagen liegen bei 50 - 100 mg.

- Atmosphäre: N_2
- Fließgeschwindigkeit: $\sim 20 \text{ cm}^3/\text{min}$
- Temperaturbereich: 20 - 1100 °C
- Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min
- Inertmaterial: Al_2O_3
- Tiegel: Sinterkorund (100 μl)

In Anlehnung an /PÁL 64/ werden zur Semiquantifizierung von Kaolinit, Montmorillonit und Illit die in Tab. 4-3 angeführten Temperaturbereiche und Gewichtsanteile der OH-Gruppen mit denen der „reinen“ Phasen verglichen. Die jeweiligen Anfangs- und Endpunkte der Reaktionstemperaturbereiche werden anhand der DTG-Kurve fixiert. Der Reaktionszuordnung zu einer Tonmineralgruppe liegt das DTA-Signal zugrunde. Entsprechend der Temperaturbereiche der Dehydroxylation erfolgt die Zuordnung zu den Tonmineralgruppen.

Tab. 4-3 Dehydroxylationstemperaturbereiche und Gewichtsanteile der OH-Gruppen ausgewählter Tonmineralgruppen (ergänzt nach /PÁL 64/)

Tonmineral	Temperaturbereich der Dehydroxylation	Gewichtsanteil der OH-Gruppen (bei 100 % dieser Phase)
organische Substanz	300 – 450 °C	100,00 %
Kaolinit	520 – 580 °C	13,96 %
Illit	390 – 520 °C	4,81 %
Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen	520 – 580 °C	4,85 %
Montmorillonit	580 – 700 °C	5,00 %

4.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde für die morphologische und analytische Beschreibung der Minerale der Korngrößenfraktion < 2 µm genutzt. Diese ergibt einerseits Informationen zur Diagnose insbesondere der Tonminerale und andererseits für genetische Schlussfolgerungen.

Messung: Als Gerät wurde ein Elektronenmikroskop vom Typ JEM1210 der Firma Jeol mit LaB₆-Kathode genutzt und funktionell verknüpft mit einer ASID-Rastereinheit sowie SEI- und TEI-Detektoren. Für die analytischen Untersuchungen steht am JEM1210 ein LINK-EDX-System mit S-ATW-Detektor zur Verfügung. Dieses STEM hatte folgende Hauptparameter:

- Anregungsspannung: bis 120 kV
- Auflösung: Linie 0,2 nm; Punkt 0,34 nm
- Aufzeichnung: Planfilmkammer (6,5 x 9 cm) sowie Gatan MultiScanCamera Modell 694 mit 1024 x 1024 Pixelfläche und 14 bit Digitalisierungsrate der Grauwertauf-
lösung

Die Präparation erfolgte nach Henning und Störr /HEN 86/ und umfasst die Herstellung von Präparaten für die Direktabbildung von Mineralpartikeln (in diesem Fall Durchstrahlungspräparate). Für eine Oberflächenabbildung insbesondere von Partikeloberflächen wurde die oben erwähnte ASID-Rastereinheit und Detektion der Sekundärelektronen eingesetzt.

Durchstrahlungspräparate

Für die Durchstrahlungspräparate wurden die Proben mit Dispergierhilfsmittel (0,01 N NH₄OH) und Ultraschall dispergiert und stark verdünnt. Ein Suspensions-tropfen wird mit einer Mikro-Pipette auf einen befilmten Netzobjektträger (i. d. R. 3,05 mm Cu-Netz) des TEM aufgebracht.

Hierbei wurden überwiegend mit Kohlenstoff befilmte Netzobjektträger benutzt. Bei Proben mit sehr schwachem Kontrast werden die befilmten Objektträger mit eingetrocknetem Probetropfen in der Hochvakuumbedampfungsanlage schräg mit Platin oder Gold zur Kontrasterhöhung bedampft.

Die Teilchenmorphologie wurde für die vorliegenden Untersuchungen unter den oben genannten Aspekten nach der Nomenklatur von Henning und Störr /HEN 86/ verbal beschrieben. Softwareseitig wurden die Bildbearbeitungsschritte durch DigitalMicrograph 2.5 (Gatan) unterstützt.

Elektronenbeugung

Die Elektronenbeugung wird weitgehend an jedem analysierten Partikel eingesetzt. Ohne zusätzliche präparative Schritte wird die Elektronenbeugung dazu herangezogen, um zwischen kristallinen und amorphen Phasen zu unterscheiden, und um nach Möglichkeit die Fehlordnung der Schichtgitterminerale mittels Selected Area Electron Diffraction (SAED) im Fine Probe (FP)-Modus zu typisieren. Insbesondere sind Hinweise auf turbostratische Strukturen dokumentierbar. Diese äußern sich im Beugungsbild als multiple Punktinterferenzen, die nahezu Ringstrukturen nachzeichnen. Solche Strukturen werden entweder als Verschiebungen um schlecht definierte Verschiebungsbeträge oder als uneinheitliche Basisabstände bzw. Defekte in c^* interpretiert. Bei den Verschiebungen um schlecht definierte Verschiebungsbeträge treten bei der Extremausbildung turbostratische Struktur-, bei der Röntgendiffraktometrie nur noch hk -Interferenzbanden und $00l$ -Reflexe auf. Die Fehlordnungen, basierend auf uneinheitlichen Basisabständen bzw. Defekten in c^* , leiten zu den Wechsellagerungsmineralen über. Jedoch sind die $00l$ -Reflexe und die uneinheitlichen Basisabstände aufgrund der Anordnung der Elektronenstrahl-Probe im Elektronenbeugungsbild nicht ohne weiteres ermittelbar, so dass die beiden erwähnten Fehlordnungstypen hier so auch nicht weiter differenziert werden können.

Überschreiten die Kristallplättchen im Mittel nicht eine Dicke von 5 - 10 nm, geht in die Berechnung der Strukturamplituden $|\Phi_c|$ nur die kinematische Näherung ein. Unter dieser Voraussetzung berechnete Zöllner /ZÖL 93/ zur Unterscheidung von 1M- und 2M₁-Polytypen von Schichtmineralen eine Klassifizierungsmöglichkeit anhand des Verhältnisses der unmittelbar am Zentralstrahl liegenden reziproken Gitterpunkte $|\Phi_{110}|/|\Phi_{020}|$:

$$|\Phi_{110}|/|\Phi_{020}| > 1 \quad \} \quad 2M_1\text{-Polytyp}; \quad |\Phi_{110}|/|\Phi_{020}| < 1 \quad \} \quad 1M\text{-Polytyp}.$$

Diese Polytyp-Bestimmungen erfolgen im konvergenten Strahlengang (CB-Mode).

Sollen Gitterparameter, wie z.B. b_0 , gemessen werden, so ist zuvor die jeweilige Kamera-Konstante experimentell zu ermitteln. Dies kann z.B. mit Aluminium erfolgen, das mit auf die Probe aufgedampft werden kann.

Elementverteilung mittels TEM-EDX

Mittels energiedispersiver Detektion der elektronen-induzierten Röntgenfluoreszenz (EDX) können Elementverteilungsinformationen gewonnen werden. Aufgrund der nur geringen durchstrahlten Materialmenge (Wirkradius bis auf 30 nm reduzierbar), können zur Quantifizierung auch standardlose Verfahren, die z.B. auf Lorrimer-Faktoren beruhen, zur Anwendung kommen. Auf diese Weise lassen sich Mapping-Funktionen als Einzelpunktanalysen realisieren. Aus systematischen Untersuchungen zur thermischen Probenstabilität am strahlungsempfindlichen Kaolinit wurden EDX-Messbedingungen fixiert, die bei einer Totzeit der Elektronik zwischen 20 - 30 % auf eine Gesamt-messzeit von jeweils 20 Sekunden orientieren. Die Probe wird durch Kippung auf ca. 28° nahezu senkrecht zum EDX-Detektionskopf positioniert.

In Anlehnung an Köster /KÖS 77/ können aus den atomaren Gewichtsprozenten der EDX-Punktanalysen jeweils Mineralformeln iterativ modelliert werden. Hierbei ist jedoch festzuhalten, dass keine analytisch fundierte Unterscheidung zwischen Fe^{3+} und Fe^{2+} erfolgen kann und der Modellierung keine anderweitige Bestimmung der Zwischenschichtladung zugrunde gelegt wird. Zur Kontrolle der einzelnen Modellierungsschritte werden folgende, jeweils zu berechnende Größen berücksichtigt:

- Gesamtladung 22 bzw. 28
- Zwischenschichtladung [XII - K, Na, Ca, (Mg)]
- Oktaederschichtladung [VI - Al, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg, Ti]

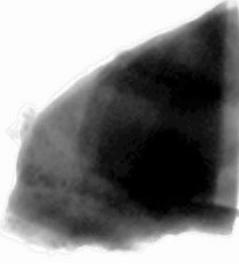
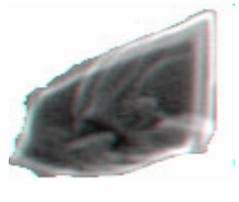
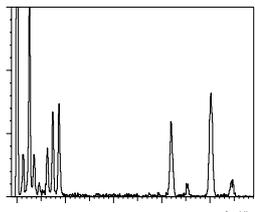
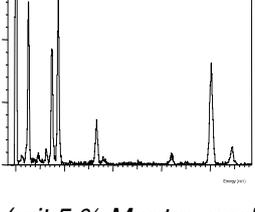
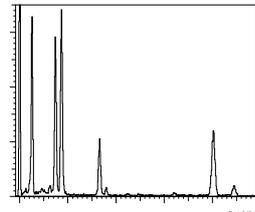
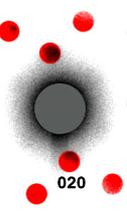
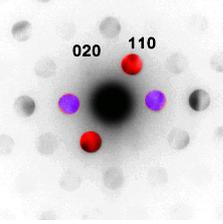
- Tetraederschichtladung [IV - Al, Fe³⁺, Si]
- Besetzung der Oktaederschicht [n^{VI}]
- Besetzung der Zwischenschicht [n^{XII}]

Die Berücksichtigung dieser Parameter erlaubt, ggf. mineralgruppen-spezifisch, auch eine iterativ-modellierte Differenzierung des gemessenen Fe-Anteils in Fe³⁺ und Fe²⁺. Ebenso können bei geringfügigen Werten der kalkulierten Oktaederschichtbesetzung bei dioktaedrischen Schichtmineralen mit $2 < n^{VI} < 2,2$ auch Mg-Anteile in der Zwischenschicht erwartet werden. Berechnete Oktaederschichtbesetzungen mit $2,8 < n^{VI} < 3$ lassen auf trioktaedrische Phasen schließen.

Der Smectit-Anteil in Illit-Montmorillonit-Mixed-Layer-Mineralen wird in Anlehnung an Srodon et al. /SRO 92/ aus der Höhe von Al^{IV} bestimmt. Dabei wird für die Illite eine Zwischenschichtbelegung von 0,89 zugrunde gelegt.

An 2M₁-Polytypen von *Hellglimmern* werden nach Drits und Smoliar-Zviagina /DRI 92/ die Gitterparameter b_0 sowie d_{001} aus der EDX-Analyse ermittelbar.

Tab. 4-4 Beispiel einer komplexen Phasenanalyse mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Partikel A	Partikel B	Partikel C
Morphologie (TEI) [TEM - Transmissions-Abbildung mit GATAN-MultiScanCamera]		
		
<i>xenomorph</i>	<i>xenomorph</i>	<i>xenomorph</i>
Morphologie (SEI) [TEM - Sekundärelektronen-Detektion mit ASID-Unit]		
		
<i>>hohes= Aggregat</i>	<i>blättchenförmiges Aggregat</i>	<i>blättchenförmiges Aggregat</i>
Elementverteilung [TEM-EDX mit S-ATW-Detektor des ISIS-Link-Systems]		
		
<i>Chlorit (Si_{2.86} Al_{1.14}) (Fe_{2.55} Mg_{1.68} Al_{1.56}) O₁₀ (OH)₈</i>	<i>Illit (mit 5 % Montm. nach /SRO 92/ K_{0.85} (Si_{3.16} Al_{0.84}) (Al_{1.59} Fe_{0.23} Mg_{0.27}) O₁₀ (OH)₂</i>	<i>Illit K_{0.85} Na_{0.06} (Si_{3.1} Al_{0.9}) (Al_{1.79} Fe_{0.05} Mg_{0.15} Ti_{0.04}) O₁₀ (OH)₂</i>
Elektronenbeugung [TEM im Convergent-Beam-Mode]		
		
	<i>1M-Polytyp</i>	<i>2M₁-Polytyp</i>

4.4 Bestimmung der Kationenaustauschkapazität

Die Entnahme der Tone erfolgte nach der Häufchenmethode mit dem Stechrohr. Die Einwaagemenge der einzelnen Proben lag zwischen 1,7 und 2 g.

Zur Belegung mit Na wurden die eingewogenen Proben in 50 ml 1 M NaCl-Lösung aufgeschüttelt und nach kurzer Zeit zentrifugiert, die überstehende Lösung wurde verworfen. Diese Prozedur wurde sechsmal durchgeführt, nach der fünften Belegung wurden die Proben über Nacht stengelassen. Nach dem letzten Zentrifugieren wurden die Proben nochmals gewogen, um die im Bodenkörper zurückbleibende Menge der Eintauschlösung zu bestimmen.

Der Rücktausch des Na erfolgte mit 1 M NH₄-Acetat-Lösung. Hierbei wurden die Proben in jeweils 40 ml Rücktauschlösung aufgeschüttelt und anschließend zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde in Messkolben gesammelt. Dieser Schritt wurde fünfmal durchgeführt. Die gesammelten Rücktauschlösungen wurden mit 1 M NH₄-Acetat-Lösung auf 250 ml aufgefüllt.

Im Verlaufe des Projekts wurden weitere Methoden zur Ermittlung der Austauschkapazität erprobt. Diese unterschieden sich darin, ob vor dem Eintausch mit NaCl das Carbonat entfernt wurde oder nicht sowie in der Zusammensetzung der Rücktauschlösung. Die Entfernung von Carbonat erwies sich infolge der geringen Anteile im unbehandelten MX-80 als nicht notwendig. Dagegen musste sie bei Calcigel durchgeführt werden. Als Rücktauschlösung wurden neben Ammoniumacetat- auch 1M MgCl₂- oder 1M SrCl₂-Lösung verwendet.

4.5 Bestimmung der Kationenaustauschgleichgewichte

Für die Bestimmung der Austauschisothermen mit den Modelllösungen des ersten Sets wurde MX-80 fünfmal mit der jeweiligen Lösung aufgeschüttelt und abzentrifugiert. Beim fünften Mal wurde die Suspension über Nacht stengelassen. In Vorversuchen wurde nachgewiesen, dass sich die Lösung beim fünften Mal nicht mehr signifikant ändert. Anschließend wurden die sorbierten Kationen durch Rücktausch mit 1 M NH₄-Acetat-Lösung bestimmt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Austauschgleichgewichte mit mehreren geochemisch relevanten Lösungen (zweites Set, IP-Lösungen) bestimmt. Es wurden dabei unterschiedliche Feststoff-Lösungs-Verhältnisse realisiert (in einem Bereich von etwa 0,1 - 1). Ausgangspunkt für die Zusammensetzung der verwendeten Lösungen waren die in Tab. 3-3 aufgeführten gesättigten Lösungen.

Für diese Versuche wurde angestrebt, den Kationenaustausch aus diesen Lösungen unabhängig, bzw. „ungestört“, von Ausfällungsreaktionen zu untersuchen, die sich als Folge von Austauschreaktionen an der Oberfläche des Tones einstellen können. Den Lösungen wurde dazu soviel Wasser zugefügt, dass die Salzmolalitäten 10 bzw. 15 % (IP9, IP24) niedriger lagen, um ein Auskristallisieren von Salzen zu vermeiden. Es wird davon ausgegangen, dass die beobachteten Austauschgleichgewichte denen in unverdünnten Lösungen sehr ähnlich sein werden, da sich die Selektivitätsverhältnisse signifikant nur mit der Größenordnung der Normalität der Lösung ändern /SPO 81/ (entsprechend der x-Koordinate in einem Diagramm zur Darstellung der Austauschisotherme). Bei der Verdünnung bleibt zudem das Ionenverhältnis der Ionen zueinander erhalten (entsprechend der y-Koordinate in einem Diagramm zur Darstellung der Austauschisotherme).

Es wurden für diese Versuche MX-80 und Lösung in unterschiedlichen Feststoff-Lösungs-Verhältnissen zusammengeführt und aufgeschüttelt. Nach einem Tag wurden die überstehenden Lösungen analysiert und aus den Messdaten berechnet, welche Stoffmenge von jedem Kation vom Ton aufgenommen bzw. von diesem abgegeben wurde. Aus der Ausgangsbelegung des MX-80 lässt sich daraus die Belegung im Gleichgewicht mit den Salzlösungen berechnen.

Für die Bestimmung der Austauschisothermen mit Calcigel und Salztonen wurden die Tone mit den Salzlösungen IP9, IP19, IP21, IP22, IP24 und gesättigter NaCl-Lösung zusammengebracht und mehrmals aufgeschüttelt. Den Lösungen wurde so viel Wasser zugefügt, dass die Salzmolalitäten 10 bzw. 15 Prozent niedriger lagen, um ein Auskristallisieren von Salzen zu vermeiden. Die eingewogene Tonmenge lag bei 30 g, das Feststoff-Lösungs-Verhältnis betrug etwa 1 : 1. Nach einem Tag wurden die Konzentrationsveränderungen der Kationen in den Lösungen bestimmt.

Calcigel

Wegen des hohen Carbonatgehaltes des Calcigels musste dieses zunächst entfernt werden. Das Ausgangsmaterial wurde (wegen der besseren Zentrifugierbarkeit) mit Mg belegt. Den Salzlaugen wurde jeweils 10 Prozent Wasser zugegeben. Die Calcigel-Einwaage betrug etwa 5 g, die zugegebene Lösungsmenge 10 ml. Nach 24 Stunden wurden 5 ml Lösung entnommen, auf 50 ml aufgefüllt und analysiert.

Salztone

Bei der Untersuchung von Salztönen wurde Material eingesetzt, welches vorher durch wiederholtes Auslaugen mit Wasser salzfrei gewaschen wurde.

Für die Bestimmung der Austauschgleichgewichte der Salztone wurden diese zunächst sechsmal mit Na belegt. Nach viermaligem Waschen mit 0,01 M NaCl-Lösung wurde die nach dem Zentrifugieren im Bodenkörper verbleibende Masse der Waschlösung bestimmt.

Da aufgrund der geringen Austauschkapazität der Salztone nur geringe Konzentrationsveränderungen zu erwarten waren, wurden die Versuche mit Lösungen durchgeführt, die 10 Prozent der o. g. Salzlösungen enthielten. Die Toneinwaage betrug etwa 5 g, die zugegebene Lösungsmenge 10 ml. Nach 24 Stunden wurden 5 ml Lösung entnommen, auf 50 ml aufgefüllt und analysiert.

4.6 Bestimmung des Schichtgitterabstandes

4.6.1 Bestimmung des Schichtgitterabstandes in Suspensionen mit hochsalinaren Lösungen

Es wurden etwa 5 g Ton mit dem Stechrohr repräsentativ entnommen und 500 ml Wasser zugegeben. Diese Lösungen wurden 45 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine Tonsuspension zu erzeugen. Der Tongehalt dieser Suspensionen wird durch Eindampfen von 10 ml bei 100 °C bestimmt. Die so ermittelten Tongehalte lagen bei 10 mg/ml.

Von den Suspensionen wurden 50 ml (etwa 450 - 500 mg) entnommen und in Zentrifugengläser gegeben. Zentrifugiert wurde 5 Minuten bei 3000 U/min, die überstehende Lösung wurde verworfen. Der Bodensatz wurde in 40 ml Salzlösung aufgeschüttelt, 40 Minuten beschallt und nochmals zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde dreimal durchgeführt, nach dem zweiten Mal wurde die Lösung über Nacht stehengelassen, nach der dritten Belegung wurden die Präparate hergestellt. Dazu wurden 2,5 ml der Suspension über Keramikträger abgesaugt und sofort röntgenografisch untersucht. Die Messung erfolgte mit einem Philipsdiffraktometer bei 40 kV und 50 mA im 2Θ -Bereich von 4 bis 10° .

4.6.2 Bestimmung des Schichtgitterabstandes an kompaktierten, lösungs-gesättigten Prüfkörpern

Herstellung der Prüfkörper

Für eine Probe wurden genau 100 g des Tonmaterials eingewogen, mit 400 ml Salzlösung versetzt und gut aufgerührt. Nachdem Tonreste von Rührstab und Gefäßwand mit der Salzlösung abgespült wurden, wurde die Probe zentrifugiert und das Zentrifugat wurde verworfen. Für zwei weitere Behandlungsschritte wurden jeweils 250 ml Lösung verwendet. Nach der zweiten Behandlung wurden die Proben über Nacht in der Salzlösung stehengelassen. Um eine Verdunstung von Wasser und ein Auskristallisieren von Salzen zu vermeiden, erfolgte die Aufbewahrung der Proben in einem verschlossenen Gefäß im Klimaschrank bei 25°C .

Das zentrifugierte Tonmaterial wurde in die Versatzverdichtungsform mit einem Innendurchmesser von 40 mm eingebracht und allmählich bis zu einer maximalen Kraft von etwa 18 kN - das entspricht einer Spannung von 14,3 MPa - belastet. Da durch austretende Lösung die Probe entlastet wurde, musste der Maximalwert ständig (von Hand) nachgestellt werden. Die Presszeit lag für MX-80 bei einem Tag, für die Salztone bei zwei und für Calcigel bei zwei bis sieben Tagen. Nach dem Ausbau wurde der Prüfkörper vermessen und entweder sofort untersucht oder mit einer Silikonhülle „konserviert“ und so bis zur Messung aufbewahrt.

Röntgendiffraktometrische Messung

Für die XRD-Präparate wurde Probenmaterial aus der Mitte des Prüfkörpers mit einem Spatel in Plastikringe gedrückt und glatt gestrichen. Die Messung erfolgte bei 40 kV und 50 mA im 2Θ -Bereich von 4 bis 10° . Während der Messung wurden die Proben kontinuierlich mit Luft gespült, die durch die entsprechende Lösung auf eine definierte Feuchte gebracht worden war. Für jeden Prüfkörper wurde der Schichtgitterabstand drei- bis fünfmal gemessen.

4.7 Bestimmung des Wassergehaltes

Der Wassergehalt der Proben wurde mit der Methode nach Karl Fischer bestimmt. Für die ersten Untersuchungen wurden etwa 80 bis 90 mg Probenmaterial für eine Messung eingesetzt. Der Ofen hatte eine Temperatur von ca. 650°C und wurde kontinuierlich mit trockenem Stickstoff gespült. Die freigesetzte Wassermenge wurde aufgefangen und titriert. Je Prüfkörper wurden drei bis sechs Messungen durchgeführt. Da bei MgCl_2 -haltigen Proben bei der angegebenen Temperatur eine Hydrolyse des MgCl_2 die Messergebnisse verfälschen kann, wurde bei späteren Untersuchungen das Tonmaterial direkt in das Titriergefäß gegeben.

4.8 Messung des Quelldruckes

4.8.1 Methode der TU-BA Freiberg

Grundlagen

Der Quelldruck von Tonen kann durch folgende Verfahren bestimmt werden:

- indirekte Ermittlung aus Oedometerversuchen,
- direkte Quelldruckmessungen.

Beide Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich der Versuchsrandbedingungen, der Messgröße und der Auswertung. Durch beide Verfahren erhält man vergleichbare Ergebnisse. Für gering permeable Materialien sind jedoch direkte Quelldruckmessungen bei unterschiedlichen Flüssigkeitsdrücken vorteilhafter, da sich die Sättigungszeiten durch Erhöhung des Flüssigkeitsdruckes verkürzen und der Einfluss des Flüssigkeits-

druckes auf den Gesamtquelldruck bestimmen lässt. Deshalb wird nachfolgend nur auf die direkte Quelldruckmessung eingegangen.

Für die Auswertung müssen stationäre Messgrößen verwendet werden. Stationäre Bedingungen liegen vor, wenn der gemessene Druck (bei konstantem Flüssigkeitsdruck) sich mit der Zeit nicht weiter verändert, sich ein konstanter Flüssigkeitsdurchfluss durch die Tonprobe einstellt bzw. wenn die Tonprobe gesättigt ist. Bei den vorliegenden Messungen stellen sich diese Bedingungen ein, wenn das Kationenaustauschgleichgewicht zwischen Ton und Salzlösung erreicht ist.

Direkte Quelldruckmessung

Konstantes Probevolumen.

Messgröße:

Zeitlicher Verlauf des gemessenen Druckes $p = f(t)$, d. h. einer resultierenden Kraft, bezogen auf die konstante Probenquerschnittsfläche.

Hinsichtlich der Durchführung und Auswertung kann man direkte Quelldruckmessungen in verformungsgesteuerten Oedometern oder in speziellen Quelldruckapparaturen durchführen.

Direkte Quelldruckmessung in Oedometern

Bei der direkten Quelldruckmessung in Oedometern wird die Deformation konstant „0“ gehalten und der durch das Quellen resultierende Druck gemessen.

Versuchsdurchführung

1. Einbau der Tonprobe (trockener Einbau, unterschiedliche Tonsorten),
2. Konsolidierung des Tones im lastgesteuerten Modus bei konstanter Auflast (unterschiedliche Trockendichten ρ_{tr}),
3. Beginn des Versuches im verformungsgesteuerten Betriebsmodus (keine zugelassene Deformation) und Zugabe der Prüflüssigkeit (Wasser, NaCl-Lösung),

4. Ermittlung des sich für die entsprechende Probe (Tonsorte, Trockendichte) und die vorliegende Flüssigkeitsart einstellenden Quelldruckes $p_{q,0}$. Der Versuch wird bis zur Einstellung eines stationären Gleichgewichtswerts $p_{q,0}$ durchgeführt.

Auswertung

Aus den für eine Tonsorte und eine Flüssigkeitsart für unterschiedliche reduzierte Trockendichten ermittelten Quelldrücke (bezogen auf $p_{Fl} \rightarrow 0$) kann man nach der Gleichung

$$\lg p_{q,0} = -\frac{A_0}{\rho_{red}} + B_0 \quad [1]$$

die empirischen Parameter A_0 , B_0 (bezogen auf $p_{Fl} \rightarrow 0$) bestimmen. Dabei ist die reduzierte Trockendichte wie folgt definiert:

$$\rho_{red} = \frac{m_{tr}}{V_0 + \Delta V} = \frac{\rho_{tr}}{1 + \varepsilon_q} \quad [2]$$

ρ_{red} reduzierte Trockendichte, [g/cm³]

ρ_{tr} Trockendichte im Ausgangszustand, [g/cm³]

m_{tr} Trockenmasse, [g]

V_0 Ausgangsvolumen, [cm³]

ΔV zugelassenes freies Volumen (auftretende Tonexpansion), [cm³]

ε_q Porosität

Ergebnis: Direkt bestimmter Quelldruck $p_{q,0}$ je Tonsorte für eine Flüssigkeitsart in Abhängigkeit von der reduzierten Trockendichte des Tones.

Direkte Messung mit Quelldruckapparaten

Eine spezielle Quelldruckapparatur zur Messung der Quelldrücke von Bentoniten wurde 1981 am Institut für Grundbau und Bodenmechanik der ETH Zürich entwickelt und gebaut. 1983 wurde diese Quelldruckapparatur weiter verbessert /BUC 94/.

Die Vorgabe der Volumenkonstanz der Probe wird durch eine mechanische Spindel und durch den steifen Rahmen gewährleistet. Die Kraftmessung erfolgt über eine Kraftmessdose (s. 5.7.1 (Frühere Ergebnisse)). Die prinzipiellen Unterschiede zu herkömmlichen Oedometern sind folgende:

- Die Prüfflüssigkeit (hier Wasser) kann unter konstantem Druck in die Probe eingepresst werden.
- Die Wasser- bzw. Lösungsanschlüsse der Zelle sind so gestaltet, dass die Probe wahlweise unter drainierten Bedingungen in unterschiedlichen Richtungen durchströmt werden kann, oder dass die Probe von beiden Seiten undrainiert mit dem Wasserdruck beaufschlagt werden kann.
- Der gemessene totale Druck hängt neben dem Quelldruck des Tones vom Wasser- bzw. Lösungsdruck ab.

Versuchsdurchführung

1. Verpressen von trockenem Tonmehl (unterschiedliche Tonsorten, unterschiedliche Trockendichten ρ_{tr}) im Stützzyylinder (Probering). Da die Probenhöhe konstant 2,5 cm beträgt, wird die Trockendichte durch die jeweilige Tonmenge eingestellt.
2. Einbau der Tonprobe und Montage der Zelle in die Apparatur.
3. Vorgabe des entsprechenden Flüssigkeitsdruckes p_{Fl} und Bestimmung des resultierenden Gesamtdruckes p_q bei jeweils konstantem Flüssigkeitsdruck p_{Fl} für jede Prüfflüssigkeit bei undrainierten Bedingungen. Die Messungen erfolgen bis zum stationären Zustand. Durch Umschalten zu drainierten Bedingungen kann man die Durchflussmenge bestimmen. Diese Messungen erfolgen bei 4 bis 5 unterschiedlichen Flüssigkeitsdrücken p_{Fl} im Bereich von 0,5 bis 10 MPa.
4. Nach Beendigung der Messreihe wird unter drainierten Bedingungen der Flüssigkeitsdruck p_{Fl} auf den Wert „0“ verringert und danach für jede Probe (Tonsorte, Trockendichte, Flüssigkeitsart) der verbleibende Restquelldruck $p_{q,0}$ bestimmt.
5. Ausbau der Probe und Kontrolle der reduzierten Trockendichte.

Auswertung

1. Für jede Zelle (eine Tonsorte, eine reduzierte Trockendichte, eine Flüssigkeitszusammensetzung) gilt:

- Aus dem zeitlichen Verlauf des Gesamtdruckes wird für jede Flüssigkeitsdruckstufe der dem Gleichgewicht entsprechende Gesamtquelldruck p_q bestimmt.
- Darstellung der Abhängigkeit $p_q = f(p_{Fl})$ und Ermittlung der Parameter $p_{q,0}$ und m entsprechend der Gleichung

$$p_q = p_{q,0} + m \cdot p_{Fl} \quad [3]$$

p_q gemessene totale Quelldruckspannung, [MPa]

p_{Fl} äußerer Flüssigkeitsdruck, [MPa]

m Flüssigkeitsdruckübertragungsfaktor

$p_{q,0}$ Quelldruck bei $p_{Fl} = 0$ (Initialwert), [MPa]

2. Für jede Tonsorte und jede Flüssigkeitszusammensetzung gilt:

- Aus den für eine Tonsorte und eine Flüssigkeitsart für unterschiedliche reduzierte Trockendichten ermittelten Quelldrücke $p_{q,0}$ (bezogen auf $p_{Fl} \rightarrow 0$) kann man nach der folgenden Gleichung

$$\lg p_{q,0} = -\frac{A_0}{\rho_{red}} + B_0 \quad [4]$$

die empirischen Parameter A_0 , B_0 (bezogen auf $p_{Fl} \rightarrow 0$) bestimmen.

Ergebnisse

- Direkt bestimmter Quelldruck $p_{q,0}$ je Tonsorte für eine jeweilige Flüssigkeitsart in Abhängigkeit von der reduzierten Trockendichte des Tones, der Quelldruck $p_{q,0}$ wird durch Extrapolation aus der Abhängigkeit $p_q = f(p_{Fl})$ bei $p_{Fl} \rightarrow 0$ und durch die Messung des Restquelldrucks am Ende der Versuchsserie bestimmt,
- Der Flüssigkeitsdruckübertragungsfaktor m für jede Tonsorte und Flüssigkeitsart in Abhängigkeit von der reduzierten Trockendichte des Tones.

Durchführung

Die Versuche wurden in den beschriebenen Quelldruckapparaturen durchgeführt. Die vorliegende Ausführung der Quelldruckapparatur der ETH Zürich war für die Untersuchungen mit hochkonzentrierten Salzlösungen nicht einsetzbar. Im Schweizer Untersuchungsprogramm waren derartige Versuche auch nicht vorgesehen. Da dem Institut für Bergbau von Herrn Prof. Bucher freundlicherweise die Konstruktionsunterlagen der Quelldruckapparatur zur Verfügung gestellt wurden, konnte auf der Basis des Entwurfes der ETH Zürich eine für die Untersuchungen mit hochkonzentrierten Salzlösungen geeignete Quelldruckapparatur konstruiert und gebaut werden. Abb. 4-1 zeigt die am Institut für Bergbau im Einsatz befindlichen Quelldruckapparaturen. Den prinzipiellen Aufbau der gesamten Anlage zeigt Abb. 4-2.

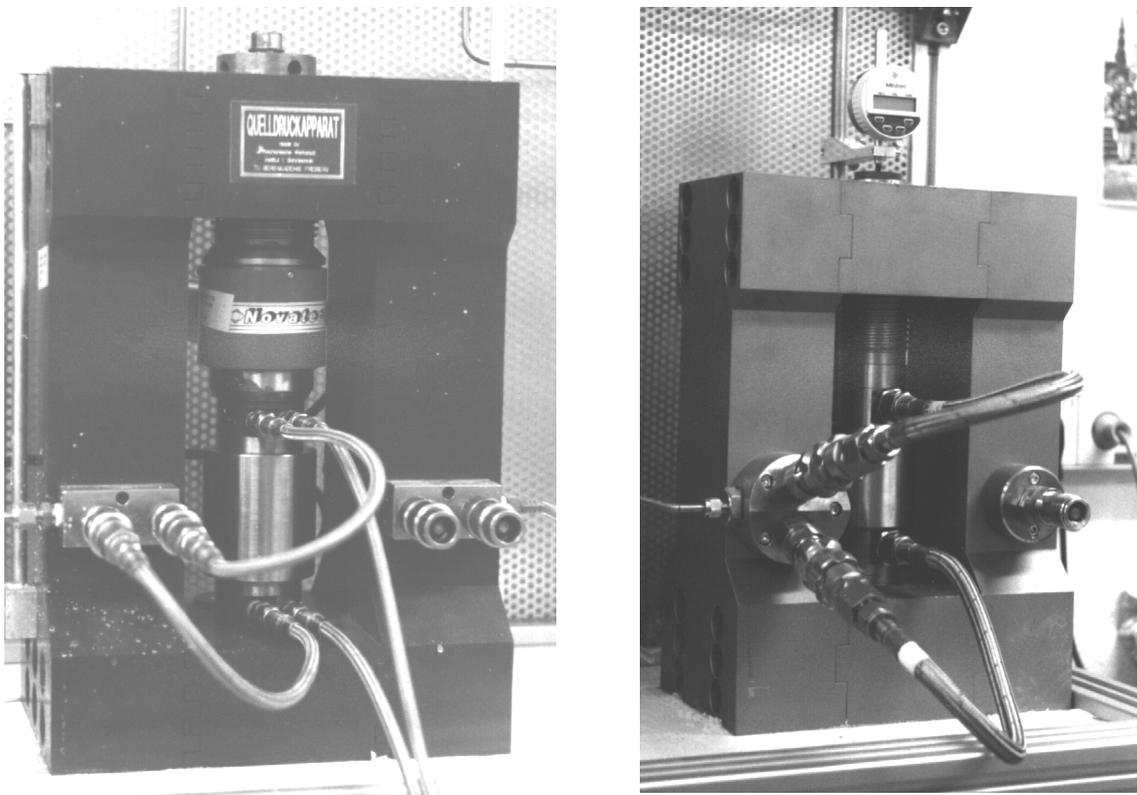


Abb. 4-1 Quelldruckapparaturen des Institutes für Bergbau der TU-BA Freiberg. Links die erste Serie (1993), rechts die weiterentwickelte Ausführung (1995)

Die Unterschiede der Freiburger Quelldruckapparatur gegenüber dem Vorbild der ETH Zürich sind folgende:

- Die Steifigkeit des Rahmens ist vergrößert worden.
- Alle mit Salzlösung in Kontakt befindlichen Teile (Zuleitungen, Anschlüsse, alle Elemente der Zelle) sind aus korrosionsbeständigem Material gefertigt. In der ersten Ausführung (1993) wurde Monel® (Alloy 400 mit 66 % Ni; 0,12 % C; 0,90 % Mn; 1,35 % Fe; 0,005 % S; 0,15 % Si; 31,5 % Cu) eingesetzt. Die zweite Serie wurde aus Titan gebaut und in einigen Details verbessert.

Die verformungssteife Einzelmesszelle besitzt einen Probeninnendurchmesser von 56 mm. Die optimale Probenhöhe beträgt 25 - 30 mm. Die konstruktive Beschaffenheit der Anlage gestattet die Messung des sich aufbauenden Quelldruckes bei drainierten und undrainierten Bedingungen (einseitige oder gegenläufige Einleitung von Fluiden) im Druckbereich bis 100 bar Gesamtdruck bei verhinderter oder definiert vorgegebener Volumenänderung der Probe (in der Regel $\Delta V \rightarrow 0$).

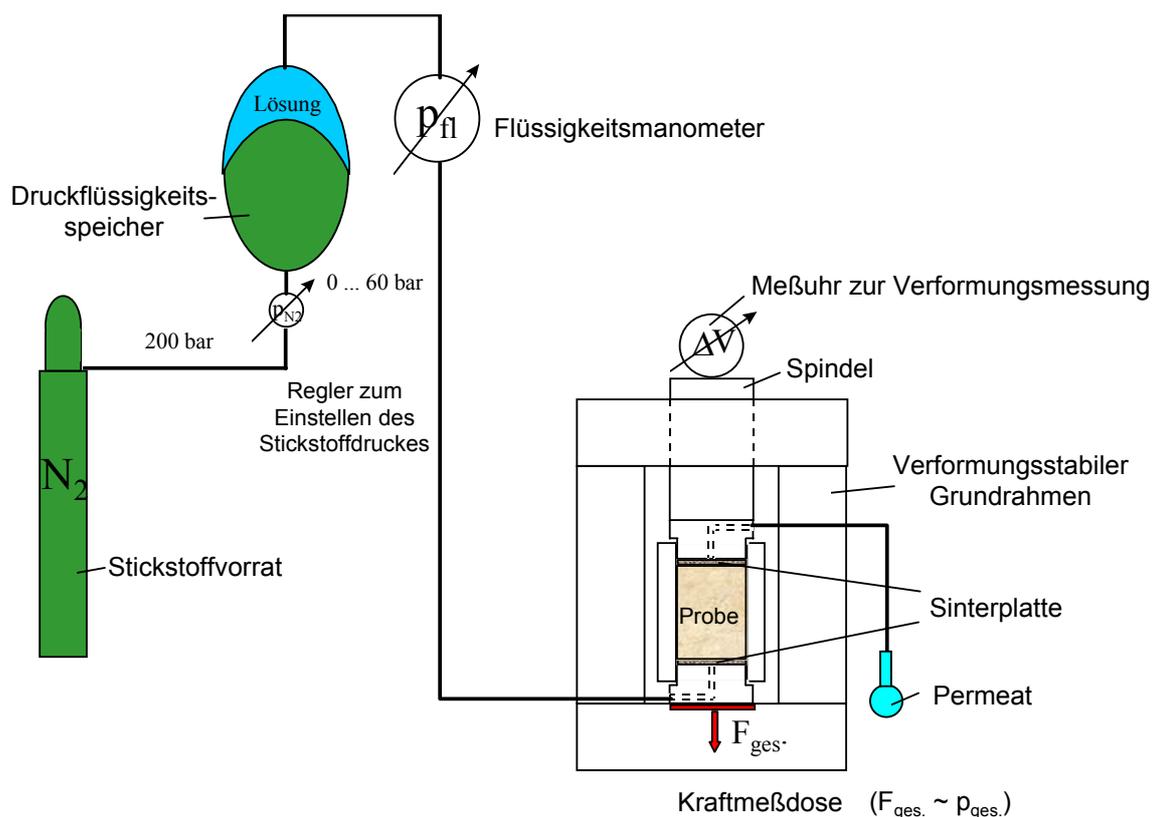


Abb. 4-2 Prinzipieller Aufbau der Quelldruckapparatur der TU-BA Freiberg

Das zur Untersuchung kommende Fluid (Wasser oder Salzlösung) ist in einem Druckflüssigkeitsspeicher eingefüllt. Die Salzlösung hat dabei keinen Kontakt zum Metallkörper des Druckspeichers. Der Flüssigkeitsdruck wird durch den Stickstoffpuffer in der Druckhöhe variiert. Dabei ist es möglich, die Probe einseitig zu durchströmen (drainierte Versuchsdurchführung - d.h. eine Verbindung ist gegen Atmosphäre geöffnet) oder gegenläufig (beide Verbindungen sind mit Fluid druckhaft beaufschlagt - undrainierte Versuchsdurchführung) zu belasten.

Erfasst werden folgende Parameter:

- die durch den Quelldruck auf den Kraftsensor wirkende einaxiale Reaktionskraft,
- Fluidmenge,
- Fluiddruck,
- tatsächliche Längenänderung der Probe (bei vorgegebener Volumenänderung).

Abgeleitet werden daraus folgende Ergebnisse:

- Abhängigkeit des Gesamtquelldruckes vom Flüssigkeitsdruck je Versuch, d. h. für einen Ton einer Trockendichte mit einer Salzlösung,
- Quelldruck bezogen auf Flüssigkeitsdruck $\rightarrow 0$ (initialer Quelldruck),
- die Dichte der gesättigten Probe nach Ende des Versuches,
- Proben der unter drainierten Bedingungen erhaltenen Permeate.

Die durch Quelldruck und Fluiddruck erzeugte und aufgrund der quasisteifen Konstruktion einzig mögliche Kraftkomponente wird über eine 110 kn-Kraftmessdose in eine elektrische Spannung umgewandelt. Das Signal wird über einen Präzisionsverstärker verstärkt, in einem handelsüblichen 16 bit-ADU digitalisiert und registriert.

Vor Versuchsbeginn wird der Wassergehalt der Tonprobe bestimmt. Anschließend wird eine entsprechend der vorgegebenen Einbautrockendichte bestimmte Masse durch Probenteilung separiert und direkt in der Messzelle auf ein einheitliches Volumen von $61,58 \text{ cm}^3$ gepresst. Der erhaltene Prüfkörper wird danach unmittelbar in die Quelldruckapparatur eingebaut, verspannt und der Fluiddruck an die Unterseite der Zelle angelegt. Die Fluidaufgabe erfolgt zunächst drainiert (unterer Fluidschlauch druckhaft, oberer Schlauch luftseitig drucklos mit Ableitung in ein Auffanggefäß) mit einem Druck von 5 bar so lange, bis sich der gemessene Gesamtdruck (gemessen über Kraftmessdose, resultierend aus Fluiddruck des eingeleiteten Mediums, des Quelldrucks des Tones sowie des elastischen Anteils der mechanischen Pressung bei der Pressling-

herstellung) über mehrere Tage nicht mehr verändert. Erst dann wird der Druck des eingeleiteten Mediums um weitere 5 bar erhöht, um anschließend wieder auf diesem Wert gehalten zu werden, bis ein Gesamtdruckanstieg nicht mehr zu verzeichnen ist. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis das Fluid durch die Probe hindurch am drucklosen Fluidschlauch der Apparatur austritt. In diesem Zustand erfolgt keine weitere Druckerhöhung. Die Probenahme des Permeats erfolgt nach jeweils ca. 25 ml, 50 ml, 75 ml und 100 ml. Insgesamt wurden ca. 250 ml Permeat gewonnen. Nach Durchströmen der Probe mit einer solchen Menge Fluid, die das Einstellen eines Gleichgewichtes erfahrungsgemäß ermöglicht hat, wird der Fluiddruck technisch bedingt kurzzeitig auf Null gesenkt und die Versuchsdurchführung auf undrainierte Bedingungen geschaltet. Die Druckerhöhung erfolgt danach analog o.g. Herangehensweise. Unter drainierten Bedingungen wird der Fluiddruck maximal bis auf ca. 50 bar erhöht und der jeweilige Gesamtdruck bei jeder Flüssigkeitsdruckstufe gemessen. Aus der bei undrainierten Bedingungen erhaltenen Abhängigkeit des gemessenen Gesamtquelldruckes vom Flüssigkeitsdruck wird der Quelldruck p_{q0} (extrapolierter Wert für $p_{Fl} \rightarrow 0$) und der Flüssigkeitsdruckübertragungsfaktor m bestimmt (s. Kapitel 4.8.1 (direkte Messung mit Quelldruckapparaturen)).

Als letzte Messung erfolgt die Erfassung des Quelldruckes ohne äußeren Fluiddruck (Restquelldruck $p_{q0,Rest}$), indem beide Fluidschläuche gegen Atmosphäre geöffnet werden, also kein Fluiddruck die Probe beauflagt. Dabei wird erst der Zustand erfasst, bei dem keine Veränderung der Druckwerte (hier ein Absinken) mehr zu verzeichnen ist. Beim Ausbau der Probe werden die sich letztendlich eingestellten geometrischen Abmaße für die Bestimmung der reduzierten Trockendichte ermittelt, die Masse der gesättigten Probe bestimmt und diese Probe in einem Kunststoffbeutel verschweißt oder verklebt und für nachfolgende Untersuchungen an die GRS übermittelt.

4.8.2 GRS-Methode

Folgende Umstände veranlassten uns jedoch, ein eigenes Verfahren zu entwickeln:

- 1) Die Versuchslaufzeiten nach der Freiburger Methode waren extrem lang. Versuchslaufzeiten von bis zu elf Monaten machen es unmöglich, in normalen Projektlaufzeiten Quelldruckversuche in einer Anzahl durchzuführen, die die erhaltenen Ergebnisse auch statistisch belastbar macht.

- 2) Die Ergebnisse aus Freiberg ließen keine Rückschlüsse darauf zu, wie reproduzierbar sie waren. Hier spiegelt sich ein Problem grundsätzlicher Natur wider, dass generell alle natur- oder ingenieurwissenschaftliche Messungen betrifft: Solange nicht bekannt ist, wie reproduzierbar eine (Natur-) Messung ist und welche Fehlermöglichkeiten in sie eingehen, können Änderungen in den Messwerten schwer interpretiert werden. Anders ausgedrückt: falls ein Versuch unter identischen Versuchsbedingungen nicht zu ähnlichen Messwerten führt, ist es ungewiss, ob mit den konstant gehaltenen Versuchsbedingungen wirklich alle relevanten Randbedingungen konstant gehalten wurden (oder bekannt waren !).
- 3) Das Versuchsprinzip aus Freiberg macht es schwer, zwischen den Versuchen identische Probedichten einzuhalten.
- 4) Die Versuchsführung in Freiberg ist primär auf die Messung mechanischer Parameter ausgerichtet; die kontrollierte Zu- und Abführung von Lösung ist schwer. Im Hinblick auf den Wassereinbau in den Bentonit ist es jedoch wünschenswert, während des Versuchs eine genaue Massenbilanz zu führen.

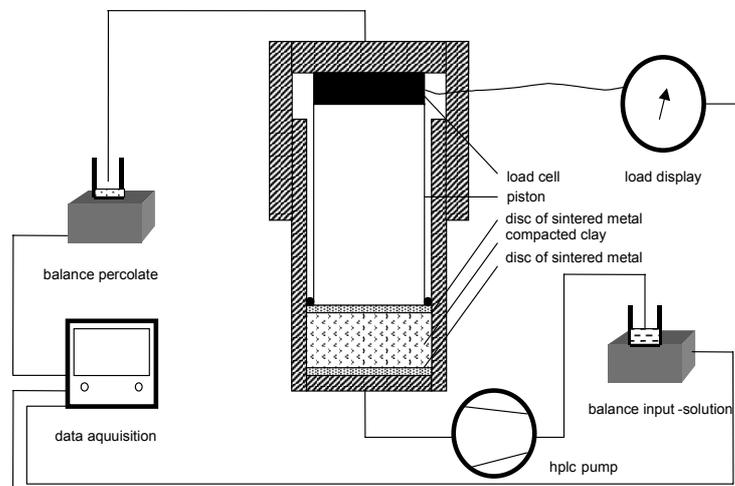


Abb. 4-3 Prinzipskizze des Versuchstands zur Quelldruckmessung nach der GRS-Methode

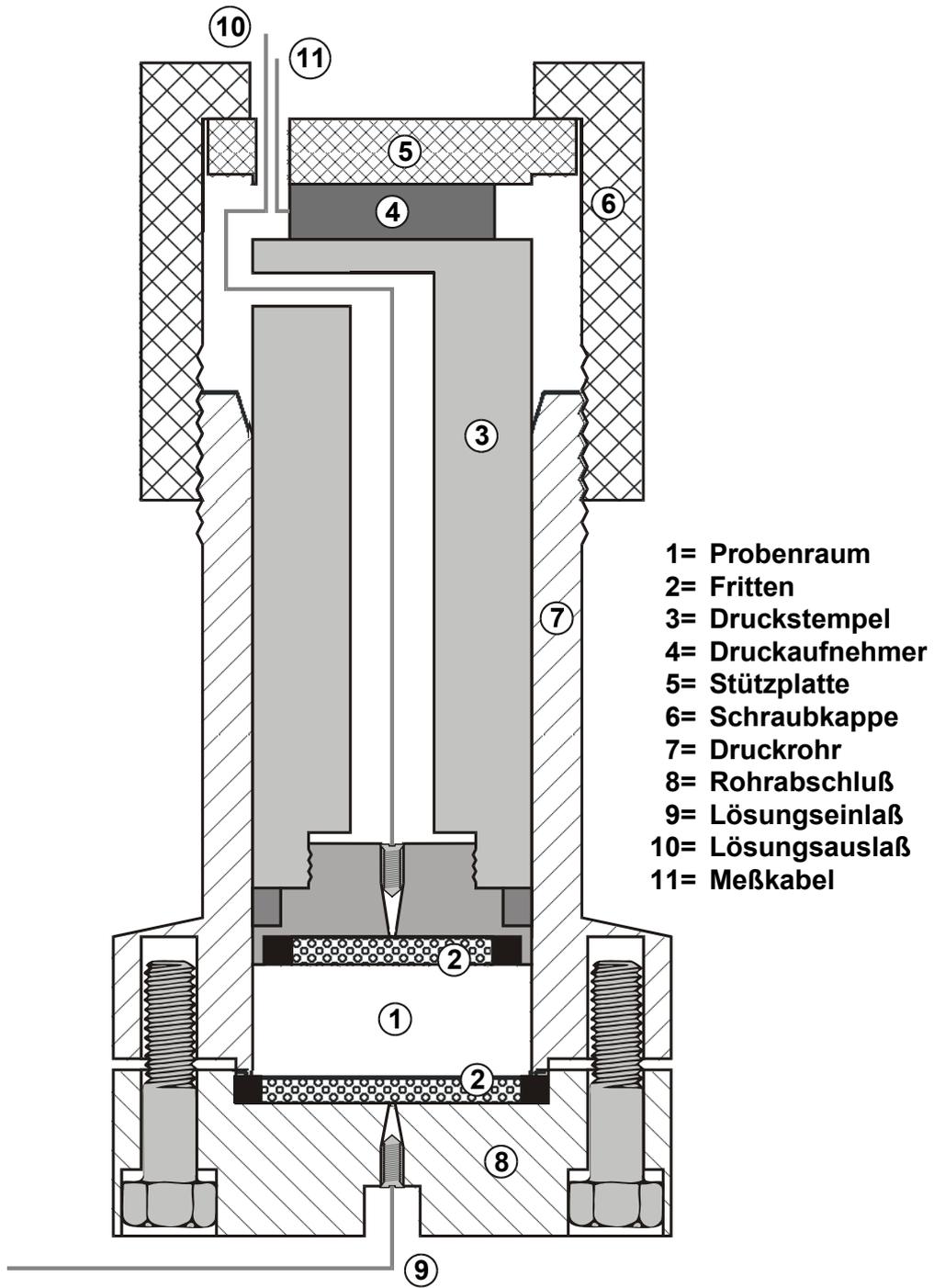


Abb. 4-4 Aufbau der GRS-Quelldruckmesszelle

Versuchsdurchführung

Als Ausgangsmaterial wurde MX-80 Tongranulat eingesetzt. Dieses Material wurde nach dem Einbau und der Kompaktion auf eine Trockendichte von 1600 kg/m^3 von einer Salzlösung durchströmt. Die Korndichte MX-80 betrug 2468 kg/m^3 , der Feuchtegehalt ca. 8,7 - 9,0 % (Bestimmung mittels KF-Titration). Die Dichten der eingesetzten Lösungen wurden zu $1244,4 \text{ kg/m}^3$ (IP9) und $1308,6 \text{ kg/m}^3$ (IP19) bestimmt. Für jeden Versuch wurden 0,062 kg MX-80 repräsentativ entnommen und in die Quelldruckvorrichtung eingebaut.

Die Probe wurde in der einaxialen Amsler Druckprüfmaschine im 20 kN Kraftmessbereich mit konstanter Spannungssteigerungsrate von 1 MPa/min soweit kompaktiert (F_{max} ca 10 kN), bis die geforderte Einbaudichte von 1600 kg/m^3 erreicht war. Die Quelldruckapparatur wurde dann mit einer Schraubkappe (s. Abb. 4-4) verspannt. Zwischen Druckstempel und Schraubkappe wurde eine Kraftmessdose zur Messung der Axialkraft des in der Form eingespannten Tongranulats eingesetzt.

Die sich einstellenden Axialkräfte wurden mit den Burster Ringkraftaufnehmern gemessen und von einem DMD20 - k-Faktor 2,00 - angezeigt. Anschließend wurde eine Salzlösung zunächst mit 0,5 MPa, 1,0 MPa und 1,5 MPa durch die verdichtete Tonprobe gepresst. Diese Art der Beaufschlagung der kompaktierten Betonitprobe mit Lösung entspricht der Freiburger Vorgehensweise. Zu Beginn der eigenen Messungen wurde sie gewählt um sicherzustellen, dass mit der GRS-Messzelle unter gleichen Randbedingungen gleiche Quelldrücke gemessen wurden. Die durch den gequollenen Ton gepressten Laugenmassen wurden aufgefangen und gewogen, bzw. ab Probe Qv8 wurden die Perkolate analysiert.

Prinzip des GRS-Quelldruckmessverfahrens

Ab Versuch Qv4 wurde die Versuchsdurchführung, was die Beaufschlagung mit Lösung betrifft, geändert. Sie wurde den in Salzbergwerken zu erwartenden Randbedingungen angepasst. Bei einem Lösungszufluss in ein Endlagerbergwerk steigt die Lösung langsam an, erreicht das Dichtbauwerk aus kompaktiertem Bentonit und dringt zunächst praktisch drucklos in den vorhandenen Porenraum ein. Dort setzt die Quellung ein, der Porenraum wird dadurch reduziert und die Lösung dringt nun langsamer ein, in dem Maße, wie der Laugendruck im Grubengebäude ansteigt. In einem 800 m

tiefen Endlager, das mit IP21-Lösung der Dichte von $1,3 \text{ g/cm}^3$ gefüllt ist, erreicht der maximale Lösungsdruck ca. 10 MPa. Entsprechend wurde nach einsetzender Quellung der Fluiddruck erhöht und zwar bis auf 10 MPa. Dieser Druck wurde ca. 100 Stunden aufrechterhalten, um die Wechselwirkungsreaktion Ton/Lösung bis zum Gleichgewicht kommen zu lassen. Danach wurde der Fluiddruck auf 0 eingestellt und die Druckleitungen wurden geöffnet. Aus den gefluteten Tonproben ist Flüssigkeit in ein Auffanggefäß zurückgelaufen. Um diese nach ca. 12 h zurückgedrückte Lösungsmenge wurde die Masse der Eintrittslösung subtrahiert. Ca. 48 h nach Absenken des Fluiddruckes hatte sich der verbleibende Druck, der dem Quelldruck der eingespannten Tonprobe entspricht, stabilisiert.

Mit dem Programm Test Point wurden die Daten registriert und gespeichert. Ab Versuch Qv4 stand diese Messdatenerfassung zur Verfügung. Folgende Daten wurden aufgezeichnet:

1. die Masse der in die Probe eintretenden Lösung
2. die Masse der aus der Probe austretenden Lösung
3. das Kraftaufnehmersignal
4. die Temperatur
5. der Fluiddruck

Nach dem Versuchsende wurde die Schraubkappe gelöst und die Probe wurde in der einaxialen AMSLER Druckprüfmaschine aus der Form ausgedrückt. Von den auswertbaren Versuchen wurden aus der Feststoffprobe nach dem Probenahmeplan je 8 Teilproben zur Chloridbestimmung und 8 Teilproben zur Bestimmung des Zwischenschichtabstandes („d-Wert“) hergestellt. Durch dieses Vorgehen sollte festgestellt werden, ob die gesamte Probe einheitlich durchfeuchtet war und sich entsprechend der für dieses Feststoff/Lösungsverhältnis zu erwartende maximale Quelldruck eingestellt hatte. Ab Probe Qv18 wurde keine Chloridbestimmung mehr gemacht; der d-Wert wurde nur noch an einer Probe bestimmt. Zur Erzeugung reproduzierbarer Ergebnisse wurde eine weitere Änderung der Versuchsdurchführung ab Versuch Qv18 vorgenommen. Die Probe wurde auf 1600 kg / m^3 verdichtet und im eingespannten Zustand wurde die Schraubkappe angezogen. Bei dieser Versuchsanordnung wurde nach Probenausbau der Offsetwert der Kraftmessdose von allen registrierten Kraftwerten subtrahiert. Auf diese Weise wurde einer unterschiedlichen Entspannung der Proben vor der eigentlichen Quelldruckmessung vorgebeugt. Dadurch konnten Streuungen der Quelldruckwerte weiter reduziert werden.

5 Ergebnisse

5.1 Charakterisierung der Bentonite und der Salztone

5.1.1 Bisheriger Kenntnisstand zu MX-80 und Calcigel

Für die vorgesehenen Untersuchungen lagen die Proben MX-80 und Calcigel in trockener Pulverform vor.

Bei beiden Proben handelt es sich um Bentonit-Handelsware. MX-80 ist ein natürlicher Na-Bentonit aus Wyoming (USA), der von der Bentonit International GmbH (Duisburg) vertrieben wird. MX-80 wird als Granulat geliefert, das durch Trocknen und anschließendes Zerkleinern und Sieben des grubenfrischen Bentonits gewonnen wird /BRE 88/.

Calcigel (früher Montigel) wird als natürlicher Ca-Bentonit aus Bayern von der Süd-Chemie AG (Moosburg) vermarktet.

Die Ergebnisse umfangreicher Untersuchungen zur Phasenzusammensetzung und zu technischen Eigenschaften dieser beiden Bentonite wurden von Müller-Vonmoss und Kahr /MÜL 82/, /MÜL 83/, Madsen und Kahr /MAD 93/, Kahr und Madsen /KAH 95/ sowie Madsen /MAD 98/ publiziert. Bei den Angaben in /MAD 98/ wird gegenüber den früheren Publikationen lediglich statt Kaolinit Chlorit ausgewiesen.

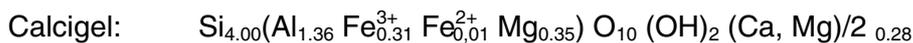
Aus röntgenografischen Untersuchungen der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$, so zitiert eine Studie /WBI 94/ die Arbeiten von Müller-Vonmoss und Kahr /MÜL 82/, wird bei MX-80 auf einen Montmorillonitgehalt von nahezu 100 % in dieser Fraktion und bei Calcigel auf einen Anteil von 80 - 90 % geschlossen.

Der Glimmeranteil der Probe Calcigel wird für die Fraktion 10 - 20 μm mit 50 % angegeben /MÜL 82/, /MÜL 83/.

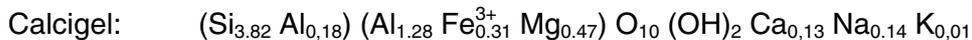
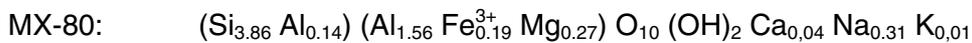
Tab. 5-1 Stand der Phasenzusammensetzung der Bentonite MX-80 und Calcigel nach Literaturangaben

Ref.	Mo	Qu	Fsp	Glim	Kao	Chl	Carb	Pyrit	And	Org.
MX-80 [%]										
/MÜL 83/	75,0	15,2	5-8	< 1,0	< 1		1,4	0,3	2	0,4
/MAD 93/	75,5	15	5-8	< 1,0		0	1,4	0,3	2	0,4
Calcigel [%]										
/MÜL 83/	66,0	8,3	2-4	12-15	2		3,8	0	2-3	0,03
/MAD 93/	66,3	8	2-4	12-15		< 1	3,8	0	2-3	0,03

Die Montmorillonit-Mineralformeln für beide Bentonite wurden zuletzt in /MAD 93/ veröffentlicht. Sie wurden aus der chemischen Analyse der Fraktion < 0,2 µm berechnet. Die dabei zugrunde liegende mittlere Zwischenschichtladung resultiert aus der Anwendung der Alkylammonium-Methode (MX-80: 0,30; Calcigel: 0,28).



In Schmidt, Sitz und Kessler /SCH 92/ werden TEM-EDX-Ergebnisse angeführt:



Der Wyoming-Bentonit wird auch verschiedentlich zu Adsorptionsuntersuchungen eingesetzt. So publizierten Lee et al. nachfolgende Mineralformel /LEE 90/:



Aufgrund der vorgesehenen Fraktionierung der Proben werden hier auch Ergebnisse früherer Fraktionierungen dargestellt (Tab. 5-2).

Tab. 5-2 Korngrößenverteilung der Bentonite MX-80 und Calcigel nach /MAD 98/

Probe	< 63 µm	63-20 µm	20-10 µm	10-5 µm	5-2 µm	< 2 µm
MX-80 [%]	4,2	4,0	2,4	3,6	5,0	77,6
Calcigel [%]	1,3	3,9	3,2	3,3	3,5	77,6

Die Ergebnisse in Tab. 5-2 resultieren aus Pipettierung nach Ultraschallbehandlung in Calgonlösung. Dazu wurde von einem spezifischen Gewicht von 2,65 ausgegangen. In

einer Literaturstudie /WBI 94/ wird ein Intervallbereich für den Anteil der Fraktion < 2 µm angegeben (MX-80: 76 - 78 %; Calcigel: 70 - 77 %).

Einen weiteren Aspekt bei den nahezu monomineralischen Bentoniten stellt bei röntgendiffraktometrischen und rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen die Auswirkung der Hydratstufe in den Zwischenschichten auf die Gesamtpartikelhöhe dar. Krähenbühl et al. /KRÄ 87/ dokumentierten an MX-80 und Calcigel in Anlehnung an die Dubinin-Theorie für Na-Montmorillonite eine schichtstufenartige Ausweitung des Netzebenenabstandes in c^* in Abhängigkeit der Hydratstufen 9,6 Å (trocken), 12,3 Å (1. Stufe) und 15,2 Å (2. Stufe). Danach fanden sie nur noch kontinuierliche Aufweitungen. Pusch, Karnland und Hökmark /PUS 90/ entwickelten diese Dokumentation auch für Ca-, K- und Mg-Belegungen der Zwischenschicht weiter. Für Mg- und Na-Montmorillonite existiert danach auch eine dritte Hydratstufe, die eine Aufweitung auf 18 Å verursacht.

Moore und Hower /MOO 86/ ermittelten für Na-Montmorillonite ebenfalls die Stufen bei 9,6 Å, 12,3 Å, 15,4 Å und 18 Å.

Tab. 5-3 Schichtdicke von dehydratisierten Smectitkristallen [Å] und von vollständig ausgebildeten Hydratschichten bei der Röntgendiffraktometrie /TAR 87/; zitiert in /PUS 90/

		0 Hydrat	1 Hydrat.	2 Hydrat.	3 Hydrat.
Montmorillonit	Mg (001)	9,52	12,52	15,58	18,63
	Ca (001)	9,61	12,50	15,25	-
	Na (001)	9,62	12,65	15,98	19,46
	K (001)	10,08	12,50	16,23	-
Beidellit	Mg (001)	9,85	12,54	15,23	-
	Ca (001)	9,95	12,25	14,55	-
	Na (001)	9,82	11,97	14,12	-
	K (001)	10,08	12,62	-	-

5.1.2 Neue Ergebnisse zum MX-80

5.1.2.1 Fraktionierung

Die Fraktionierungsergebnisse der Probe MX-80 sind in Tab. 5-4 dargestellt. Unter Berücksichtigung des Materialverlustes von 4 % ergibt sich für die Atterberg-Fraktionierung eine vergleichbare Korngrößenverteilung, wie sie /MAD 98/ publizierte. Die Lite-

raturdaten beruhen auf Pipettierung. Es sei zumindest auf die bekannten Schwierigkeiten der direkten Vergleichbarkeit der verschiedenen Korngrößentrennungsverfahren hingewiesen.

Tab. 5-4 Fraktionierungsergebnis der Probe MX-80 mittels Atterberg in Gegenüberstellung mit adaptierten Literaturdaten [in Masse-%], Masseverlust bei 4 %

	> 63 μm	63 - 20 μm	20 - 6,3 μm	6,3 - 2 μm	< 2 μm
Ergebnis	4	3	5	4	80
/MAD 98/ ^{a)}	4,2	3,9	6,0	5,0	77,6

a) Ergänzung: die korrekten Fraktionierungsgrenzen zwischen 2 und 20 μm waren: 20 - 10 μm , 10 - 5 μm und 5 - 2 μm

5.1.2.2 Mineralbestand

Die Untersuchungen an der Gesamtprobe, den Fraktionen > 63 μm , 20 - 63 μm , 6,3 - 20 μm , 2 - 6,3 μm und < 2 μm dokumentieren folgenden prinzipiellen Phasenbestand:

Montmorillonit, Quarz, Feldspat, Muskovit, Pyrit, Calcit, Cristobalit, möglicherweise vereinzelt Chlorit.

Quarz

Quarz wurde in allen Fraktionen röntgenografisch eindeutig identifiziert. Der Phasensprung vom Tief- zum Hoch-Quarz bei 577 °C ist thermoanalytisch in beiden Grobfraktionen (20 - 63 μm , > 63 μm) zu verfolgen.

Cristobalit

In den Fraktionen < 20 μm kann in den röntgenografischen Pulver- als auch in den Texturaufnahmen jeweils eine deutliche Interferenz bei 4,03 Å belegt werden. Deren Intensität kann in diesen Proben nicht ausschließlich als Albit-Interferenz erklärt werden. Außerdem zeigt diese Interferenz eine wesentliche Verbreiterung des Peakprofils gegenüber den eindeutigen Albit-Reflexen. Im Pulverdiffraktogramm sind außer der 4,03 Å-Interferenz auch Interferenzen bei 2,84 Å und 2,48 Å auszuhalten. Dies spricht für das Auftreten von Cristobalit. Die Peakverbreiterung im Röntgendiffraktogramm deutet für Cristobalit auf extrem kleine Kristallite hin ($\ll 1 \mu\text{m}$). Dies wird in der

Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ elektronenmikroskopisch bestätigt. Hier sind „Ansammlungen“ extrem kleiner Kristallite erkennbar, die aufgrund der EDX-Resultate aus Silizium und Sauerstoff zusammengesetzt sind. Die Elektronenbeugungsversuche ergaben bei diesen Partikeln nur scheibenförmige Intensitätsbilder, wie sie für amorphe Strukturen üblich sind. Solche Intensitätsbilder können jedoch auch aus sehr kleinen Kristalliten resultieren, die aufgrund ihrer „Winzigkeit“ keine ausreichende Anzahl an Netzebenen für intensitätsstarke Beugungseffekte bieten können.

Das Auftreten von Cristobalit kann in Sedimenten vulkanogenen Ursprungs wie dem MX-80 als eine typische Erscheinung betrachtet werden.

Feldspat

In allen Fraktionen $> 2 \mu\text{m}$ konnte röntgenografisch Feldspat detektiert werden. Aufgrund der Interferenzlagen (mit Dominanz bei $3,18 \text{ \AA}$) ist auf einen Plagioklas in albitischer Zusammensetzung zu schließen. Auch elektronenmikroskopisch war in der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ kein Feldspat nachzuweisen. So kann auch der Chemismus bzgl. des Anorthit-Anteils nicht näher beschrieben werden.

Pyrit

Pyrit wurde als Spur röntgenografisch in Pulverdiffraktogrammen anhand der beiden Hauptinterferenzen bei $1,633 \text{ \AA}$ und $2,71 \text{ \AA}$ detektiert. Elektronenmikroskopisch wurde Pyrit sehr vereinzelt auch mittels EDX festgestellt. Für einen thermoanalytisch eindeutigen Nachweis reichten die Pyrit-Anteile jedoch nicht aus.

Calcit

Die Aussage zu Pyrit ist für Calcit zu wiederholen. Calcit wurde ebenfalls nur als Spur röntgenografisch in Pulverdiffraktogrammen anhand der beiden Hauptinterferenzen bei $3,035 \text{ \AA}$ und $3,85 \text{ \AA}$ angetroffen. Thermoanalytisch und elektronenmikroskopisch konnten keine ergänzende Informationen zum Auftreten von Calcit gewonnen werden.

Muskovit

Die Ausweisung von Muskovit basiert auf den Pulverdiffraktogrammen der Fraktionen 6,3 - 20 μm und > 60 μm (scharfe und schmale Peakprofile an den entsprechenden Glimmer-Interferenzbasislagen und (060)-Reflex bei 1,494 \AA) sowie der parallel in denselben beiden Fraktionen zu beobachtenden erheblichen Restmenge im Mineralbestand zu 100 %, wenn die bisherigen semiquantitativen Ergebnisse von Röntgendiffraktometrie und Differentialthermoanalyse zusammengeführt werden (Tab. 5-9). Möglicherweise kann der hier auftretende Muskovit als Detritus betrachtet werden.

Montmorillonit

Röntgendiffraktometrie: Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an Texturpräparaten (gemessen bei Raumfeuchte, Tab. 5-5) dokumentieren einen Na-Montmorillonit bei 12,2 – 12,7 \AA , der bei diesen Bedingungen somit vorwiegend in der ersten Hydratstufe vorliegt. Dieser Montmorillonit ist mittels Ethylenglykol vollständig auf 17 \AA aufweitbar. Auch die (002)- und (003)-Interferenzen belegen nach Moore & Reynolds /MOO 97/ die reine Montmorillonitstruktur. Nach Tempern auf 550 $^{\circ}\text{C}$ kollabiert das vorliegende Material auf 10 \AA .

Die Interferenzen weisen in der Regel Asymmetrien auf. Durch Fitting-Prozeduren können diese Asymmetrien entfaltet werden. Diese Entfaltung belegt für alle drei Fraktionen im lufttrockenen Zustand eine Koinzidenz mit einer 14 \AA -Interferenz und im ethylen-glykolierten Zustand eine Koinzidenz mit einer 18 \AA -Interferenz.

Die in Tab. 5-11 aufgeführten Interferenzen werden wie folgt interpretiert:

9,26 \AA	Na - Montmorillonit, 0. Hydratstufe (Tab. 5-3)
12,3-12,65 \AA	Na - Montmorillonit, 1. Hydratstufe (MOORE & REYNOLDS /MOO 97/)
4,2 \AA	Chlorit (Fe-arm), sonst nach Tab. 5-3 Na-Beidellit, 2. Hydratstufe
15,98 \AA	Na-Montmorillonit, 2. Hydratstufe
18,0 \AA	Na - Montmorillonit, 3. Hydratstufe (nach MOORE & REYNOLDS /MOO 97/), sonst Mg, Montmorillonit, 3. Hydratstufe (Tab. 5-3) (??)

Weist die Thermoanalyse auf zwei Montmorillonit-Typen hin? Der wesentliche dehydroxylations-bedingte thermische Masseverlust ist parallel mit einem markanten DTA-Signal bei 680 $^{\circ}\text{C}$ anzutreffen (Tab. 5-8).

Außerdem sind in den Fraktionen der Probe MX-80 ab dem Korngrößenbereich > 2 µm thermoanalytisch im Temperaturbereich um 500 - 550 °C signifikante Masseverluste zwischen 0,69 - 1,04 % zu beobachten (Tab. 5-8). Diese Reaktionen sind jedoch von keinem eindeutigen DTA-Signal begleitet. In den Pulverdiffraktogrammen sind in den Fraktionen 2 - 6,3 µm und 20 - 63 µm schwache und insbesondere sehr breite Interferenzen bei 10 Å und 5 Å zu erkennen. In den Texturdiffraktogrammen der drei Fraktionen zwischen 2 - 20 µm sind jedoch keine eindeutigen Illit-Interferenzen zu belegen. Auch elektronenmikroskopisch wurden weder morphologisch noch mittels EDX Illit-Partikel nachgewiesen. Möglicherweise sind einige Montmorillonit-Anteile thermisch labil, wie sie für Verwitterungsmontmorillonite häufiger beschrieben werden.

Transmissionselektronenmikroskopische Beschreibung: Der Montmorillonit aus MX-80 zeigt im Transmissionselektronenmikroskop hinsichtlich seiner morphologischen Ausprägung, seiner Elementzusammensetzung und Kristallinität ein deutlich differenzierbares Bild. Es sind morphologisch prinzipiell zwei verschiedene Typen zu unterscheiden: 0,5 - 2 µm große xenomorphe flocken- bis blättchenartige Aggregate mit deutlichen Quellungsmerkmalen (Abb. 5-1, links) und sehr dünne xenomorphe blättchen- bis leistenartige Partikel in Form einer sehr feinen filmartigen Matrix (Abb. 5-1, rechts).

Tab. 5-5 Lage der Montmorillonit-(001)-Interferenzen bei der Röntgendiffraktometrie an Texturpräparaten des Bentonits MX-80 bei Raumfeuchte [dominierende Interferenz (koinzidierende kleinere Interferenzen) in Å]

Fraktion MX-80	Texturpräparation		
	Lufttrocken	Ethylen-glykoliert	Temperung bei 550°C
< 2 µm	12,2 (14.3)	17,1 (14,2)	
2 - 6,3 µm	12,5 (14.2)	16,9 (18,0; 15,7)	9,69 (10,4)
6,3 - 20 µm	12,7 (14.1)	16,9 (10,2; 17,7)	10,4 (9.83)

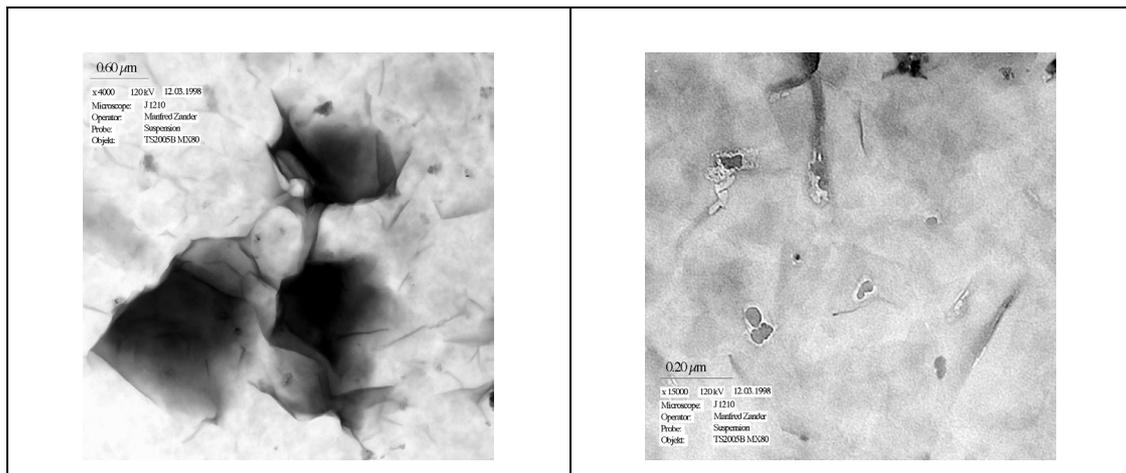


Abb. 5-1 Transmissionselektronenmikroskopisch-morphologische Typisierung des Montmorillonits in MX-80. **Links:** 0,5 - 2 μm große xenomorphe flocken- bis blättchenartige Aggregate mit deutlichen Quellungsmerkmalen, aufgrund der großen Aggregathöhe z. T. nur schwer durchstrahlbar. **Rechts:** sehr dünne xenomorphe blättchen- bis leistenartige Partikel in Form einer sehr feinen, filmartigen Matrix

Inwieweit diese morphologische Typisierung lediglich auf Dispergierungsaspekte zurückzuführen ist oder aus einer substantiell-stofflichen Differenzierung der Montmorillonite resultiert, wurde mittels Elektronenbeugung und EDX im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Dazu wurden 45 einzelne Aggregate/Partikel selektiert und mittels EDX und Elektronenbeugung charakterisiert.

- Xenomorphe flocken- bis blättchenartigen Aggregate mit deutlichen Quellungsmerkmalen (Abb. 5-1, links):

Die Auswertung der EDX-Ergebnisse für diesen morphologischen Typ ergab durch Berechnung einer modellierten Mineralformel für nahezu zwei Drittel der Punktanalysen an montmorillonitischen Aggregaten einen Si-Überschuss ($\text{Si} > 4$ in der Tetraederschicht) und eine Zwischenschichtladung von 0,2 - 0,4.

Nur sehr vereinzelt treten hier auch Partikel auf, die in der Zwischenschicht eine Ladung $> 0,45$ haben. Diese höheren Zwischenschichtladungen sind gegenüber den üblichen Ergebnissen ($\text{Ca} \sim 0,1$) insbesondere auf höhere Ca-Anteile in der EDX-Analyse zurückzuführen ($\text{Ca} > 0,1$). In allen Analysen dominiert Na in der Zwischenschicht. Bilanzmäßig ermöglicht werden die höheren XII-Ladungen durch eine tendenzielle Reduzierung des Al^{VI} -Anteils und eine dafür zunehmende Mg^{VI} -Menge in

der Oktaederschicht. Der geringere Al³⁺-Anteil in der Oktaederschicht und die dort gefundene höhere Menge an Mg²⁺ verursacht ein höheres Ladungsdefizit. Dieses Ladungsdefizit in der Oktaederschicht wird anscheinend durch eine höhere Zwischenschichtladung ausgeglichen.

Neben der Höhe der Zwischenschichtladung wird dieser morphologische Typ auch durch eine variable kristallografische Ausbildung charakterisiert. In der Regel ist mittels Elektronenbeugung eine turbostratische Anordnung der Schichten zueinander dominierend erkennbar. Die andere Form - elektronenoptisch amorph - wird in Tab. 5-6 als „Phäno-Montmorillonit“ bezeichnet.

- Dünne xenomorphe blättchen- bis leistenartige Partikel in Form einer sehr feinen, filmartigen Matrix (Abb. 5-1, rechts):

Die analysierten Matrixpartikel sind in der Regel als high charge-Typ zu betrachten. Sie zeigen in den Zwischenschichten höhere Ca- und Na-Mengen (Na dominiert), und in der Oktaederschicht wird gegenüber den Aggregaten ein deutliches Defizit bei der Besetzung der Al^{VI}-Positionen ersichtlich. Dies wird durch eine markante Erhöhung des Mg-Anteils bei nahezu unverändertem Fe-Gehalt ausgeglichen. Die Matrixanalysenpunkte, die dem Phäno-Montmorillonit zuzuordnen wären, sind elektronenoptisch alle amorph, während die Montmorillonitanalysen alle turbostratische Anordnungen aufweisen (Tab. 5-6).

Tab. 5-6 Transmissionselektronenmikroskopische Differenzierung von Montmorillonit der Probe MX-80 mittels Morphologie, TEM-EDX und Elektronenbeugung

	Morphologischer Typ: xenom. Blättchen/Flocke (Abb. 5-1, links)		Morphologischer Typ: Matrix (Abb. 5-1, rechts)	
	amorph	turbostratisch	amorph	Turbostratisch
„Phäno“-Montmorillonit (Si-Überschuss)				
„low charge“	3) 6x	2) 6x	1x	
„high charge“		4) 4x	5) 5x	
Montmorillonit				
„low charge“		1) 8x		1x
„high charge“				6) 2x

Modellierte Mineralformeln von MX-80 der Fraktion < 2 μm

(Nummerierung siehe Tab. 5-6):

- 1) $(\text{Ca}_{0,07} \text{Na}_{0,22} \text{K}_{0,04}) (\text{Al}_{1,54} \text{Fe}_{0,17}^{3+} \text{Mg}_{0,26}) (\text{Al}_{0,05} \text{Si}_{3,95} \text{O}_{10} | (\text{OH})_2)$
- 2) Tendenz zur Übereinstimmung mit 1)
- 3) Tendenz zur Übereinstimmung mit 1)
- 4) Trend bei XII: $\text{Ca}_{0,13} \text{Na}_{0,29} \text{K}_{0,4}$ und bei VI: $\text{Al}_{1,48} \text{Fe}_{0,14}^{3+} \text{Mg}_{0,3}$
- 5) Trend bei XII: $\text{Ca}_{0,12} \text{Na}_{0,31} \text{K}_{0,4}$ und bei VI: $\text{Al}_{1,37} \text{Fe}_{0,17}^{3+} \text{Mg}_{0,41}$
- 6) $(\text{Ca}_{0,11} \text{Na}_{0,49} \text{K}_{0,06}) (\text{Al}_{1,28} \text{Fe}_{0,11}^{3+} \text{Mg}_{0,53}) (\text{Al}_{0,01} \text{Si}_{3,99} \text{O}_{10} | (\text{OH})_2)$

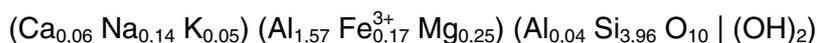
In Betrachtung von Tab. 5-6 und den obigen Entwicklungen der Mineralformeln (Nummern 1 bis 6) liegen den beiden morphologischen Grundtypen des MX-80-Montmorillonits tatsächlich auch geringfügig unterschiedliche Zusammensetzungen zugrunde.

Entsprechen die xenomorphen, flocken- bis blättchenartigen Aggregate mit deutlichen Quellungsmerkmalen (Abb. 5-1, links) der aus der Literatur bekannten Zusammensetzung, könnte es sich bei dem vereinzelt vorkommenden Matrix-Montmorillonit um den thermisch labileren Verwitterungsmontmorillonit handeln.

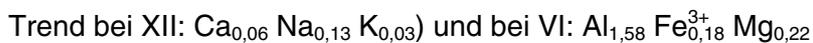
Die Morphologie und Zusammensetzung von Montmorillonit in der Fraktion 2 - 6,3 μm entspricht dem mit Abb. 5-1, links beschriebenen Montmorillonittyp.

Modellierte Mineralformeln von MX-80 der Fraktion 2 - 6,3 μm :

Montmorillonit:



Montmorillonit (mit Si-Überschuss):



Bei sehr vereinzelt Analysenpunkten ergab die Modellierung der Mineralformel einen Trend zum Si^{IV} -Gehalt von 3,9 und dementsprechend für Al^{IV} zu 0,1. Dies könnte nach /SRO 92/ als das Vorliegen einer Wechsellagerung aus Montmorillonit und Illit gedeutet werden, wobei der Illit-Anteil zwischen 10 - 15 % in der Wechsellagerung liegen würde. Auch eine solche Phase könnte wie Verwitterungsmontmorillonit zum beobachteten thermischen Masseverlust zwischen 500 ° und 550 °C beitragen.

5.1.2.3 Semiquantifizierung des Mineralbestandes

Der fraktionierungsbedingte Materialverlust von 4 % der Einwaage ist der feinsten Fraktion zuzuordnen (d.h. statt 80 % für die Fraktion < 2 µm nun 84 %).

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an Pulverpräparaten der Gesamtprobe, der Fraktionen > 63 µm, 20 - 63 µm, 6,3 - 20 µm, 2 - 6,3 µm und < 2 µm dokumentieren den in Tab. 5-7 ausgewiesenen semiquantitativen prinzipiellen Phasenbestand.

Tab. 5-7 Semiquantitativer Mineralbestand in der Probe MX-80 nach Röntgendiffraktometrie

Fraktion	KG-Anteil	Quarz	Albit ¹⁾	Calcit	Pyrit	Crist	Rest (Montm.+)
Gesamt		4 %	2 %	1 %	1 %	< 2 %	Mo: ~ 85 %
> 63 µm	0,04	9 %	20 %	Ä	1 %	Ä	Mu + Mo: 70 %
20 - 63 µm	0,03	10 %	15 %	Ä	< 1 %	Ä	Ill + Chl + Mo: 75 %
6,3 - 20 µm	0,05	14 %	7 %	Ä	2 %	Cris + Ill + Mu: 75 %	
2 - 6,3 µm	0,04	6 %	2 %	1 %	1 %	< 5 %	Ill + Mo: 85 %
< 2 µm	0,84	2 %	Ä	< 2 %	Ä	< 2 %	90 %
Summe	1,00	4 %	2 %	< 2 %	< 1 %	< 2 %	

¹⁾ ein Feldspat NaAlSi₃O₈

Die röntgendiffraktometrischen Texturaufnahmen weisen in der Fraktion < 2 µm lediglich Na-Montmorillonit und Cristobalit, und in der Fraktion 2 - 6,3 µm ebenfalls Na-Montmorillonit und Cristobalit, aber auch Quarz und stark fehlgeordnete Illit-Strukturen (breite Basis-Interferenzen) auf.

Eine detailliertere semiquantitative Aussage zu den Schichtsilikaten wird thermoanalytisch ermöglicht. Die Ausgrenzung der Masseverluste zu den einzelnen mineralspezifischen Reaktionstypen erfolgt anhand des DTA-Signals und dem Gradienten der DTG-Kurve (Tab. 5-8). Nicht in jedem Fall ist diese Ausgrenzung zweifelsfrei festlegbar. Insbesondere im Temperaturbereich der Dehydroxylation von Kaolinit und Illit sind keine eindeutigen DTA-Signale belegbar. Werden die DTG-orientierten Grenzen zugrunde gelegt, resultiert für die semiquantitative Einschätzung der Schichtminerale das in Tab. 5-9 dargestellte Ergebnis.

Tab. 5-8 Masseverlust der Probe MX-80 bei simultaner Differentialthermoanalyse (DTA/TG)

	KG- An- teil	Dehydra- tion & Proben- feuchte	Pyrit & De- hydrox. von Me(oxy)hyd.	Dehydrox. von Ka- olinit & Illit	Dehydrox. von Smec- tit	> 750 °C
		< 250 °C	250 – 470 °C	470 - 580 °C	580 - 750 °C	
Gesamt		5,08	0,39		4,41	0,29
> 63 µm	0,04	1,05	0,45	0,69	2,20	0,51
20 - 63 µm	0,03	0,67	0,50	0,88	0,67	0,39
6,3 - 20 µm	0,05	3,43	0,97	0,97	1,60	0,71
2 - 6,3 µm	0,04	6,17	0,85	1,04	3,02	0,63
< 2 µm	0,84	6,26	0,49		4,80	0,21

Tab. 5-9 Ableitung der semiquantitativen Schichtmineral-Anteile aus XRD und DTA/TG (%)

Fraktion	KG- An- teil	XRD _{Rest}	TG - Montmorillonit		Musk. XRD _{rest} - (Mo1+Mo2) _{TG}
			~ 680 °C	< 550 °C	
Gesamt		~ 85 %	88 %		
> 63 µm	0,04	Mu, Mo: ~ 70 %	44 %	14 %	11 %
20 - 63 µm	0,03	Ill/Mu, Chl, Mo: ~ 75 %	13 %	18 %	<< 44 %
6,3 - 20 µm	0,05	Cris, Mu: ~75 %	32 %	19 %	< 24 %
2 - 6,3 µm	0,04	Illit, Mo: ~ 85 %	60 %	21 %	3 %
< 2 µm	0,84	Mo: ~ 90 %	96 %		
Summe	1,00		87 %	3 %	2 %

Die scharfen (001)-Interferenzen bei 10 Å in den beiden Fraktionen 6,3 - 20 µm und > 63 µm lassen nicht nur Illit, sondern auch das Vorkommen von Muskovit vermuten. Dies findet bei der Auswertung der Masseverluste dieser Fraktionen bei den thermoanalytischen Untersuchungen seine Bestätigung. Die daraus berechneten Anteile an Illit und Montmorillonit reichen nicht aus, um den röntgenografisch prognostizierten Rest an Schichtmineralen auszufüllen (Tab. 5-9).

Werden nun alle eingesetzten methodischen Verfahren zusammengeführt, ergibt sich gemäß Tab. 5-10 nachfolgendes Gesamtbild zum Mineralbestand.

Tab. 5-10 Zusammengefasster semiquantitativer Mineralbestand der Probe MX-80 nach Röntgendiffraktometrie, Differentialthermoanalyse und Transmissionslektronenmikroskopie (%)

Fraktion [µm]	KG-Anteil	Quarz	Albit	Calcit	Pyrit %	Crist.	Musk	Mt ¹	Mt ²
Gesamt		4	2	1	1	<2	n.d.		88
> 63	0,04	9	20	n.d.	1	n.d.	11	14	44
20 - 63	0,03	10	15	n.d.	< 1	n.d.	(Musk+Chl)	18	13
6,3 - 20	0,05	14	7	n.d.	2	<2	24	19	32
2 - 6,3	0,04	6	2	1	1	<5		21	60
< 2	0,84	2	n.d.	<2	n.d.	<2			96
Summe	1,00	4	2	<2	<1	<2	2	3	87

n.d. = nicht detektiert; Mt¹ = Montmorillonit mit thermischen Masseverlust < 550 °C; Mt² = Montmorillonit mit thermischen Masseverlust um 680 °C

Der analytisch erfasste Mineralbestand der Gesamtprobe (Tab. 5-10, Zeile „Gesamt“) und die summarische Zusammenfassung der Ergebnisse aus den einzelnen Fraktionen (Tab. 5-10, Zeile „Summe“) dokumentieren eine weitgehende Übereinstimmung.

Die Verteilung von Montmorillonit, bezogen auf die Gesamtprobe in Form von dispergierbaren Schichten bzw. Aggregaten, ist in Tab. 5-11 ersichtlich und dokumentiert gegenüber /MAD 98/ einen höheren Montmorillonitgehalt im MX-80.

Tab. 5-11 Verteilung der Montmorillonitmenge im Korngrößenspektrum der Gesamtprobe MX-80 (%)

	Summe	> 63 µm	20 – 63 µm	6,3 – 20 µm	2 - 6,3 µm	< 2 µm
Diese Studie	87 %	1,8 %	0,4 %	1,6 %	2,4 %	81 %
/MAD 98/	75,5 %	a) 2 %				73,5 %

a) exakt < 0,2 µm

5.1.3 Neue Ergebnisse zum Calcigel

5.1.3.1 Fraktionierung

Die Fraktionierungsergebnisse der Probe Calcigel sind in Tab. 5-12 dargestellt. Unter Berücksichtigung des Materialverlustes von 7 % ergibt sich für die Atterberg-Fraktionierung eine gröbere Korngrößenverteilung im Vergleich zu der, die Madsen (1998)

publizierte. Die Literaturdaten beruhen auf Pipettierung. Es sei zumindest auf die bekannten Schwierigkeiten der direkten Vergleichbarkeit der verschiedenen Korngrößentrennungsverfahren hingewiesen.

Tab. 5-12 Fraktionierungsergebnis der Probe Calcigel mittels Atterberg in Gegenüberstellung mit Literaturdaten [in Masse-%], Masseverlust bei 7 %

	> 63 µm	63 - 20 µm	20 - 6,3 µm	6,3 - 2 µm	< 2 µm
Ergebnis	5	8	14,6	16,7	55,5
/MAD 98/*	1,3	3,9	6,5	3,5	77,6

Ergänzung: *Die korrekten Fraktionierungsgrenzen zwischen 2 und 20 µm waren: 20 - 10 µm, 10 - 5 µm und 5 - 2 µm

5.1.3.2 Mineralbestand

Die Untersuchungen an der Gesamtprobe, den Fraktionen > 63 µm, 20 - 63 µm, 6,3 - 20 µm, 2 - 6,3 µm und < 2 µm dokumentieren folgenden prinzipiellen Phasenbestand:

Montmorillonit, unregelmäßige Montmorillonit-Muskovit-Wechselagerung mit einem Montmorillonitschichtanteil von 75 - 90 %, unregelmäßige Montmorillonit-Muskovit-Wechselagerung mit einem Montmorillonitschichtanteil von 30 - 10 %, Quarz, Feldspat, Muskovit/Illit, Calcit, Dolomit, Chlorit, Kaolinit und möglicherweise dioktaedrischen Vermiculit

akzessorisch: **Apatit, Cassiterit, Chromit, Pb- und V-haltige Phasen.**

Quarz

Quarz wurde in allen Fraktionen röntgenografisch eindeutig identifiziert. Der Phasensprung vom Tief- zum Hoch-Quarz bei 577 °C ist thermoanalytisch in allen Fraktionen > 6,3 µm zu verfolgen.

Feldspat

In allen Fraktionen konnte röntgenografisch Feldspat detektiert werden. Aufgrund der Interferenzlagen (mit Dominanz bei 3,18 Å) ist auf einen Plagioklas in albitischer Zusammensetzung zu schließen. Elektronenmikroskopisch war in der Fraktion < 2 µm

kein Feldspat nachzuweisen. So kann auch der Chemismus bzgl. des Anorthit-Anteils nicht näher beschrieben werden.

Calcit

Calcit wurde röntgenografisch in den Pulverdiffraktogrammen aller Fraktionen angetroffen. Die Semiquantifizierung von Calcit konnte thermoanalytisch keine zusätzlichen Informationen liefern, da durch Überlagerung mit Chlorit (allmähliche Dehydroxylation) die calcit-spezifischen Masseverluste nicht exakt abgrenzbar waren.

Dolomit

Dolomit wurde elektronenmikroskopisch sehr vereinzelt mittels EDX festgestellt. Für einen thermoanalytisch eindeutigen Nachweis reichten die Dolomit-Anteile jedoch nicht aus (Überlagerung mit Chlorit).

Muskovit/Illit

Die Ausweisung von Muskovit/Illit basiert auf den Pulverdiffraktogrammen aller Fraktionen (scharfe und schmale Peakprofile an den entsprechenden Glimmer-Interferenzbasislagen und (060)-Reflex bei 1,494 Å). In den Texturaufnahmen der Fraktionen sind bei 9,98 Å und 4,99 Å jeweils bei Ethylenglykol- und thermischer Behandlung stabile Interferenzen zu beobachten. Möglicherweise kann der hier auftretende Muskovit als Detritus betrachtet werden. Bei den transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen an der Fraktion < 2 µm wurde lediglich Illit mit 1M-Polytypie angetroffen. Dies spricht für eine diagenetische Herkunft des Illits. Jedoch waren für eine generelle genetische Aussage zu wenige Illit-Kristallite in dieser Fraktion vorhanden.

Montmorillonit

Röntgendiffraktometrie: Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an Texturpräparaten (gemessen bei Raumfeuchte, Tab. 5-19) erlauben keine eindeutige Charakterisierung der natürlichen Zwischenschicht-Belegung des Montmorillonits.

Tab. 5-13 Lage der Montmorillonit-(001)-Interferenzen bei der Röntgendiffraktometrie an Texturpräparaten des Bentonits Calcigel bei Raumfeuchte [dominierende Interferenz (koinzidierende kleinere Interferenzen) in Å]

Fraktion Calcigel	Texturpräparation		
	lufttrocken	ethylen-glykoliert	Temperung bei 550 °C
< 2 µm	14.3 (12.4; 16.4)	17.1 (14.2)	9.99 (9.65; 11.4; 13.4)
2 - 6,3 µm	14.9 (12.4)	17.05 (15.1; 19.1)	9.9
6,3 - 20 µm	12.6 (14.3)	16.9 (18.7; 14.9)	11.14 (9.89)

Der Wert von 14,3 Å im luftgetrockneten Texturpräparat der Fraktion < 2 µm könnte auf eine zweiwertige Kationen-Belegung schließen lassen, jedoch kann insbesondere in dieser Fraktion Vermiculit nicht ausgeschlossen werden, der zu Koinzidenzen in diesem Bereich führt. Elektronenmikroskopie und die aus dem Diffraktogramm-Fitting resultierenden Interferenzen bei 12,4 Å und 16,4 Å dokumentieren in der Fraktion < 2 µm auch das Auftreten von (Na, K)-Montmorillonit (der bei diesen Bedingungen somit in der 1. und 2. Hydratstufe vorliegt). Dieser Montmorillonit ist mittels Ethylenglykol vollständig auf 17 Å aufweitbar. Die (002)- und (003)-Interferenzen weisen nach Moore & Reynolds /MOO 97/ jedoch auch auf eine unregelmäßige Wechsellagerung von Montmorillonit mit einem Montmorillonitschichtanteil von 80 - 90 % hin. Der Montmorillonitschichtanteil verringert sich dabei mit zunehmender Korngröße. Nach Tempern auf 550 °C kollabiert das vorliegende Material auf 10 Å.

Die Interferenzen weisen in der Regel Asymmetrien auf. Durch Fitting-Prozeduren können diese Asymmetrien entfaltet werden. Diese Entfaltung belegt für alle drei Fraktionen im lufttrockenen Zustand eine Koinzidenz mit einer 14 Å-Interferenz und im ethylen-glykolierten Zustand eine Koinzidenz mit einer 14 - 15 Å- und einer 19 Å-Interferenz.

Die aufgeführten Interferenzen werden in Tab. 5-19 wie folgt interpretiert:

- 12,4...12,6 Å Me¹⁺-Montmorillonit, 1. Hydratstufe (/MOO 97;/Tab. 5-3)
- 14,3 Å Chlorit und/oder Vermiculit (Fe-arm), 2. Hydratstufe (Calle und Suquet 1988)
- 14,9...15,1 Å Me²⁺-Montmorillonit, 2. Hydratstufe (Tab. 5-3); Koinzidenz mit Vermiculit??
- 16,4 Å Me¹⁺-Montmorillonit, 2. Hydratstufe (Tab. 5-3)

18,7...19,1 Å Me²⁺-Montmorillonit, 3. Hydratstufe (Tab. 5-3)

Nach Temperung der Texturpräparate bei 550 °C treten nicht nur eine deutliche 10 Å-Interferenz auf, sondern auch bei 9,65 Å, 11,14 bzw. 11,4 Å und bei 13,4 Å. Hier könnte es sich auch um Rehydratationserscheinungen von Vermiculit handeln.

Differentialthermoanalyse: Der Montmorillonit-Anteil, wie er aus den jeweiligen röntgendiffraktometrischen Texturaufnahmen resultiert, kann nur zum Teil aus dem dehydroxylationen-bedingten thermischen Masseverlust bei 620 - 670 °C dargestellt werden. Auch im Bentonit Calcigel dehydroxyliert bereits ein Teil des Montmorillonits in allen Korngrößenbereichen in den Temperaturbereichen bei 520 °C und ab > 2 µm auch bei 500 °C. Dort sind signifikante Masseverluste von zusammen zwischen 0,69 und 2,76 % zu beobachten, die auch von entsprechenden DTA-Signalen begleitet werden. Hierbei muss es sich jedoch nicht nur um einen „Verwitterungsmontmorillonit“ handeln, sondern dies könnte auch auf Wechsellagerungen zurückgeführt werden.

Transmissionselektronenmikroskopische Beschreibung: Der Montmorillonit aus dem Bentonit Calcigel zeigt im Transmissionselektronenmikroskop zwar in seiner morphologischen Ausprägung ein differenzierbares Bild, ist jedoch in seiner Elementzusammensetzung und Kristallinität als nahezu homogen zu betrachten. Es sind morphologisch prinzipiell zwei verschiedene Typen zu unterscheiden: 0,5 - 1 µm große xenomorphe flocken- bis blättchenartige Aggregate mit deutlichen Quellungsmerkmalen (Abb. 5-2a) und sehr dünne xenomorphe blättchen- bis lattenartige Partikel in Form einer sehr feinen Matrix (Abb. 5-2b).

- Xenomorphe flocken- bis blättchenartigen Aggregate mit deutlichen Quellungsmerkmalen (Abb. 5-2a; Tab. 5-14):

Die Auswertung der EDX-Ergebnisse für diesen morphologischen Typ ergab durch Berechnung einer modellierten Mineralformel für nahezu die Hälfte der Punktanalysen an montmorillonitischen Aggregaten einen Si-Überschuss (Si > 4 in der Tetraederschicht) und eine Zwischenschichtladung von 0,2 - 0,4. In allen Analysen dominieren die Alkali-Elemente Na und K gegenüber Ca in der Zwischenschicht. Bei nahezu allen Analysen handelt es sich um elektronenoptisch schwach kristalline Partikel in turbostratischer Anordnung der einzelnen Schichten. Nur vereinzelt belegt das Auftreten von Einzelpunkt-Interferenzen, dass eine solche Schichten-Rotation zueinander nicht

vorliegt. Nahezu amorpher Montmorillonit, wie er im Bentonit MX-80 zu finden ist, wurde im Calcigel nicht gefunden.

- Dünne xenomorphe blättchen- bis lattenartige Partikel in Form einer sehr feinen Matrix (Abb. 5-2b; Tab. 5-14):

Die analysierten Matrixpartikel weisen in der Regel die gleiche Elementzusammensetzung wie die größeren Flocken auf. Lediglich bei Montmorillonit mit Si-Überschuss deuten die Matrixanalysen auf einen Trend hin, dass in diesen feinen Partikeln ein höherer Anteil an Alkalielementen in der Zwischenschicht vorliegen kann als bei den flockenförmigen Aggregaten. Die Matrix-Montmorillonite sind ebenfalls vorwiegend schwach kristallin und haben eine turbostratische Stapelanordnung.

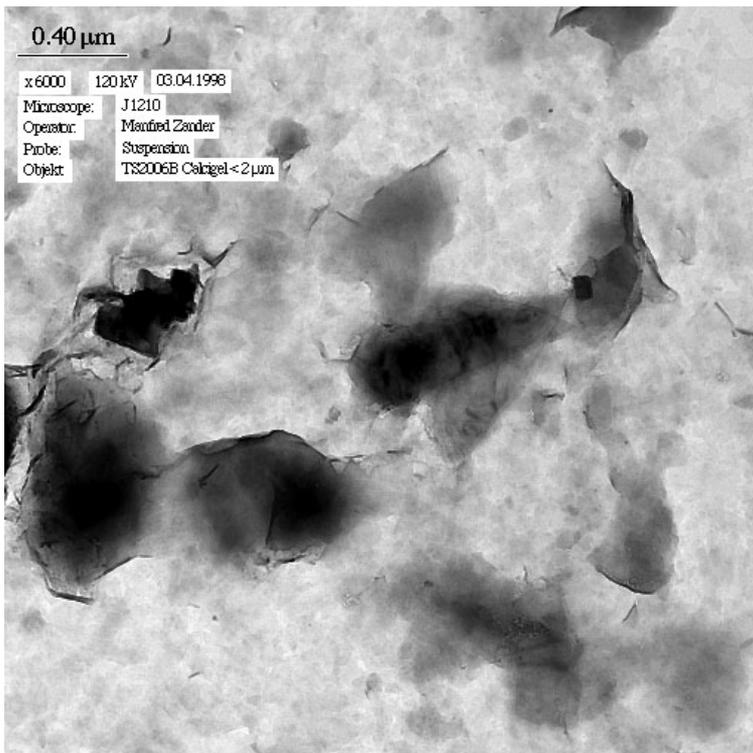
Tab. 5-14 Transmissionselektronenmikroskopische Differenzierung von Montmorillonit der Probe Calcigel mittels Morphologie, TEM-EDX und Elektronenbeugung

Morphologischer Typ	xenom. Blättchen/Flocke (Abb. 5-1, links)	Matrix (Abb. 5-1, rechts)
Elektronenbeugung	zumeist schwach kristallin und turbostratisch	zumeist schwach kristallin und turbostratisch
„Phäno“-Montmorillonit (Si-Überschuss)		
„low charge“	XII: $\text{Ca}_{0.078} \text{Na}_{0.085} \text{K}_{0.073}$ VI: $\text{Al}_{1.45} \text{Fe}^{3+}_{0.25} \text{Mg}_{0.32}$	XII: $\text{Ca}_{0.068} \text{Na}_{0.145} \text{K}_{0.16}$ VI: $\text{Al}_{1.39} \text{Fe}^{3+}_{0.24} \text{Mg}_{0.34}$
Montmorillonit		
„low charge“	$(\text{Ca}_{0.063} \text{Na}_{0.11} \text{K}_{0.10}) (\text{Al}_{1.40} \text{Fe}^{3+}_{0.25} \text{Mg}_{0.38}) ((\text{OH})_2 \text{Al}_{0.05} \text{Si}_{3.95} \text{O}_{10})$	

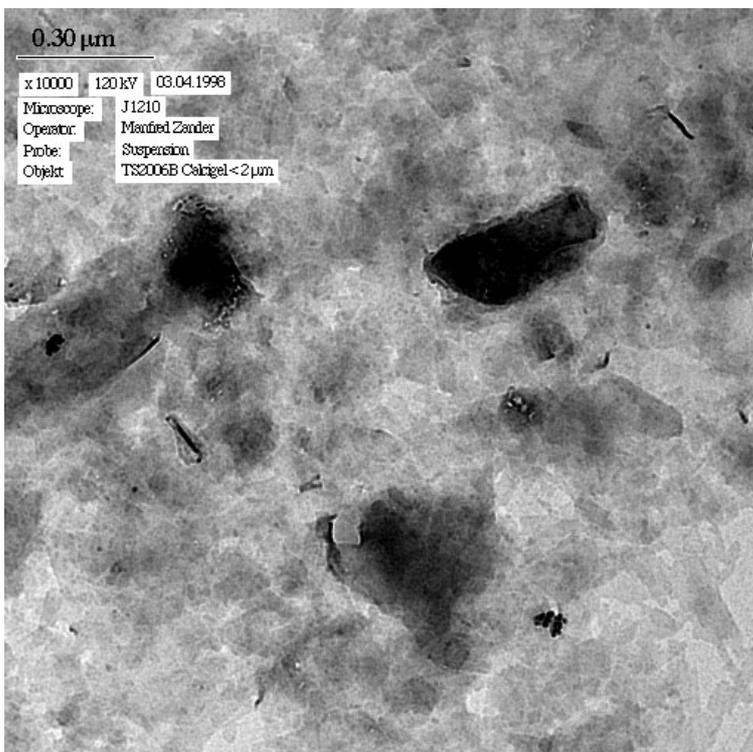
Unregelmäßige Montmorillonit/Muskovit-Wechselagerung mit einem Montmorillonit-schichtanteil von 75 - 90 %

Röntgendiffraktometrie (Abb. 5-3): Bei der Auswertung der Röntgendiffraktogramme an den Texturpräparaten sind nach Glykolyerung außer der vollständigen Aufweitung der Zwischenschichten auf 17 Å auch die nachfolgenden Interferenzgruppen auswertbar gewesen.

Fraktion	(001)/(002)	(002)/(003)	Winkeldifferenz	Illit-Anteil
< 2 µm	8,60 Å	5,62 Å	$c_0 = 6.361 \text{ } ^\circ 2 \ominus$	10 %
2 - 6.3 µm	8,77 Å	5,66 Å	$c_0 = 6.300 \text{ } ^\circ 2 \ominus$	10 %
6.3 - 20 µm	8,64 Å	5,64 Å	$c_0 = 6.468 \text{ } ^\circ 2 \ominus$	15 %



0,5 - 1 μm große xenomorphe flocken- bis blättchenartige Aggregate mit deutlichen Quellungsmerkmalen, aufgrund der großen Aggregathöhe z. T. nur schwer durchstrahlbar



Sehr dünne xenomorphe blättchen- bis lattenartige Partikel in Form einer sehr feinen Matrix (mit extrem feinkörnigem Cassiterit und Apatit, < 20 nm)

Abb. 5-2 Transmissionselektronenmikroskopisch-morphologische Typisierung des Montmorillonits im Bentonit Calcigel

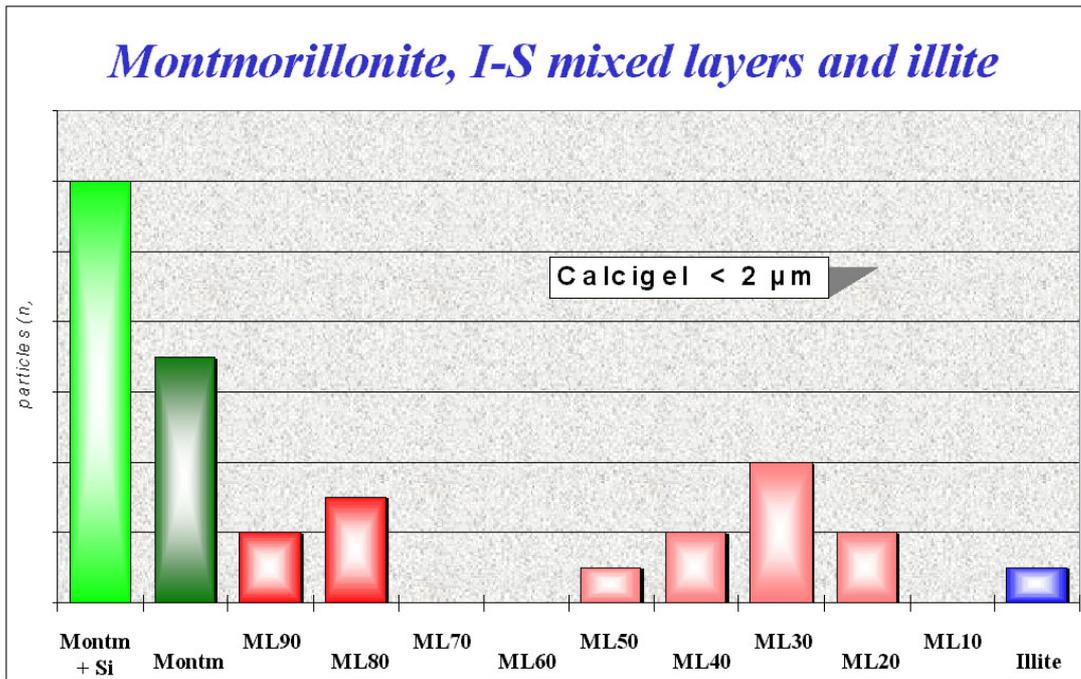


Abb. 5-3 Anzahl von Montmorillonit- Illit-Smektit- und Illit-Partikeln in einer Calcigel- Probe - Auswertung der Röntgendiffraktogramme an Texturpräparaten

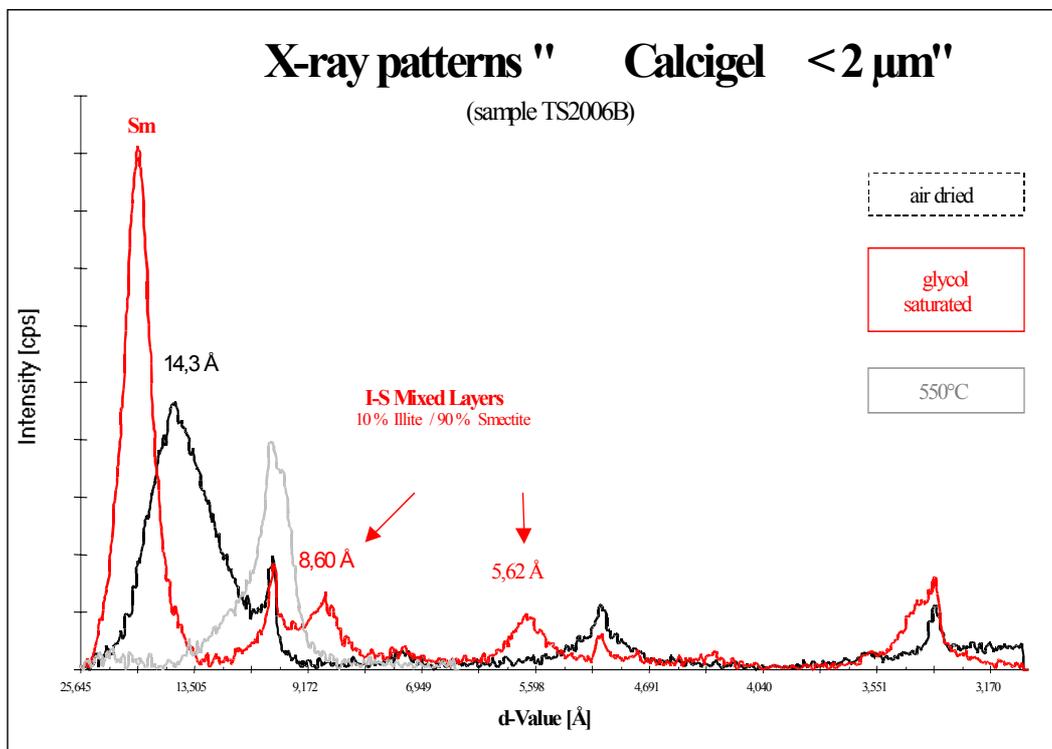


Abb. 5-4 Röntgendiffraktogramme an Texturpräparaten des Calcigels

5.1.4 Neue Ergebnisse zu den Salztonen

5.1.4.1 Fraktionierung

Die Fraktionierungsergebnisse sind in Tab. 5-15 dargestellt. Die Materialverluste aus der Atterberg-Sedimentation liegen < 3 %. Während der graue Salzton aus Bernburg einen markanten Feinanteil < 2 μm aufweist, zeigt der Dithionit-behandelte Salzton aus Pöthen eine gleichmäßige Kornverteilung.

Tab. 5-15 Fraktionierungsergebnisse aus der Nasssiebung (> 63 μm) und Atterberg-Sedimentation [in Masse-%] (TS2007 Grauer Salzton Bernburg; TS2008 Roter Salzton Pöthen (Dithionit-behandelt))

	> 63 μm	63 - 20 μm	20 - 6,3 μm	6,3 - 2 μm	< 2 μm
TS2007	3 %	7 %	13 %	16 %	61 %
TS2008	16 %	24 %	17 %	13 %	30 %

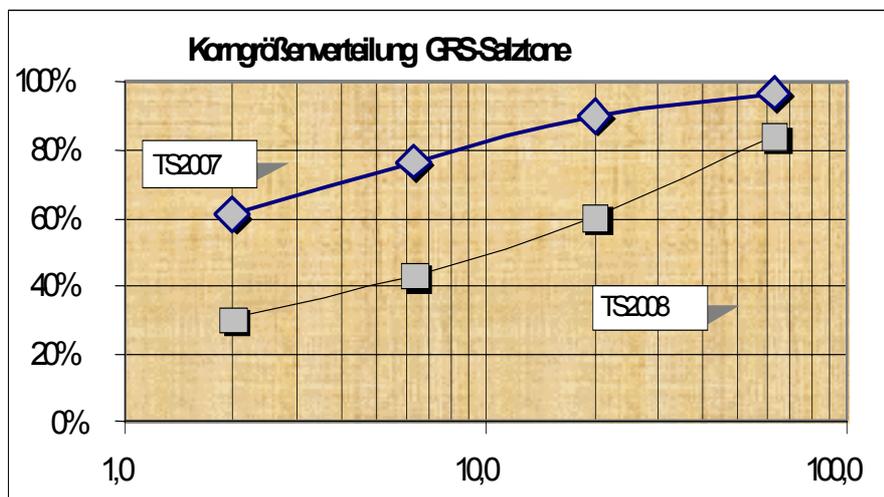


Abb. 5-5 Summationskurve zur Korngrößenverteilung der Proben TS2007 (Grauer Salzton aus Bernburg) und TS2008 (Roter Salzton aus Pöthen)

5.1.4.2 Mineralbestand des Grauen Salztons

Die röntgenographischen, thermoanalytischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen an der Gesamtprobe, den Fraktionen $> 63 \mu\text{m}$, $20 - 63 \mu\text{m}$, $6,3 - 20 \mu\text{m}$, $2 - 6,3 \mu\text{m}$ und $< 2 \mu\text{m}$ dokumentieren folgenden prinzipiellen Phasenbestand:

Vermikulitische Phasen:

- „Low charge“ Vermikulit
- Wechsellagerung aus „low charge“ Vermikulit und „ferric illite“ oder Glaukonit
- Wechsellagerung oder Überlagerung aus einer Wechsellagerung „low charge“ Vermikulit/Saponit und einer Wechsellagerung Illit/Montmorillonit

Quarz

Quarz ist in diesen Proben lediglich in der Feinfraktion $< 2 \mu\text{m}$ als Nebenmineralphase enthalten (Tab. 3-3), jedoch überall röntgenografisch eindeutig identifizierbar. Der Phasensprung vom Tief- zum Hoch-Quarz bei $577 \text{ }^\circ\text{C}$ kann thermoanalytisch in den Fraktionen $> 2 \mu\text{m}$ verfolgt werden.

Kalifeldspat

Mittels Pulverröntgendiffraktogrammen kann für den Korngrößenbereich $> 2 \mu\text{m}$ das Auftreten von Kalifeldspat bestätigt werden. Aufgrund der geringen Gehalte an Feldspat erfolgt die Identifizierung zumeist nur am $3,24 \text{ \AA}$ -Reflex. Diese alleinige Feldspat-Interferenz in diesem Bereich spricht für einen Feldspat-Typ wie Mikroklin oder Sandidin.

Illit/Muskovit

In allen Fraktionen sind in den röntgendiffraktometrischen Aufnahmen an Pulverpräparaten deutliche Interferenzen bei 10 \AA , 5 \AA , $2,98 \text{ \AA}$ und zumeist auch bei $2,85 \text{ \AA}$ anzutreffen. Es handelt sich dabei um stark verbreiterte Peakformen. Nur die Interferenzen in der Fraktion $> 63 \mu\text{m}$ zeigen hohe und schmale Peakformen, wie sie für Muskovit typisch sind. Eine mögliche (060)-Interferenz bei $1,50 \text{ \AA}$ wird in allen Fraktionen angetroffen.

Die beiden Basis-Interferenzen bei 10 Å und 5 Å sind ebenfalls in den Texturpräparaten in allen drei so untersuchten Fraktionen < 20 µm als dominierende Interferenzen ersichtlich. Die 10 Å- und 5 Å-Interferenzen bleiben bei Ethylenglykolbehandlung des Texturpräparates unbeeinflusst (Interferenzlage, Peakform). Jedoch zeigt der 10 Å-Reflex in der Fraktion < 2 µm im Gegensatz zu den anderen größeren Fraktionen keine thermische Beständigkeit bei 550 °C - er kollabiert vollständig, wie alle anderen Interferenzen dieser Fraktion auch.

Thermoanalytisch soll nach /PÁL 64/ die Dehydroxylation von Illit zwischen 390 bis 520 °C stattfinden. In diesem Temperaturbereich sind jedoch in allen Fraktionen keine thermischen Reaktionen zu beobachten, die durch einen Masseverlust begleitet werden. Entsprechend der DTG-Kurven sind die in diesem Bereich erkennbaren Masseverluste thermischen Reaktionen oberhalb von 520 °C zu zuordnen. Muskovit ist in dem erwähnten Temperaturbereich thermisch stabil.

Die Fraktion < 2 µm wurde auch transmissionselektronenmikroskopisch untersucht. Es wurden keine xenomorphen Blättchen mit typischen Moiré-Erscheinungen beobachtet. Auch mittels EDX keine wurden Illit-Endglieder analysiert.

Somit wird geschlossen, dass Illit nicht als diskrete Phase vorliegt, sondern höchstens in Wechsellagerungen. Muskovit ist in der Fraktion > 63 µm enthalten (siehe Pulverdiffraktogramm der Fraktion > 63 µm).

Muskovit/Montmorillonit-Wechsellagerung

Die oben beschriebenen Interferenzen im Pulverröntgendiffraktogramm bei 10 Å, 5 Å und auch bei 1,5 Å weisen auf dioktaedrische Glimmer-Anteile in der Probe hin. Auch im Röntgendiffraktogramm des Texturpräparates sind nach Glykolbehandlung an den 10 Å- und 5 Å-Interferenzen keine Veränderungen zu beobachten. Jedoch kann in der Fraktion < 2 µm nach einem Fitting-Prozess eine Bande bei 9,16 Å ausgehalten werden. Dies würde nach /MOO 97/ auf Muskovit-Montmorillonit-Wechsellagerungen mit einem Illit-Schichtanteil von 50 - 60 % hinweisen. Jedoch kann im Texturröntgendiffraktogramm der Fraktion < 2 µm die sonst übliche erste Beugungsordnung zwischen 11 und 17 Å nicht nachgewiesen werden.

Thermoanalytisch sind die DTA- und TG-Reaktionsmaxima im Temperaturintervall zwischen 500° und 600 °C festzuhalten. In diesem Temperaturbereich vollzieht sich die Dehydroxylation bei Muskovit-Montmorillonit-Wechselagerungen. Die Lage dieser Reaktionsmaxima verschiebt sich mit zunehmender Korngröße auch zu höheren Temperaturen (< 2 µm: 532 °C; 2 - 6,3 µm: 538 °C; 6,3 - 20 µm: 556 °C; 20 - 63 µm: 549 °C).

In dieser Situation kann die Differentialthermoanalyse eine Semiquantifizierung des Tonmineralbestandes nicht unterstützen. Denn in diesem Temperaturbereich kann auch die Dehydroxylation von Mg-reichen Chlorit erfolgen und stark fehlgeordnete Mg-betonte chloritisch-vermikulitische Strukturen in Größenordnung sind auch in der Probe enthalten.

Im Transmissionselektronenmikroskop sind EDX-analytisch Muskovit-Montmorillonit-Wechselagerungen nachweisbar. Die nach SRODON et al. /SRO 92/ vorgenommene Einschätzung der Relation Illit: Montmorillonit in diesen Wechselagerungen dokumentiert eine glockenförmige Verteilungskurve mit einer Häufung bei 40 - 50 % Illit-Schichtanteil. Dies ähnelt dem Ergebnis aus der Texturröntgendiffraktometrie mit 50 - 60 %. Diese Wechselagerungen sind in der Zwischenschicht i. d. R. K-dominiert belegt. Ferner sind dort Mg > Na >> Ca (in Spuren) fixiert. Die Oktaederschicht zeigt insgesamt eine Besetzung mit Kationen zwischen 2,00 - 2,07, für Aluminium zwischen 1,2 – 1,8 (zumeist 1,3 1,5) und Mg > Fe.

„Vermikulitische“ Strukturen

In den Pulverröntgendiffraktogrammen der Fraktionen < 20 µm sind folgende Interferenz-Gruppen zu erkennen: 14,2 - 14 Å, 7 Å, 3,51 Å und als (060)-Interferenz 1,53 Å. Dabei sind die Reflexe generell nur von geringer Intensität und sehr breit, was für eine hohe Fehlordnung und/oder sehr kleine Partikel spricht. Insbesondere der Reflex nahe 14 Å ist von geringerer Intensität als die beiden Peaks bei 7 Å und 3,51 Å.

Ähnliches gilt für die Texturdiffraktogramme. Jedoch ist hier noch die (003)-Interferenz bei 4,75 Å zu beobachten. Nach Ethylenglykolierung verschwindet der 14 Å-Reflex weitgehend, während nach Temperung auf 550 °C dann wieder eine kleine Interferenz bei 13,9 Å zu beobachten ist (Ausnahme: Fraktion < 2 µm mit Zusammenbruch der Interferenzen).

Thermoanalytisch sind die Hauptreaktionen der Dehydroxylation im Temperaturbereich von 500° - 600 °C zu verfolgen. Dabei beträgt der Masseverlust dieser thermischen Reaktion mit 5,65 % wesentlich mehr, als bei 100 % Illit, Montmorillonit oder deren Wechsellagerungen zu erwarten wäre. Kaolinit (mit 13,95 % Dehydroxylations-Masseverlust) ist mit keiner Methode nachweisbar, so dass lediglich thermisch labile Chlorit-Phasen die nötige OH-Menge aufweisen können. Die Diffraktogramme könnten die Diskussion eines Fe-reichen Chlorits zulassen.

Eine Untersuchung der Fraktion < 2 µm im Transmissionselektronenmikroskop ergab jedoch keinerlei Belege für diskrete Chlorit-Phasen, sondern dominierend sehr feine Partikel (< 200 nm) an „low charge“ trioktaedrischen K, Mg-Vermikulit und Wechsellagerungen von Vermikulit, zumindest noch mit Smectit.

Für TEM-EDX-Analysen mit der Besetzung der Oktaederschicht $n^{VI} \sim 3$ bei einer Ladung von 22 pfu ergibt sich gemittelt folgende „low charge“ Vermikulit-Mineralformel (1M Polytyp):



Ladungen: XII = 0,27; VI = 6,66; IV = 15,07

Besetzung: $n^{VI} = 2,98$

Diese Vermikulit-Phasen mit eindeutig trioktaedrische Besetzung der Oktaederschicht treten aber zahlenmäßig nur untergeordnet auf. Es dominieren bei einer Gesamtladung von 22 pfu jedoch zwei andere Gruppen:

	Typ I	Typ II
Gesamtladung [pfu]	22	22
Zwischenschicht		
Kationenverteilung	meist K>Na>>Ca	fast nur K>Na>>Ca
Ladungsverteilung	0,2 - 0,4	0,2 - 0,6
Oktaederschicht		
Ladung der Oktaederschicht	6,3 - 7,0	5,6 - 6,3
Al ^{VI} -Anteil in der Oktaederschicht	15 - 30 %	30 - 60 %
Besetzung der Oktaederschicht (n ^{VI})	2,4 - < 3	2,1 - 2,7
Tetraederschicht		
Si ^{IV} in der Tetraederschicht	3,0 - 3,4	3,3 - 3,8

Die Besetzung der Oktaederschichten < 3 schließt eine Wechsellagerung mit Chlorit aus (wegen $n^{VI} = 5 - 6$ für Chlorit) und suggeriert somit in beiden Typen eine Wechselfolge von dioktaedrischen und trioktaedrischen Phasen. Bei Typ I weist die Ladung in der Oktaederschicht (Ladungsüberschuss, da > 6) auf eine spezifische Eigenschaft von Vermikulit bzw. Saponit hin. Wird eine Wechsellagerung mit dem „low charge“ Vermikulit als meist dominierende Phase (da $n^{VI} = 2,4 - 3$) angenommen, wird eine dioktaedrische Phase mit einem höheren Si^{IV}-Anteil gesucht, um den oben angeführten Bereich beim Typ I für Si^{IV} = 3,0 - 3,4 zu erfüllen. Gleichzeitig darf diese zweite Phase keinen sehr hohen Al^{VI}-Gehalt aufweisen (wegen Al^{VI} bei Typ I = 15 - 30 %). In dieses Schema kann Glaukonit aber auch „ferric illite“ passen. Eine Modellrechnung zur Brechnung des Werteverlaufes von n^{VI} , Si^{IV}, Ladung der Oktaederschicht und $A^{VI}/(Al^{VI}+Fe^{VI}+Mg^{VI})$ anhand von Literaturformeln eines trioktaedrischen Vermikulits und eines dioktaedrischen „ferric illite“ ergibt die, für den Typ I angegebenen Parameter für einen Anteil an trioktaedrischen Vermikulit im Bereich von 100 % bis 50 %. Eine Unterscheidung zwischen dem marinem Indikator Glaukonit oder dem ariden bzw. hypersalin-limnischen Indikator „ferric illite“ ist hier aber nicht möglich.

Beim Typ II ergeben sich innerhalb der oben angegeben Parameter folgende Tendenzen (Abb. 5-2):

- ein signifikanter inverser Trend ($R^2=0,79$) zwischen dem AlVI-Anteil und der Besetzungszahl der Oktaederschicht ($Al^{VI}/(Al^{VI}+Fe^{VI}+Mg^{VI}) \sim 1/n^{VI}$)

aber

- kein Zusammenhang zwischen dem Al^{VI}-Anteil und dem Si^{IV}-Anteil der Tetraederschicht.

Dieser Gegensatz impliziert mit Zunahme des Al-Anteils in der Oktaederschicht auch eine Zunahme des dioktaedrischen Charakters, schließt aber eine reine Zwei-Phasen-Wechselagerung aus (wie z.B. Al^{VI}-arme trioktaedrische Phase und Al^{VI}-reiche dioktaedrische Phase). Entweder besteht zumindest der trioktaedrische Anteil im Typ II aus einer Si^{IV}-reichen und einer Si^{IV}-armen Komponente (z.B. Saponit und Vermikulit) oder dies gilt für den dioktaedrischen Anteil (Montmorillonit und Illit). Aufgrund der Streuung der Si-Anteile der Tetraederschicht (Abb. 5-6, links) könnte davon ausgegangen werden, dass alle vier erwähnten Phasen hier enthalten sind – „low charge“ Vermikulit, Saponit, Al-Illit und Montmorillonit. Es ist allerdings nicht eindeutig, inwieweit die Winzigkeit der Partikel (< 200 nm) tatsächlich eine Wechselagerung aller vier Phasen darstellt oder nur Überlagerungen einer Wechselagerung aus Vermikulit & Saponit und einer Wechselagerung aus Illit & Montmorillonit vorhanden sind.

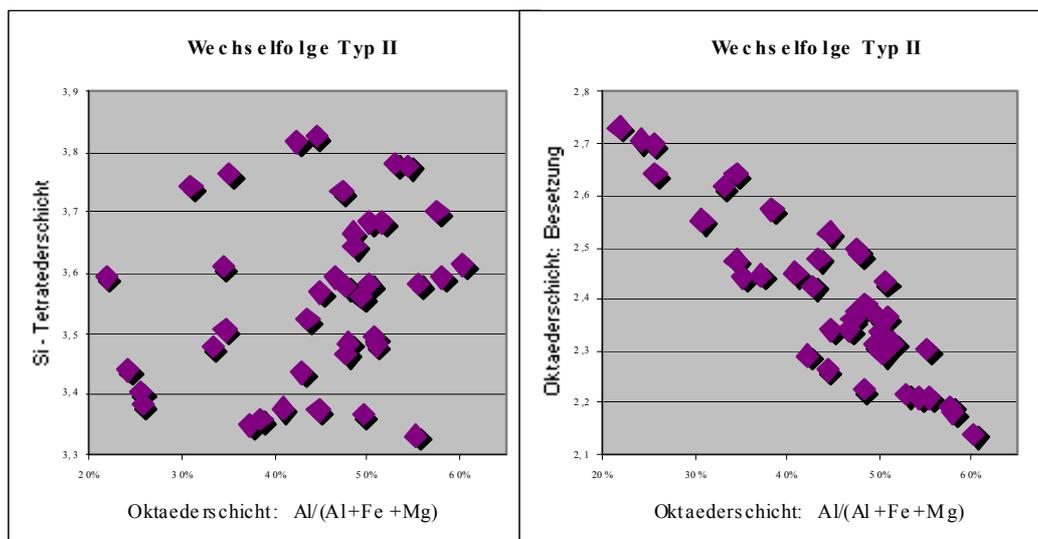


Abb. 5-6 Charakterisierung einer Wechselloge aus der Fraktion < 2 μm der Probe TS2007 (Grauer Salzton Bernburg) mittels TEM-EDX und Mineralformel-Modellierung (Gesamtladung: 22 pfu). Links: fehlender Zusammenhang zwischen dem oktaedrischen Al-Anteil und dem Si-Gehalt in der Tetraederschicht; rechts: signifikanter Zusammenhang ($R^2=0,79$) zwischen dem oktaedrischen Al-Anteil und der Oktaeder-Besetzung (n^{VI}).

Akzessorien

Im Transmissionselektronenmikroskop waren vereinzelt noch Ti-Oxide und Sr- und Ce-dominierte Minerale analysierbar.

Tab. 5-16 Semiquantitative Zusammensetzung der Probe TS2007 (Grauer Salztön Bernburg) nach Röntgendiffraktometrie und Thermoanalyse [Masse-%]

TS2007		XRD	XRD	XRD	XRD	
Fraktion	Anteil	Quarz	Feldspat	Illit/ Musk.	Halit	Rest bzw. Tonmineral- bestand
Summe der Fraktionen		13 %	0,9 %	0,6 %		85 %
> 63 μm	3 %	65 %	5 %	20 %		10 %
20 - 63 μm	7 %	58 %	4 %			38 %
6,3 - 20 μm	13 %	22 %	2 %			76 %
2 - 6,3 μm	16 %	13 %	1 %			86 %
< 2 μm	61 %	4 %	0 %			96 %
Gesamtprobe		11 %	< 1 %		10 %	

5.2 Kationenaustauschkapazität (CEC)

Die Kationenaustauschkapazität ist ein Maß für die austauschbar gebundene, kationische Ladungssumme am untersuchten Substrat. Im Falle von Schichtsilikaten entstehen die anionischen Sorptionsstellen an unterschiedlichen Stellen:

- an den Oberflächen jedes einzelnen TOT-Schichtpaketes als Folge des isomorphen Ersatzes im Kristallgitter („permanente Ladung“);
- an den Rändern der TOT-Schichtpakete als Folge der Dissoziation von Silanol- und Aluminolgruppen („pH-variable Ladung“);

Calcigel enthält im Gegensatz zu den anderen untersuchten Tönen sehr viel Carbonat, welches vor der CEC-Bestimmung entfernt werden musste. Dazu wurde in einer 0,5 M Na-Acetat-Lösung mit Essigsäure der pH-Wert 4,0 eingestellt. Die Proben wurden in Zentrifugengläser gegeben und mit ca. 50 ml dieser Lösung auf etwa 60 °C erwärmt. Nach etwa einer Stunde wurden die Proben zentrifugiert und die Acetatlösung verworfen.

Calcigel ließ sich in der verdünnten NaCl-Waschlösung schlecht zentrifugieren. Deshalb wurde als Eintauschlösung eine 1 M MgCl_2 -Lösung verwendet. Nach

sechsmaliger Belegung mit 1M MgCl₂-Lösung wurde weitere vier Mal mit 0,025 M MgCl₂-Lösung gewaschen. Der weitere Fortgang der Bestimmung verlief analog zu derjenigen für MX-80 (Rücktausch des gebundenen Magnesiums durch Ammonium).

Als alternative Methode wurde ein neues Verfahren (nach Dohrmann, BGR, pers. Mitteilung) verwendet. Es wurden 2 Liter einer Lösung angesetzt, die 15,2 g Thioharnstoff und 3,397 g Silbernitrat enthielt. Die Lösung enthielt ferner 0,1 mol/l Ammoniumacetat und war Calcit-gesättigt. Zum eingewogenen Ton wurden 50 ml der Lösung gegeben. Nach 2 Stunden im Über-Kopf-Schüttler wurde die Suspension zentrifugiert. Dem Zentrifugat wurden 100 µl (=0,2% der Lösungsmenge) entnommen und in einen 10-ml-Messkolben gegeben, der mit 0,5 M HNO₃ bis zur Eichmarke aufgefüllt wurde. Der Rest des Zentrifugates wurde in einen mit 25 ml 0,5 M HNO₃ bestückten 200-ml-Messkolben filtriert. Anschließend wurden 50 ml Wasser zu der Probe gegeben, 10 Minuten geschüttelt, zentrifugiert und durch denselben Filter dekantiert. Dieser Vorgang wurde mit 25 ml Wasser wiederholt, dabei jedoch nur kurz aufgeschüttelt und dann sofort dekantiert. Nach Ausspülen des Filters wurde der Kolben bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Für die Untersuchung von Salzionen wurde Material eingesetzt, welches vorher durch wiederholtes Auslaugen mit Wasser salzfrei gewaschen wurde.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Kationenaustauschkapazität sind in Tab. 5-17 dargestellt.

Tab. 5-17 Gemessene Kationenaustauschkapazitäten aller untersuchten Tone

Labornummer	Material	Carbonat-Entfernung	Rücktausch-lösung	CEC [mol/kg]
17590-17599	MX-80	Nein	2M NH ₄ Ac	0,73 ± 0,05
21605-21614	Calcigel	Nein	AgThCal. ^{a)}	0,49 ± 0,02
21491-21500	Calcigel	Ja	1M NH ₄ Ac	0,49 ± 0,01
21228-21235	R. Salzton	Nein	1M NH ₄ Cl	0,07 ± 0,01
21173-21180	G. Salzton	Nein	1M NH ₄ Cl	0,03± 0,02

^{a)} Belegung mit calcitgesättigter Silber-Thioharnstoff-Lösung

Komplikationen bei der Bestimmung der CEC entstehen durch folgende Aspekte:

- Begriffliche Unschärfe: es wird in der Literatur oft nicht dargelegt bzw. nicht unterschieden, ob es sich bei der gemessenen CEC um die maximal adsorbierbare Ladung oder um die effektive Ladung handelt („maximum accessible charge“). Die effektive Ladung hängt von der Vorbehandlung des Tones und den Bedingungen ab, unter denen die CEC gemessen wurde. So ist es möglich, dass Tone mit einer vergleichsweise hohen Schichtladung dennoch eine geringe CEC aufweisen. Insbesondere bei der Anwendung auf die Modellierung des Kationenaustausches (durch die ja letztlich reversible Gleichgewichtsprozesse abgebildet werden sollen) ist es wichtig, dass man sich auf die effektive CEC bezieht.
- Mit dem vorstehenden Punkt eng verbunden ist die Frage des pH-Wertes, bei dem die CEC gemessen wurde. Bei Montmorilloniten kann der Anteil der pH-variablen Ladung an der Gesamtladung bis zu 20 % ausmachen. Idealerweise sollte die Bestimmung der CEC also bei demselben pH-Wert stattfinden wie der Kationenaustausch, den man modellieren möchte.
- Mit dem pH-Wert indirekt verbunden und für die hier interessierende Fragestellung wichtig ist auch die Ionenstärke bzw. das chemische Milieu, in dem der Kationenaustausch betrachtet wird, da mit der Ionenstärke der Lösung, in der sich der Ton befindet, sich auch die Aktivität der Wasserstoffionen und damit der pH-Wert der Lösung ändert. Damit ist nicht auszuschließen, dass der Ladungszustand randständiger Hydroxylgruppen am Ton in einer 1M NaCl-Lösung verschieden von dem in einer 6 M Lösung ist. Dieser Effekt wurde bisher in der Literatur nicht untersucht und kann daher an dieser Stelle auch nicht quantifiziert werden.

5.3 Kationenaustausch

5.3.1 Kationenaustausch von MX-80 mit den Modelllösungen 1-11

In Tab. 5-18 sind die Daten für die Kationenaustauschgleichgewichte in den elf Modelllösungen 1 - 11 zusammengestellt.

Tab. 5-18 Primäre Labordaten für die Kationenaustauschgleichgewichte zwischen MX-80 und den Modelllösungen 1-11

	Na	K	Mg	Ca	N ^{a)}	Na	K	Mg	Ca	Q ^{a)}
Nr.	[mol / kg H ₂ O]					[mol / kg MX-80]				
1	5,551	0,278	0,000	0,055	5,939	0,617	0,102	0,000	0,048	0,815
2	4,996	0,277	0,278	0,056	5,940	0,553	0,103	0,023	0,040	0,782
3	4,441	0,277	0,555	0,056	5,940	0,479	0,110	0,027	0,035	0,713
4	3,885	0,278	0,832	0,056	5,939	0,392	0,107	0,094	0,031	0,749
5	3,331	0,277	1,110	0,055	5,940	0,370	0,108	0,099	0,032	0,740
6	2,776	0,278	1,388	0,056	5,940	0,284	0,121	0,109	0,032	0,687
7	2,220	0,278	1,665	0,056	5,939	0,268	0,107	0,141	0,029	0,715
8	1,665	0,277	1,942	0,055	5,937	0,243	0,119	0,177	0,031	0,778
9	1,111	0,278	2,220	0,055	5,940	0,181	0,117	0,191	0,030	0,740
10	0,555	0,278	2,498	0,055	5,938	0,099	0,113	0,214	0,026	0,692
11	0,000	0,277	2,775	0,056	5,939	0,000	0,120	0,276	0,028	0,728

a) entsprechend Mol Ladungen pro Einheitsmasse Wasser (N) oder MX-80 (Q); für die Lösung entspricht dies der Chlorid-Konzentration

Entsprechend den Bedingungen in der Lösung verändert sich auch das Verhältnis von sorbiertem Na und Mg. Die Konzentrationen an sorbiertem Ca und K bleiben entsprechend den konstanten Gehalten in der Lösung annähernd gleich.

Diskussion

Das Kalium-Ion besitzt gegenüber Tonmineralen eine besondere Reaktivität. Tonminerale besitzen auf ihrer Oberfläche von jeweils sechs Sauerstoffatomen begrenzte, hexagonale Vertiefungen mit einem Radius, der jenem des Kalium-Ions sehr nahe kommt /SPO 89, S. 131/. Dieses neigt daher im Vergleich zu den anderen Ionen der ozeanischen Salze zur Ausbildung stabiler Inner-Sphere-Komplexe mit den Sauerstoffatomen der Siloxanoberfläche von Tonen. Die zunehmende Belegung der Oberfläche mit Kalium führt demzufolge in der Tendenz zu einem geringeren Wassergehalt, geringerer Quellung und kleineren Zwischenschichtabständen. Für die an dieser Stelle besprochenen 11 Modelllösungen ergibt sich, wie weiter unten ausgeführt, genau der umgekehrte Trend. Dies ist aber vermutlich darauf zurückzuführen, dass trotz der analytisch signifikanten Zunahme der Konzentration an sorbiertem Kalium dieses in zu geringem Anteil an dem Ton vorlag, um sich in der beschriebenen Weise „bemerktbar“ zu machen.

Für die Beschreibung von Kationenaustauschgleichgewichten werden gewöhnlich Modelle angewendet, die bestimmte Annahmen über die Aktivitäten sorbierter Kationen

treffen (Gapon, Vanselow, Gaines-Thoma, Rothmund-Kornfeld etc.). In den mathematischen Ausdrücken für diese Modelle stehen in der Regel die Wertigkeiten der am Austausch beteiligten Reaktionspartner. Dies spiegelt die Tatsache wider, dass Kationenaustausch stets ladungsäquivalent erfolgen muss, d.h., für jedes Mol Ladung, das den Austauscher verlässt und in Lösung übertritt, muss ein Mol Ladung an dem Austauscher sorbiert werden.

Unter den in hochkonzentrierten Lösungen ozeanischer Salze anzutreffenden, realen Bedingungen befinden sich jedoch mehrere Mole pro Kilogramm Chlorid, welches mit Erdalkalitionen wie Mg und Ca Monochlorokomplexe des Typs MCl^+ ($M = Mg, Ca$) bildet. Diese einfach positiv geladenen Komplexe konkurrieren mit allen anderen Kationen in Lösung um die Sorptionsplätze am Austauscher. Dies führt dazu, dass Erdalkalitionen teilweise in Form ihrer einwertigen Komplexe sorbiert werden und der Austausch dadurch scheinbar nicht ladungsäquivalent ist. Dieser Effekt wird bereits in vergleichsweise niedrig-konzentrierten Salzlösungen beobachtet (50 mM, siehe z.B., /SPO 83a/ und /SPO 91/).

Um diesem Effekt gerecht zu werden, spricht man in der Fachliteratur von der scheinbaren sorbierten Ladungssumme:

$$Q_{app} = \sum z_i \bar{m}_i \quad [5]$$

wobei z_i die Wertigkeit der Spezies i ist, und \bar{m}_i ist die sorbierte Konzentration des Metallions i in mol/kg. Im Prinzip kann die summierte Stoffmenge adsorbierter $MgCl^+$ und $CaCl^+$ aus der Differenz zwischen Kationenaustauschkapazität CEC und der scheinbaren sorbierten Ladungssumme berechnet werden:

$$(\bar{m}_{MgCl^+} + \bar{m}_{CaCl^+}) = Q_{app} - CEC \quad [6]$$

Darin ist \bar{m}_i die Masse an adsorbierter Spezies i in mol/kg MX-80. Mg und Ca haben dabei in der Lösung eine effektive Wertigkeit z_{eff} , für die gilt:

$$z_{eff} = \frac{CEC - \bar{m}_{Na} - \bar{m}_K}{\bar{m}_{Mg} + \bar{m}_{Ca}} ; z_{eff} = 1 \quad 2 \quad [7]$$

Werte für Q_{app} und z_{eff} sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab.5-19 Scheinbare sorbierte Ladungssumme und sorbierte Chlorokomplexe an MX-80 im Kontakt mit Modelllösungen 1-11

Nr.	Q_{app} mol _c /kg	z_{eff} [1]	$1/z_{eff}$ [1]	$\bar{m}_{MgCl^+ + CaCl^+}$ mol _c /kg	$\frac{\bar{m}_{MgCl^+ + CaCl^+}}{\bar{m}_{Mg,Ca,total}}$ %
1	0,82	0,229	4,364	0,09	(177)
2	0,78	1,175	0,851	0,05	83
3	0,71	2,274	0,440	-0,02	-
4	0,74	1,848	0,541	0,02	15
5	0,74	1,924	0,520	0,01	8
6	0,69	2,305	0,434	-0,04	-
7	0,72	2,088	0,479	-0,02	-
8	0,78	1,769	0,565	0,05	23
9	0,74	1,955	0,512	0,01	5
10	0,69	2,158	0,463	-0,04	-
11	0,73	2,007	0,498	-0,00	-

Für alle gemessenen Gleichgewichte überstreicht der Wert für Q_{app} einen Bereich von 0,69 bis 0,82. Diese Werte sind zu vergleichen mit dem bestimmten Wert für die Kationenaustauschkapazität von 0,73 mol_c/kg. Werte für Q_{app} , die kleiner als die gemessene Austauschkapazität sind, führen rechnerisch zu unsinnigen Resultaten. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Genauigkeit der unabhängig bestimmten Austauschkapazität eine Standardabweichung von 0,05 mol_c/kg aufwies. Die Unsicherheiten in den Werten für die sorbierten Kationen sind ähnlich. Insofern kann für die Lösungen 3 - 11 ausgesagt werden, dass die Wertigkeit von sorbiertem Magnesium und Calcium annähernd zwei beträgt. Im Gleichgewicht mit Lösung 2 ist hingegen ein hoher Anteil in einwertiger Form gebunden. Der berechnete Wert für Lösung 1 wiederum ist mit einem hohen Fehler verbunden, da die zugrunde liegenden Konzentrationen (für die Erdalkalimetalle) sehr klein waren und Fehler dadurch stärker ins Gewicht fallen.

Aufgrund der hohen Chlorid-Konzentration in Lösung ist es plausibel anzunehmen, dass es zu einer Bildung von Chlorokomplexen mit Mg und Ca kommt, und diese als Folge eine „effektive“ Ladung aufweisen, die kleiner als 2 ist. Die tatsächliche Verteilung auf die freie Form M^{2+} und den Komplex MCl^+ ließe sich mit der Komplexbildungskonstanten berechnen (für Mg und Ca angegeben in /JOH 79/, /JOH 78/, wenn die Aktivitäten der Monochlorokomplexe in diesem Medium berechenbar wären. Spósito

/SPO 83a/ schätzte für Lösungen mit einer Ionenstärke von $I = 0,06 \text{ mol/l}$ und einer Chlorid-Konzentration von $0,05 \text{ mol/l}$ einen Anteil für Chlorokomplexe von ca. 5 % ab. In den hier verwendeten Lösungen liegt die Chlorid-Konzentration jedoch um einen Faktor 100 höher.

Als weiterer erschwerender Umstand für die theoretische Beschreibung kommt hinzu, dass die Bindungsaffinität zweiwertiger Kationen prinzipiell anders (in der Regel höher) ist als jene von einwertigen Kationen. Folglich wird die Partitionierung zwischen zweiwertiger und einwertiger Form in der Lösung eine andere sein, als am Austausch.

All dies bewirkt, dass die allgemein gebräuchlichen Modelle zur Beschreibung von Kationenaustauschgleichgewichten auf den quaternären (eigentlich ja hexären) Austausch aus chloridreichen Lösungen nicht anwendbar sind. Für die Beschreibung des Kationenaustausches mit den elf Modelllösungen wurde daher für dieses Vorhaben ein eigenes Modell entwickelt, das im Folgenden beschrieben wird.

Mg und Ca werden als eine einheitliche Spezies aufgefasst. Damit wird angenommen, dass beide Erdalkalitionen gegenüber dem untersuchten Ton eine ähnliche Reaktivität aufweisen.

$$m_A = m_{Mg} + m_{Ca} \quad [8]$$

$$\bar{m}_A \equiv \bar{m}_{Mg} + \bar{m}_{Ca} \quad [9]$$

Symbole mit einem Oberstrich beziehen sich immer auf Werte für sorbierte Spezies.

Als nächster Schritt wird ein Selektivitätskoeffizient K definiert, in dem ausschließlich Größen stehen, die direkt messbar sind.

$$K \equiv \frac{m_{Na} \bar{m}_A}{m_A \bar{m}_{Na}} \equiv R \frac{\bar{m}_A}{\bar{m}_{Na}} \quad [10]$$

Für die weiteren Schritte wird angenommen, dass die Kationenaustauschkapazität (im Folgenden als „CEC“ bezeichnet) konstant ist, und dass Mg und Ca eine konstante, effektive Ladung z_{eff} aufweisen.

$$\bar{m}_A = (CEC - \bar{m}_K - \bar{m}_{Na})z_{\text{eff}}^{-1} \quad [11]$$

$z_{\text{eff}}^{-1} = 1$ bedeutet hierbei eine effektive Ladung des Magnesiums und des Calciums von 1, während $z_{\text{eff}}^{-1} = 0,5$ entsprechend eine effektive Ladung von 2 ergibt. Daraus folgt die folgende Langmuir-ähnliche Gleichung:

$$\bar{m}_{Na} = \frac{Rz_{\text{eff}}^{-1}(CEC - \bar{m}_K)}{K + Rz_{\text{eff}}^{-1}} \quad [12]$$

Es ergibt sich aus den Experimenten (vgl. Tab. 5-18) ein Mittelwert von $\bar{m}_K = 0,113$. Die Kationenaustauschkapazitäten wurden auf den unabhängig bestimmten Wert von $CEC = 0,73 \text{ mol}_e/\text{kg}$ bezogen. Eine Anpassung von Gleichung [12] an die experimentellen Daten ergibt $K = 1,166$ und $z_{\text{eff}} = 1,64$. Der letztere Wert passt gut zu dem Mittelwert der experimentellen Werte von $z_{\text{eff}} = 1,8 \pm 0,3$ (vgl. (Tab.5-19)). Bemerkenswert ist, dass eine Anpassung auch von CEC für diese wiederum den experimentell ermittelten Wert ergibt mit $K = 1,165$ und $z_{\text{eff}} = 1,70$. Das Ergebnis der Berechnung mit Gleichung [12] und die experimentellen Daten aus Tab. 5-18 sind in Abb. 5-7 dargestellt.

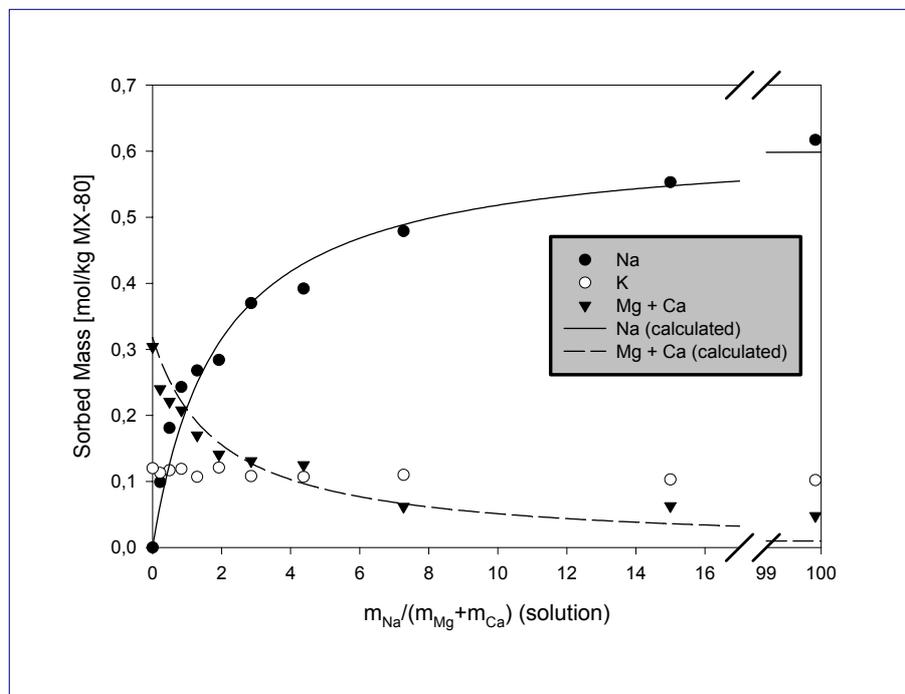


Abb. 5-7 Experimentelle Daten und Modellierung des Kationenaustauschs von MX-80-Bentonit mit den Modelllösungen 1-11 an.

Wie aus Abb. 5-7 zu ersehen stimmen die berechneten Werte sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

5.3.2 Kationenaustausch von MX-80 mit IP-Lösungen

Eine tabellarische Aufstellung aller Daten für jede Lösung befindet sich im Anhang (Tab. 0-1 - Tab. 0-16, Seiten 135 - 142). An dieser Stelle soll nur eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse erfolgen.

Innerhalb der variierten Werte für das Feststoff-Lösungs-Verhältnis (ssr) variiert die Gleichgewichtszusammensetzung am Ton nur geringfügig. Die scheinbare adsorbierte Ladungssumme sinkt mit zunehmendem ssr. Sie ist exemplarisch für die Lösungen IP9/10 und IP21/10 dargestellt (Abb. 5-8 und Abb. 5-9).

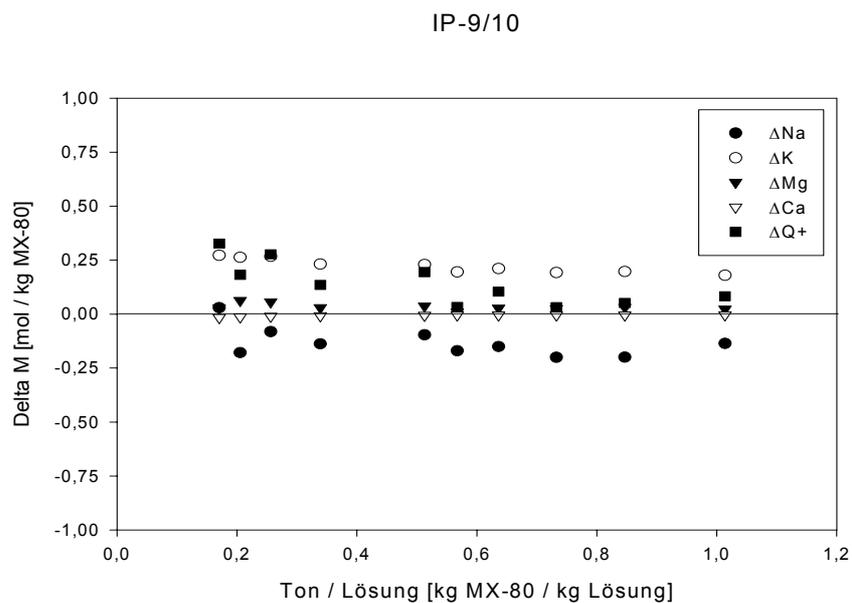


Abb. 5-8 Abgegebene bzw. aufgenommenen Kationen an MX-80 im Gleichgewicht mit der Lösung IP9/10; ein negatives Vorzeichen bedeutet, dass der Bentonit die betreffenden Kationen an die Lösung abgegeben hat.

IP-21/10

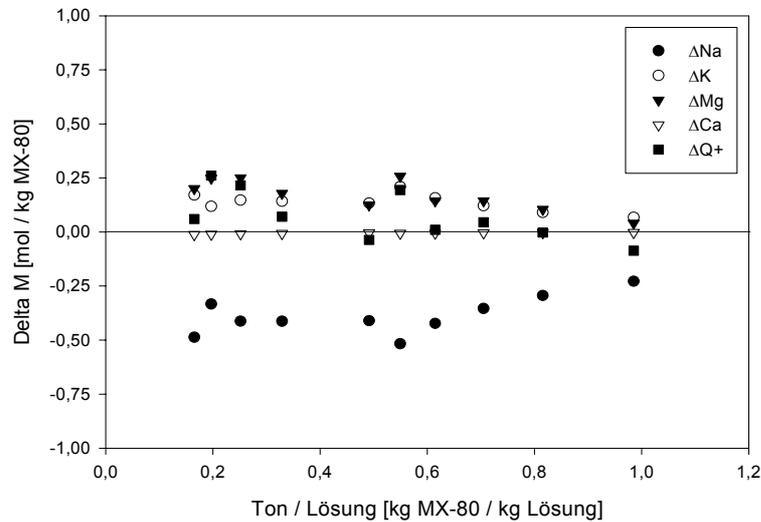


Abb. 5-9 Abgegebene bzw. aufgenommenen Kationen an MX-80 im Gleichgewicht mit der Lösung IP21/10; ein negatives Vorzeichen bedeutet, dass der Bentonit die betreffenden Kationen an die Lösung abgegeben hat.

Diskussion

Aus allen Lösungen wird Kalium in unterschiedlichen Mengen aufgenommen, während die Ca-Konzentration in der Lösung praktisch konstant bleibt. Bei fast allen Lösungen kann beobachtet werden, dass die scheinbare sorbierte Ladungssumme höher ist, als die nach Standardverfahren bestimmte CEC (ΔQ^+ ist positiv). Die Differenz zwischen beiden Werten ist zu groß, um sie auf den oben diskutierten (möglichen) Einfluss der Ionenstärke allein zurückführen zu können. Wahrscheinlich spielt auch die im vorigen Kapitel diskutierte Sorption einwertiger Chlorokomplexe des Magnesiums und des Calciums eine Rolle.

5.4 Zwischenschichtabstände

Die Rohdaten für dieses Kapitel sind im Anhang tabellarisch aufgelistet (Kapitel 0, Seiten 143 - 146).

5.4.1 Zwischenschichtabstände im Kontakt mit den Modelllösungen 1-11

Grundsätzlich wurde der Zwischenschichtabstand von Montmorilloniten in hochsalinaren Lösungen bereits untersucht. Die folgende Tab. 5-20 gibt einen Überblick.

Tab. 5-20 Zwischenschichtabstände von Montmorilloniten in hochsalinaren Lösungen, Literaturdaten

Angeg. Substrat ^{a)}	Lösung	d-Wert [Å]	Ref.
M	NaCl-Lösung 4,0 mol/kg Wasser	15,4	/NOR 54/
M (Wyoming)	NaCl-Lösung 6,0 mol/kg Wasser	15,5	/POS 64/
B (Wyoming)	NaCl-Lösung 3,0 mol/kg Wasser	15,5	/SHA 95/
M (Wyoming)	MgCl ₂ -Lösung 2,0 mol/kg Wasser	16,0	/NOR 54/

a) M = Montmorillonite, B = Bentonite

Die genannten Ergebnisse wurden mit homoionischen Tonen erzielt. Posner und Quirk /POS 64/ beobachteten eine Verringerung des Zwischenschichtabstandes mit zunehmender Na-Konzentration im Bereich $1,5 < m_{\text{Na}} < 2,0$ /POS 64/. Eine Untersuchung von Peaks höherer Ordnung legte den Schluss nahe, dass die beobachtete Änderung eine Folge der Interstratifikation von 15,5 und 18,5 Å Schichten ist. Diese Werte wurden von Shang und Thompson bestätigt /SHA 95/. Die Zwischenschichtaufweitung mit MgCl₂ wurde von Posner und Quirk bestimmt /POS 64/. Es wurde ein stufenweise verlaufender Abfall des Zwischenschichtabstandes von 19,0 auf 16,0 Å in einem Konzentrationsbereich von $1,4 < m_{\text{Mg}} < 2,0$ beobachtet. Im Vergleich stellte sich heraus, dass der Zwischenschichtabstand zunimmt, wenn die adsorbierte Konzentration von Mg anstelle von Na zunimmt.

Die Änderung des Zwischenschichtabstandes kann nur zum Teil auf die unterschiedlichen Ionenradien von Mg²⁺ (0,072 nm) und Na⁺ (0,102 nm) zurückgeführt werden /SHN 69/. In den Zwischenschichten adsorbierte Kationen sind teilweise in den hexagonalen Vertiefungen der Basalflächen der TOT-Schichtpakete „versenkt“. Es ist vernünftig anzunehmen, dass der mittlere Abstand zwischen adsorbierten Kationen und den Sauerstoffatomen in der Basalfläche eine Funktion des isomorphen Ersatzes im Kristallgitter des Tonminerals und der Ladungsdichte des sorbierten Kations ist /CAS 92/. Ferner weist die Konfiguration der Hydratwasser-Moleküle eine von Kation zu Kation unterschiedliche Geometrie auf /SPO 84/.

Der Trend von Tab. 5-20, dass mit zunehmendem Mg-Gehalt der Zwischenschichtabstand zunimmt, wird durch die eigenen Resultate bestätigt. Abb. 5-10 lässt erkennen, dass sich der Zwischenschichtabstand kontinuierlich zu höheren Werten verschiebt, je höher die Mg-Konzentration in der Lösung ist (von Lösung 1 zu Lösung 11).

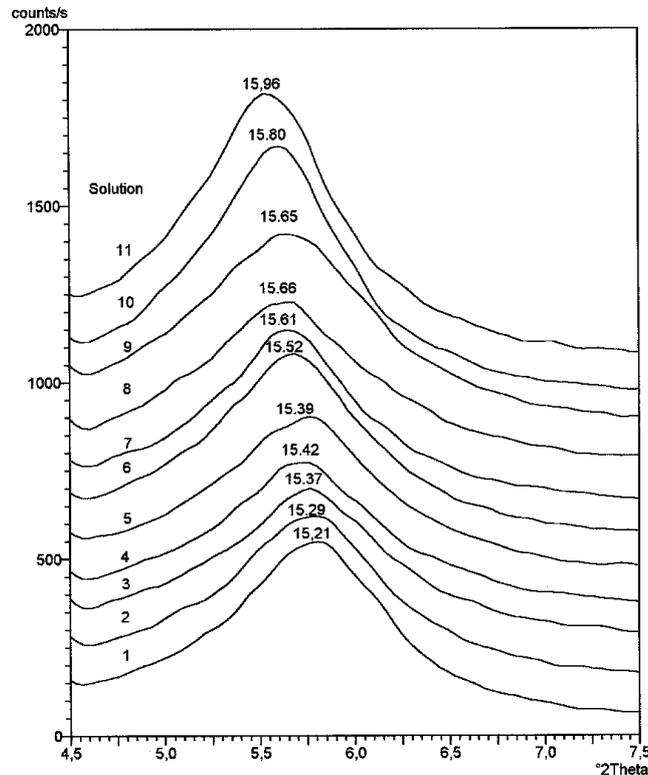


Abb. 5-10 Zwischenschichtabstände von MX-80 in den Modelllösungen 1-11

Es konnte nicht erwartet werden, dass die absoluten Werte für den Zwischenschichtabstand mit jenen aus der Literatur übereinstimmen, weil in unseren Versuchen nicht mit homoionischen Lösungen gearbeitet wurde. Tatsächlich sind die in dieser Arbeit aufgefundenen Werte den Literaturwerten zwar recht ähnlich aber durchweg etwas niedriger. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Tatsache zurückzuführen, dass in unseren Lösungen auch Kalium zugegen war, das aufgrund seines Ionenradius „besonders gut in die hexagonalen Vertiefungen „passt“.

Analoge Versuche wurden auch mit Calcigel (im Gleichgewicht mit den Modelllösungen 1 - 11) durchgeführt. Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Kompaktion auf den Zwischenschichtabstand hat, wurden ferner Proben von MX-80 vor der Messung kompaktiert.

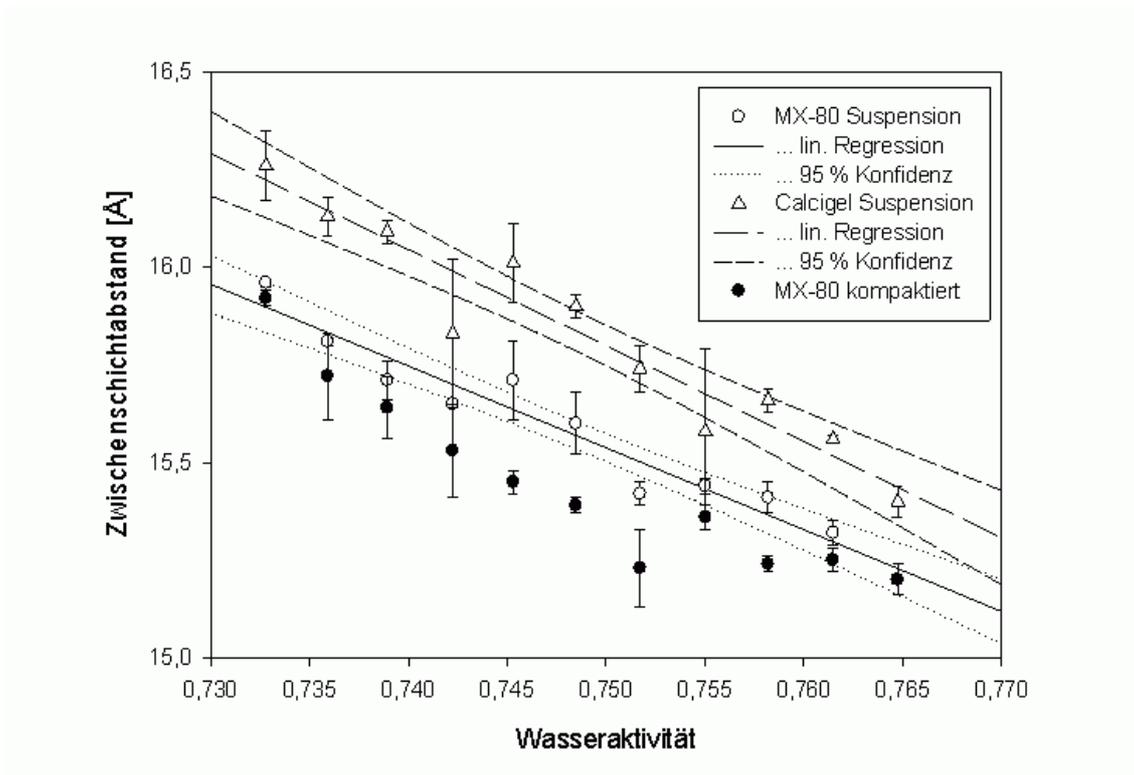


Abb. 5-11 Zwischenschichtabstände in MX-80 und Calcigel, in Suspension und kompaktiert; der Na-Gehalt der Lösungen steigt von links nach rechts von 0,0 auf 0,7 mol/kg H₂O, der Mg-Gehalt sinkt in der gleichen Richtung von 0,3 auf 0,0 mol/kg H₂O.

Die eingetragenen Fehlerbalken resultieren aus jeweils zwei Versuchen. Ein systematischer Unterschied zwischen kompaktiertem und suspendiertem Zustand kann beim MX-80 nicht festgestellt werden, da der aufgebrachte Druck bei der Kompaktion nicht ausreichte, um das Zwischenschichtwasser zu entfernen. Sowohl für Calcigel als auch für MX-80 wird beobachtet, dass der Zwischenschichtabstand mit abnehmendem Mg-Gehalt am Ton abnimmt. Indes besteht bei gleicher Lösung ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Bentoniten: Calcigel weist im Mittel einen deutlich höheren Zwischenschichtabstand als MX-80 auf.

5.4.2 Zwischenschichtabstände im Kontakt mit IP-Lösungen

Bei den untersuchten IP-Lösungen variierte nicht nur das Na/Mg-Verhältnis sondern auch der Kalium-Gehalt, während die Konzentration an Ca annähernd konstant blieb.

Wie bereits an früherer Stelle dargelegt, besitzt das Kalium gegenüber Schichtsilikaten eine besondere Reaktivität. In der folgenden Abbildung sind die Daten nicht nach dem Na/Mg-Verhältnis sondern nach dem absoluten Kalium-Gehalt in der Lösung sortiert:

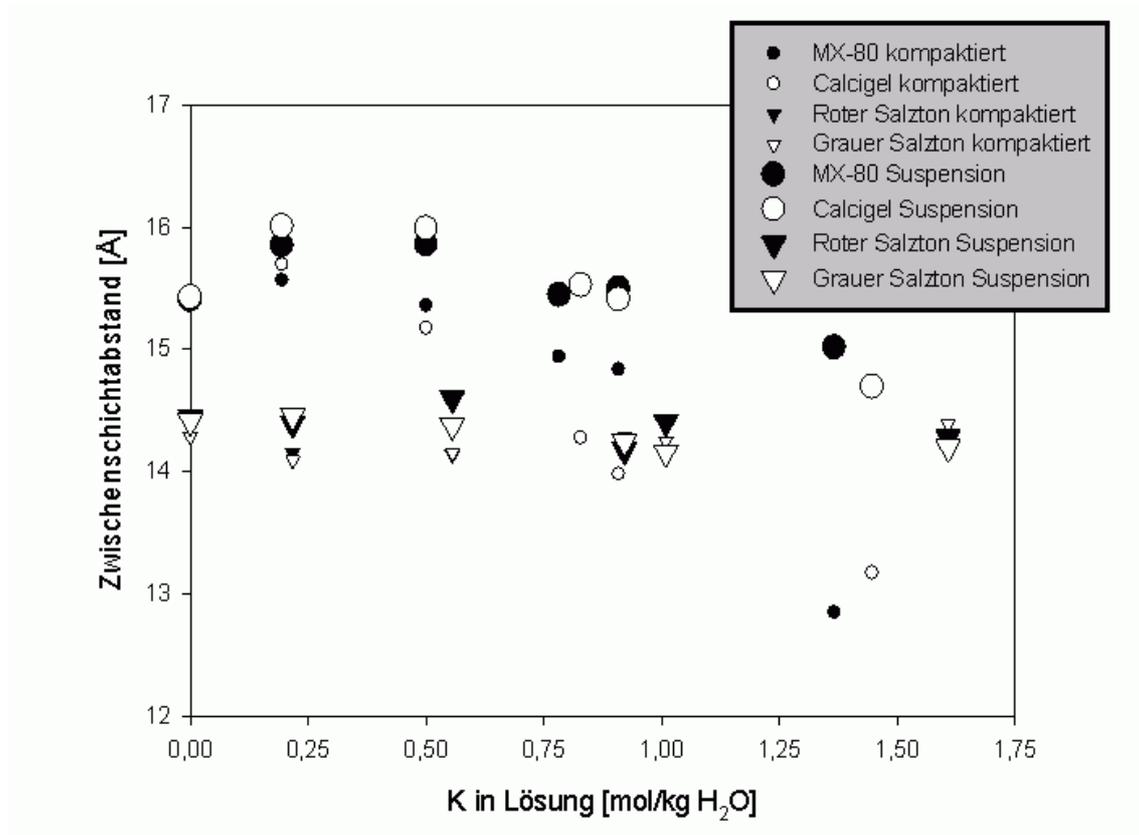


Abb. 5-12 Zwischenschichtabstand in allen untersuchten Tonen mit den IP-Lösungen

Wie man erkennt, besteht für MX-80 und Calcigel eine Beziehung zwischen dem Zwischenschichtabstand und dem Kalium-Gehalt der Lösung. Dabei ist bei der Betrachtung von Abb. 5-12 zu berücksichtigen, dass der zweite (höchste) Datenpunkt diejenige Lösung mit dem höchsten Mg-Gehalt (dem niedrigsten Na/Mg-Verhältnis) repräsentiert (IP19).

Die smektit-reichen Bentonite MX-80 und Calcigel verhalten sich gegenüber den untersuchten Salzlösungen sehr ähnlich. Allerdings fällt ins Auge, dass anders als bei den Modelllösungen 1-11 bei diesen Materialien ein mit zunehmendem Kalium-Gehalt in der Lösung zunehmender Unterschied zwischen den d-Werten in Suspension und im kompaktierten Körper auftritt. Der letzte Datenpunkt repräsentiert das Gleichgewicht mit der IP24-Lösung und deutet eine Verringerung des Zwischenschichtabstandes um

rund 2 Å an! Setzt man als gegeben voraus, dass die aufgebrachten Kompaktionsdrücke von ca. 14,3 MPa nicht ausreichen, um Hydratwasser aus den Zwischenschichten zu entfernen, kann dieser Befund nur mit der Annahme erklärt werden, dass durch den aufgebrachten Druck eine Änderung der Lage des Kaliums in der Zwischenschicht induziert wird, die bewirkt, dass das Kalium tiefer in die hexagonalen Vertiefungen in der Tetraeder-Schicht hineingedrückt wird und dadurch lokal einen „Kollaps“ der Zwischenschicht auslöst.

Abb. 5-12 ist ferner zu entnehmen, dass ein gleichartiger Effekt mit den chlorit-illithaltigen Salztönen nicht beobachtet wird. Chlorite weisen keinerlei Quellfähigkeit auf während Illite mit höheren Kaliumgehalten nur ein geringes Quellvermögen besitzen. Die effektive Austauschkapazität von Chloriten und Illiten ist kleiner als bei Smektiten. Daher ist der geringe Einfluss des Kaliumgehaltes in der Lösung auf die Zwischenschicht der Salztöne verständlich.

5.5 Wassergehalte

Labordaten für die Wassergehaltsbestimmungen an kompaktierten Probekörpern aus MX-80, Calcigel, Rotem und Grauem Salton sind im Anhang aufgeführt. Mit Trockenmasse wird die eingesetzte Masse MX-80 ohne Wasser bezeichnet (Trocknung bei 105 °C). Die Masse nach Kompaktion wurde unmittelbar nach Ausbau des Prüfkörpers aus der Kompaktionszelle gemessen.

Beim MX-80 (Tab. 0-26) kann zunächst festgestellt werden, dass der Gesamt-Wassergehalt von Lösung 1 - 11, also mit steigendem Mg/Na-Verhältnis, steigt.

Auf Grundlage der primären Labordaten in Tab. 0-26 kann der Anteil an Zwischenschichtwasser am Gesamt-Wasser berechnet werden. Dazu wird aus Porosität und Volumen des Prüfkörpers das Porenvolumen berechnet. Unter der Annahme, dass das Porenvolumen quantitativ mit Lösung ausgefüllt ist, für die jeweils Dichte und Wassergehalt bekannt sind, kann das in den Poren enthaltene Wasser berechnet werden. Aus der Differenz zwischen Gesamtwasser und Porenwasser ergibt sich dann das Zwischenschichtwasser. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-21 zusammengefasst.

Tab. 5-21 Berechnung des Zwischenschichtwassers in kompaktiertem MX-80 nach der Gewichtszunahme und der Porosität, Modelllösungen 1-11

Nr.	Dichte	Porosität	Dichte der Lösung	Wassergehalt der Lösung	Porenwasser	Gesamtwasser (Tab. 0-26)	Zwischenschichtwasser	P ^{a)}
	[kg/m ³]	[%]	[kg/m ³]	[kg/kg]	[g]	[g]	[g]	[%]
1	1980	29,8	1194	0,740	14,8	21,9	7,1 ± 0,2	32,3 ± 0,7
2	1973	30,0	1194	0,743	16,0	23,3	7,3 ± 0,2	31,2 ± 0,7
3	1978	29,8	1194	0,747	15,9	24,1	8,1 ± 0,2	33,8 ± 0,7
4	1975	29,9	1194	0,750	16,1	24,1	8,0 ± 0,2	33,2 ± 0,7
5	1978	29,8	1193	0,753	16,0	23,3	7,3 ± 0,2	31,2 ± 0,7
6	1969	30,1	1195	0,757	16,6	24,8	8,2 ± 0,3	33,2 ± 0,7
7	1973	30,0	1194	0,760	16,4	24,8	8,3 ± 0,3	33,7 ± 0,7
8	1962	30,4	1194	0,764	17,0	25,3	8,4 ± 0,3	33,1 ± 0,7
9	1964	30,3	1194	0,767	16,9	25,5	8,6 ± 0,3	33,6 ± 0,7
10	1965	30,3	1194	0,771	17,1	26,9	9,8 ± 0,3	36,4 ± 0,6
11	1958	30,5	1194	0,775	17,4	26,0	8,6 ± 0,3	33,0 ± 0,7

a) P = Prozentsatz von Zwischenschichtwasser an Gesamt-Wasser

Die Porosität wurde berechnet nach

$$V = \left(1 - \frac{\rho_w}{\rho_d}\right) \cdot 100 \quad [12]$$

mit V = Porosität in %, ρ_w = Dichte der „feuchten“ Probe nach der Kompaktion und ρ_d = Trockendichte des bei 105 °C getrockneten Materials. Porosität und die darin enthaltene Masse an Porenlösung steigen leicht mit dem Mg/Na-Verhältnis an. Der Gehalt an Zwischenschichtwasser, berechnet nach der Differenz zwischen dem Gesamtwassergehalt (bestimmt mittels Karl-Fischer-Titration) und dem Gehalt an Porenwasser scheint in derselben Richtung zu steigen, wenn man die ersten und letzten Werte in Tab. 5-21 zusammen betrachtet.

Der Anteil, den das berechnete Zwischenschichtwasser am Gesamtwasser einnimmt, ändert sich jedoch nicht signifikant, sondern streut. Die in der Tabelle angegebenen Plus-Minus-Werte wurden durch eine Variation des Gesamtwassergehalts um die experimentell realisierbare Variabilität von 1 % errechnet.

Die berechneten Werte für die absolute Masse an Zwischenschichtwasser können in Hinsicht auf die eingesetzten Werte für die Dichten des Bentonits hinterfragt werden.

Dadurch, dass die Trockendichte bei der Berechnung des freien Porenraumes im kompaktierten Prüfkörper verwendet wird, wird implizit angenommen, dass sich die Dichte des Bentonits durch den Kontakt mit der Salzlösung nicht ändert. Mit anderen Worten: Gleichung [13] geht davon aus, dass die Änderung der Gesamtdichte zwischen getrocknetem MX-80 und der kompaktierten Probe lediglich dadurch zustande kommt, dass trockenem MX-80 Porenraum hinzugefügt wird, ohne dabei die Dichte des Bentonits selbst zu ändern. Da der Bentonit durch die Aufnahme von Wasser in seine Zwischenschichten jedoch bekanntermaßen quillt und unter der plausiblen Annahme, dass die Dichte von Zwischenschichtwasser kleiner ist als jene von trockenem Bentonit /PUS 90/, /AND 58/, sollte die Gesamtdichte des MX-80 nach dem Kontakt mit der Salzlösung jedoch kleiner sein. Ein kleinerer Wert für ρ_d in Gleichung [13] produziert jedoch auch kleinere Werte für die Porosität und damit höhere Werte für den Anteil an Zwischenschichtwasser.

Eine alternative Methode, den Anteil an Zwischenschichtwasser zu berechnen, kann folgendermaßen umrissen werden.

Die Masse der „feuchten“ Probe nach der Kompaktion M_{Sa} setzt sich zusammen aus

$$M_{Sa} = M_d + M_{PS} + M_{IW} \quad [13]$$

mit M_d = Trockenmasse an Bentonit, M_{PS} = Masse an Porenlösung und M_{IW} = Masse an Zwischenschichtwasser. Diese Gleichung geht implizit davon aus, dass sich das Molgewicht des Bentonits durch den Kationenaustausch mit der Modelllösung nicht signifikant ändert. Der Massenanteil der sorbierten Kationen bezogen auf die Molmasse des Montmorillonits beträgt ungefähr 2 %. Durch den Kationenaustausch werden sorbierte Kationen durch andere aus der Lösung ersetzt. Für den gegebenen Fall, in dem ein Natrium-Smektit mit Modelllösungen mit unterschiedlichen Mg/Na-Verhältnissen reagiert und unter Berücksichtigung der sehr ähnlichen Molmasse von Na und Mg, wird offenbar, dass die Änderung des spezifischen Gewichts des Bentonits als Folge des Kationenaustausches kleiner als 1 % ist.

Die Masse an Gesamtwasser, bestimmt durch KF-Titration, ist gegeben durch

$$M_{W,tot} = M_{PW} + M_{IW} \quad [14]$$

mit M_{PW} = Masse des Porenwassers. Es wird angenommen, dass die Zusammensetzung des Porenwassers identisch mit derjenigen der eingesetzten Modelllösung ist. Von dieser ist der Wassergehalt bekannt. Darum stehen M_{PW} und M_{PS} durch den Wassergehalt a [kg Wasser / kg Lösung] miteinander in folgender Beziehung:

$$M_{\text{PW}} = aM_{\text{PS}} \quad [15]$$

Einsetzen von [15] in [14] ergibt

$$M_{\text{W,tot}} = aM_{\text{PS}} + M_{\text{IW}} \quad [16]$$

Somit erhalten wir zwei Gleichungen ([13] und [16]) mit zwei Unbekannten: M_{PS} und M_{IW} . Eine Kombination beider Gleichungen ergibt

$$M_{\text{PS}} = \frac{M_{\text{W,tot}} - M_{\text{Sa}} + M_{\text{d}}}{(a-1)} \quad [17]$$

Eine Umformung von Gleichung [13] ergibt

$$M_{\text{IW}} = M_{\text{Sa}} - M_{\text{d}} - M_{\text{PS}} \quad [18]$$

Die Ergebnisse von Gleichung [17] und [18] sind in Tab. 5-22 zusammengefasst.

Tab. 5-22 Berechnung des Zwischenschichtwassers in kompaktiertem MX-80 nach der Gewichtszunahme und der Masse Gesamtwasser mittels KF-Titration gemäß Gleichungen [17] und [18], Modelllösungen 1-11.

Nr.	Masse Porenwasser [g]	Masse Zwischenschichtwasser [g]	P[%] ^{a)}
1	14,4 ± 0,6	7,5 ± 0,8	34 ± 4
2	12,6 ± 0,7	10,7 ± 0,9	46 ± 3
3	12,1 ± 0,7	11,9 ± 0,9	50 ± 3
4	12,8 ± 0,7	11,2 ± 1,0	47 ± 4
5	15,0 ± 0,7	8,3 ± 0,9	35 ± 4
6	13,5 ± 0,8	11,4 ± 1,0	46 ± 4
7	12,3 ± 0,8	12,5 ± 1,0	50 ± 4
8	14,4 ± 0,8	10,9 ± 1,1	43 ± 4
9	13,9 ± 0,8	11,6 ± 1,1	45 ± 4
10	8,2 ± 0,9	18,6 ± 1,2	69 ± 4
11	15,1 ± 0,9	10,9 ± 1,2	42 ± 4

a) P = Prozentsatz von Zwischenschichtwasser an Gesamt-Wasser

Der berechnete Anteil an Zwischenschichtwasser ist höher als in Tab. 5-21 zusammengefasst. Diese Methode der Berechnung hängt in erster Linie von der exakten Wasserbestimmung durch die KF-Titration ab. Jeder Prüfkörper wurde für die Wassergehaltsbestimmung mehrmals beprobt. Die Variabilität der erzielten Resultate lag bei nicht weniger als ± 1%. Aus den berechneten Daten kann keine signifikante Tendenz des Zwischenschichtwassergehalts abgeleitet werden.

Diese Methode der Berechnung kann in Bezug auf die Annahme hinterfragt werden, dass die Lösung in den Poren des kompaktierten Prüfkörpers dieselbe Zusammensetzung hat, wie die freie Lösung. Die Theorie der elektrischen Doppelschichten gibt uns die Vorstellung der sorbierten Kationen als eine diffuse Wolke von Kationen in der Nähe der Tonoberfläche. Wenn der mittlere Durchmesser der Poren kleiner wird als die Dicke der Doppelschicht an den Tonoberflächen, dann stellt sich die Frage, ob weiteres Kompaktieren tatsächlich noch Porenwasser entfernt - oder adsorbiertes Wasser. Innerhalb der Schicht adsorbierten Wassers ist die Konzentration (und die Zusammensetzung) der Kationen eine andere als in der Bulk- (oder „freien“) Lösung. Für eine vertiefte theoretische Behandlung ist es notwendig, präzise zu definieren, welcher Anteil der Kationen zur Tonoberfläche gehört und damit als „adsorbiert“ betrachtet wird, und welcher Teil zur freien Lösung gehört. Legen wir zum Beispiel fest, dass das Produkt aus externer Oberfläche des Tons und der mittleren Dicke der elektrischen Doppelschicht das „Oberflächenvolumen“ des Systems ausmacht, dann machte eine weitere Kompaktion des Bentonits zu noch kleineren Porenvolumina möglicherweise keinen

Sinn mehr. Ohne diese Definition erhebt sich die Frage bis hin zu welchem Druck man den Bentonit kompaktiert, um immer mehr Wasser auszutreiben, das möglicherweise gar nicht mehr zum Porenraum gehört. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung des „Porenwassers“ vom Kompaktionsgrad wurde von Muurinen und Lehtikoinen /MUU 98/ gezeigt.

Die Anwendung der KF-Titration für die Wasserbestimmung ist weit verbreitet. Die Ursache für die sehr hohe Variabilität der Wassergehalte von ± 1 % in diesem Projekt ist ungeklärt. Es wird angenommen, dass die Suspension, aus der der Prüfkörper hergestellt wird, homogen ist. Bei der Kompression sollte die Probe an allen Punkten gleiche Porengrößenverteilung und gleiche hydraulische Leitfähigkeit aufweisen. Möglicherweise kann die schlechte Reproduzierbarkeit auf partielle Austrocknung der (sehr kleinen) Proben während des Transfers in den KF-Titrator zurückgeführt werden.

Nach den beschriebenen zwei Methoden wurden auch für die Modelllösungen des zweiten Sets Wassergehalte von kompaktierten Probekörpern berechnet. Die Ergebnisse hierfür sind in den folgenden zwei Tabellen aufgeführt.

Tab. 5-23 Berechnung des Zwischenschichtwassers in kompaktiertem MX-80 nach der Gewichtszunahme und der Porosität, Set-II-Lösungen.

Nr.	a_w ^{a)}	K in Lösung	Dichte	Porosität	Dichte der Lösung	Wassergehalt der Lösung	Porenwasser	Gesamtwasser	Zwischenschichtwasser	P
		[mol/kg]	[kg/m ³]	[%]	[kg/m ³]	[kg/kg]	[g]	[g]	[g]	[%]
NaCl/10	0,78	0,00	1,9429	31,1	1,1796	0,679	15,6	27,5	11,8 ± 0,3	43,1 ± 0,6
IP-19/10	0,53	0,20	1,9593	30,5	1,2849	0,553	14,1	27,6	13,5 ± 0,3	49 ± 0,5
IP-21/10	0,57	0,50	1,9736	30,0	1,2726	0,567	13,5	26,2	12,6 ± 0,3	48,3 ± 0,5
IP-9/15	0,77	0,78	1,9860	29,5	1,2106	0,640	13,9	25,8	11,9 ± 0,3	46,1 ± 0,5
IP-22/10	0,65	0,91	1,9906	29,4	1,2780	0,558	13,0	23,0	10 ± 0,2	43,5 ± 0,6
IP-24/15	0,73	1,37	2,0144	28,5	1,2539	0,579	12,5	21,9	9,4 ± 0,2	42,9 ± 0,6

a) Wasseraktivität

Tab. 5-24 Berechnung des Zwischenschichtwassers in kompaktiertem MX-80 nach der Gewichtszunahme und der Masse Gesamtwasser mittels KF-Titration gemäß Gleichungen [17] und [18], Set-II-Lösungen.

Lösung	Gesamt- wasser	Masse Porenwasser	Masse Zwischen- schichtwasser	P ^{a)}
	[Gew. %]	[g]	[g]	
NaCl/10	22,5	11 ± 1	17 ± 1	62 ± 4
IP-19/10	21,7	20 ± 1	8 ± 1	28 ± 3
IP-21/10	21,2	15 ± 1	11 ± 1	41 ± 3
IP-9/15	21,4	9 ± 1	17 ± 1	65 ± 4
IP-22/10	18,6	24 ± 1	-1 ± 1	-2 ± 3
IP-24/15	18,0	21 ± 1	1 ± 1	6 ± 3

a) P = Prozentsatz von Zwischenschichtwasser an Gesamtwasser

Bei den Modelllösungen des zweiten Sets ist festzustellen, dass der Gesamtwassergehalt der kompaktierten Proben mit steigender K-Konzentration in der Lösung sinkt. Es ist schwierig zu beurteilen, ob dieser Trend mit einem sinkenden Wassergehalt in der Lösung bzw. in den Poren erklärt werden kann. Hingegen ist bekannt, dass das Kalium weniger Wasser in seiner Hydrathülle trägt als Natrium oder Magnesium und damit in die Zwischenschicht einbauen kann. Berücksichtigt man die besondere Affinität des Kaliums zum Zwischenschichttraum, müsste mit steigendem K-Gehalt in der Lösung im Ton der Zwischenschichtwasseranteil am Gesamtwasser sinken. Dieser Trend wird durch die Berechnungen nach den Gleichungen [17] und [18] bestätigt (s.Tab. 5-24).

5.6 Infrarot-spektroskopische Untersuchungen

Die Energie der meisten Molekülschwingungen liegt im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Bestimmte funktionelle Gruppen haben charakteristische, wohlbekannte Schwingungsfrequenzen. Wird Licht mit einer solchen Frequenz in die untersuchte Probe gestrahlt, wird die Energie absorbiert. Je nach der chemischen Umgebung, die eine solche funktionelle Gruppe „sieht“, wird die Intensität solcher Absorptionsbanden verändert oder ihre Lage verschoben. Somit kann mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie prinzipiell Einblick in die Struktur und in die Anordnung von Wassermolekülen in der Zwischenschicht von Tonmineralen gewonnen werden.

Die Untersuchung der Struktur und der Eigenschaften von adsorbiertem Wasser an Tonen mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie ist nicht neu (siehe z.B. /SPO 83b/,

/SPO 75/, /SPO 82/, /SPO 84/, /YAN 96/, /JOH 92/). Für das aktuelle Projekt war jedoch nicht die qualitative Untersuchung der Struktur von Zwischenschichtwasser von Interesse, sondern dessen Massenverhältnis zum gesamten, in der Probe enthaltenen Wasser. Die zumindest halbquantitative Bestimmung von Zwischenschichtwasser gelang Johnston et al. /JOH 92/. So lag der Gedanke nahe, ähnliches an Proben zu versuchen, die den in der GRS hergestellten Prüfkörpern entnommen wurden.

Zu diesem Zweck wurde im Rahmen des laufenden Vorhabens ein Unterauftrag an das Institut für Anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava vergeben. Der vollständige Bericht der Bearbeiter Dr. Marián Janek, Dr. Jana Madejová und Dr. Peter Komadel liegt in der GRS Braunschweig (auf Englisch) vor. Nachfolgend wird nur die ins Deutsche übersetzte Zusammenfassung ihres Berichts wiedergegeben.

Ergebnisse

Die vorgelegte Studie beweist die gute Eignung der FTIR-Spektroskopie für die Untersuchung des Wassers in Montmorillonit-Salzlösungs-Systemen. Besonders wichtig ist die Wahl der geeigneten Technik für die Transmissions- oder die Reflektionsmessung, bzw. einer Kombination von Techniken zur Lösung des anstehenden Problems.

Für beide in dieser Studie verwendeten Methoden, d. h. die Methode der selbsttragenden Schicht (self-supporting film) und ATR, ist es nicht notwendig, der zu untersuchenden Probe vor der IR-Untersuchung weitere Substanzen zuzufügen. Dies ist speziell dann wichtig, wenn es, wie im vorliegenden Fall, darum geht, den Einfluss verschiedener Kationen auf den Wassergehalt im Ton zu untersuchen.

Selbsttragende Schicht

Mit Hilfe einer Heizzelle kann das im Ton befindliche Wasser direkt im Spektrometer verdampfen und können die entsprechenden Spektren in situ gemessen werden. Auf diese Weise wird die Re-Adsorption von Luftfeuchtigkeit minimiert, die auftreten könnte, wenn getrocknete Proben erst noch in das Spektrometer überführt werden.

Die Entfernung von Exzess-Wasser durch Aufheizen von selbsttragenden Schichten verursacht eine Verschiebung der Lage und eine Veränderung der Form der Absorpti-

onsbanden für die OH-Biegeschwingung des Wassers nahe 1630 cm^{-1} . Diese Veränderung des Absorptionsspektrums gibt die Veränderung der Umgebung der Wassermoleküle im System wieder.

ATR-FTIR Spectra

Der Hauptvorteil der ATR-Technik für die Tonmineraalforschung besteht in der Möglichkeit, die Spektren für Dispersionen, Gele oder Pasten zu messen. Im Verlauf dieser Studie erwiesen sich die mit der ATR-Technik erhaltenen Spektren an kompaktiertem Bentonit als gut reproduzierbar und somit sowohl für den direkten Vergleich als auch für eine numerische Behandlung geeignet.

Die OH-Streckschwingung von Wasser in homoionisch gesättigten Tonpasten betrug 3395 cm^{-1} für das System MX-80 - KCl und 3348 cm^{-1} für das System MX-80 - MgCl_2 . Die Verschiebung der Absorptionsbande reflektiert die unterschiedliche Polarisierung, welche die zwei verschiedenen Kationen auf die Wassermoleküle der inneren Hydratationssphäre ausüben, und damit auch die unterschiedliche Bindungsstärke von Wasserstoffbrückenbindungen, welche die Wassermoleküle der inneren Hydratationssphäre mit weiteren Wassermolekülen in der Probe eingehen. In ähnlicher Weise zeigte eine systematische Verschiebung der OH-Streckschwingung von Wasser in kompaktiertem, heteroionisch belegten MX-80 von 3390 cm^{-1} in Lösung 1 bis hinunter zu 3351 cm^{-1} für Lösung 11 die hohe Empfindlichkeit von ATR-FTIR-Spektren für den Wassergehalt an.

Numerische Auswertung

Die mathematische Auswertung der Spektren erwies sich als schwierig. Sowohl die Zuordnung der Peaks zu funktionellen Gruppen und ihrer chemischen Umgebung als auch die mathematische Anpassung der Spektren ist für die korrekte Interpretation der Daten notwendig. Die Wahl der Startparameter für die Anpassung stark überlappender Banden beeinflusst die berechneten Peakflächen und/oder die Wellenzahl der angepassten Banden signifikant.

- OH-Streckschwingung des Wassers bei 3400 cm^{-1}

Der Bereich für die OH-Streckschwingung des Wassers bei 3400 cm^{-1} erlaubt die Bestimmung des Gesamtwassergehaltes sowohl von homoionisch- als auch von hete-

roionisch belegten Tonen. Die integralen Flächen unter den Streckschwingungsbanden des Wassers korrelieren mit dem thermogravimetrisch bestimmten Gesamtwassergehalt.

Für homoionisch belegte Proben zeigen die Daten eine Zunahme der integralen Flächen aller Wasserbanden mit dem Gesamtwassergehalt des MX-80 in der Reihenfolge $K < Na < Ca < Mg$. Dies steht in Übereinstimmung mit der mittleren Hydratationszahl der entsprechenden Metallkationen. Die K-Form des MX-80 enthält 46 %, die Na-Form 68 % und die Ca-Form 82 % des Wassers, das in der Mg-Form enthalten ist.

Ein Vergleich der relativen Flächen bei heteroionisch belegten Proben zeigt an, dass der Wassergehalt mit zunehmendem Mg-Gehalt - also von Modelllösung 1-1 zu Modelllösung 1-11 - ansteigt. Die Wasserbanden im Spektrum der Probe mit Lösung 1-1 entsprechen 72 % der entsprechenden Fläche im Spektrum bei Lösung 1-11.

Es ist auch mit Hilfe der Deconvolution der Spektren nicht möglich, zwischen verschiedenen Bindungsformen des Wassers im Ton zu unterscheiden.

- OH-Biegeschwingung bei 1630 cm^{-1}

Die Deconvolution der OH-Biegeschwingung des Wassers erlaubt die Unterscheidung von Wassermolekülen mit stärkeren ($1639 - 1646\text{ cm}^{-1}$) und schwächeren ($1628 - 1624\text{ cm}^{-1}$) Wasserstoffbrückenbindungen. Der so ermittelte relative Gehalt an stark gebundenem Wasser in homoionisch belegten Proben nimmt von 0,40 für K-gesättigte Proben bis 0,62 für Mg-gesättigte Proben zu. Das heißt, dass das leicht entziehbare Wasser in K-gesättigten Proben ungefähr 60 % des Gesamtwassers ausmacht, wohingegen dieser Anteil bei Mg-gesättigten Proben nur ungefähr 38 % beträgt.

In heteroionisch belegten Proben nimmt der relative Gehalt an stark gebundenem Wasser von 0,50 für Lösung 1-1 bis 0,61 für Lösung 1-11 zu. Das heißt, dass das leicht entziehbare Wasser 50 % des Gesamtwassers im Gleichgewicht mit Lösung 1-1 ausmacht, während dieser Anteil im Gleichgewicht mit Lösung 1-11 39 % beträgt.

5.7 Quelldrücke

5.7.1 Ergebnisse der Freiburger Methode

Um einen vollständigen Überblick über vorliegende Quelldruckmessungen mit dieser Methode zu geben, werden im Abschnitt (Frühere Ergebnisse) auch Ergebnisse aus früheren Untersuchungen zu diesem Themenkomplex vorgestellt.

Frühere Ergebnisse

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen zu Quelldruckmessungen von Tonen in Salzlösungen wurden an der TU-BA Freiberg im Rahmen des BMBF-Vorhabens 02 C 0193 „Materialuntersuchungen für Mehrkomponentensysteme auf Ton/Bentonit-Basis für Dichtung und Lastabtrag, mit hohem Rückhaltevermögen, für den langzeitsicheren Verschluss von UTD und Endlagern im Salinar“ /BMBF 97/ durchgeführt. Neben den Quelldrücken gegenüber NaCl-Lösung und Q-Lösung wurden mit den gleichen Bentoniten Vergleichsmessungen mit Wasser durchgeführt. Die Versuchsdurchführung und -auswertung entspricht Kap. 4.8.1 (direkte Messung mit Quelldruckapparaten).

In Abb. 5-13 ist das Ergebnis einer Serie von Quelldruckmessungen dargestellt. Für drei gleiche Bentonitproben (Calcigel, Einbautrockendichte $1,8 \text{ g/cm}^3$) wurden bei zeitlich gleichem Verlauf der jeweiligen Fluiddrücke für Wasser, NaCl-Lösung und Q-Lösung die für jede Probe gemessenen Gesamtdrücke registriert. Die gemessenen Gesamtquelldrücke sind immer höher als die an den Proben anliegenden Fluiddrücke. Deutlich sind die Unterschiede der für Salzlösungen gemessenen Drücke gegenüber den für Wasser bestimmten Werten.

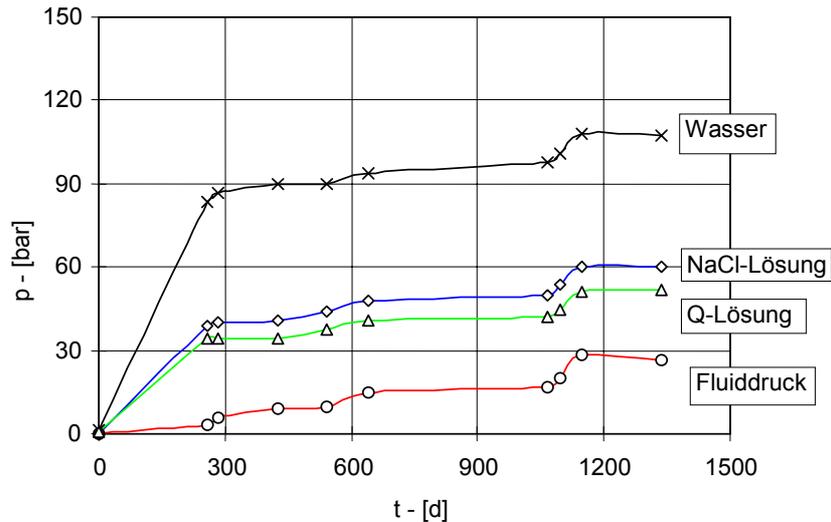


Abb. 5-13 Zeitlicher Verlauf des äußeren Fluiddruckes und der gemessenen Gesamtdrücke bei einem Quelldruckversuch (Calcigel, Einbautrockendichte 1,8 g/cm³) mit 3 unterschiedlichen Flüssigkeiten

Für die Bestimmung der Quelldruckparameter p_{q0} und m ist eine Darstellung der Ergebnisse in der Form $p_q = f(p_{FI})$ jeweils für eine Bentonitsorte, eine Bentonittrockendichte (als reduzierte Trockendichte) und eine Lösungszusammensetzung erforderlich. Einige Ergebnisse zeigen Abb. 5-14 bis Abb. 5-16. Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass in jedem Fall die Quelldrücke für Salzlösungen niedriger sind, als die entsprechenden Werte für Wasser. Zwischen totalem Quelldruck p_q und dem Flüssigkeitsdruck p_{FI} besteht ein linearer Zusammenhang. Die Ergebnisse der entsprechend der Gleichung [3] vorgenommenen linearen Regression zur Bestimmung der Parameter p_{q0} und m sind in Form der entsprechenden Gleichungen auf den Abb. 5-14 bis Abb. 5-16 angegeben. Eine Aussage über die Veränderung des Quellverhaltens eines Bentonites durch Salzlösungen erhält man durch den Vergleich der ermittelten Parameter p_{q0} und m bei Einwirkung von Wasser und der jeweiligen Salzlösung.

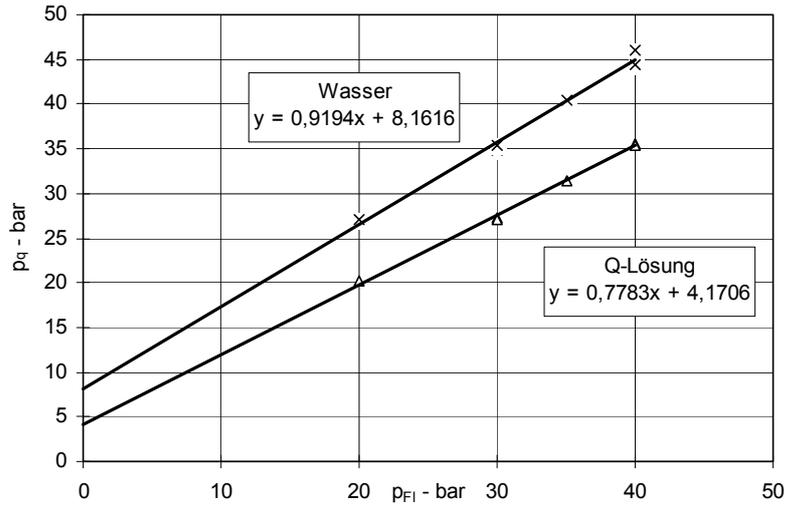


Abb. 5-14 Gesamtdruck in Abhängigkeit vom Fluiddruck (Wasser und Q-Lösung) für Calcigel mit der Einbautrockendichte $1,4 \text{ g/cm}^3$

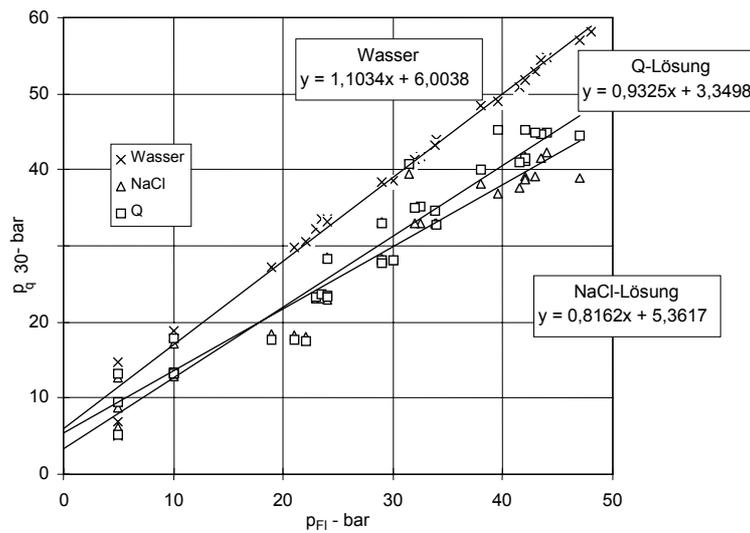


Abb. 5-15 Gesamtdruck in Abhängigkeit vom Fluiddruck (Wasser, NaCl- und Q-Lösung) für Calcigel mit der Einbautrockendichte $1,5 \text{ g/cm}^3$

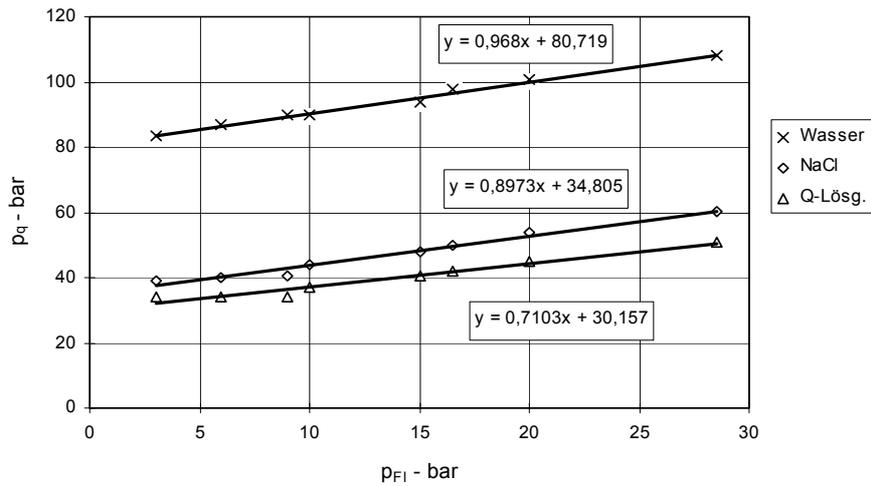


Abb. 5-16 Gesamtdruck in Abhängigkeit vom Fluiddruck (Wasser, NaCl- und Q-Lösung) für Calcigel mit der Einbautrockendichte 1,8 g/cm³

Im Vergleich mit Literaturangaben /BUC 94/ ergeben sich nach den vorliegenden Messungen bei Wassereinwirkung geringere Quelldrücke (siehe Abb. 5-17). Allerdings ist gerade im Bereich hoher Trockendichte eine zunehmende Streubreite der Werte von 10 bis 25 % /SCH 92/ charakteristisch. Ungeachtet dessen sind für eine genaue Quantifizierung der Quelldrücke weitere Messungen erforderlich.

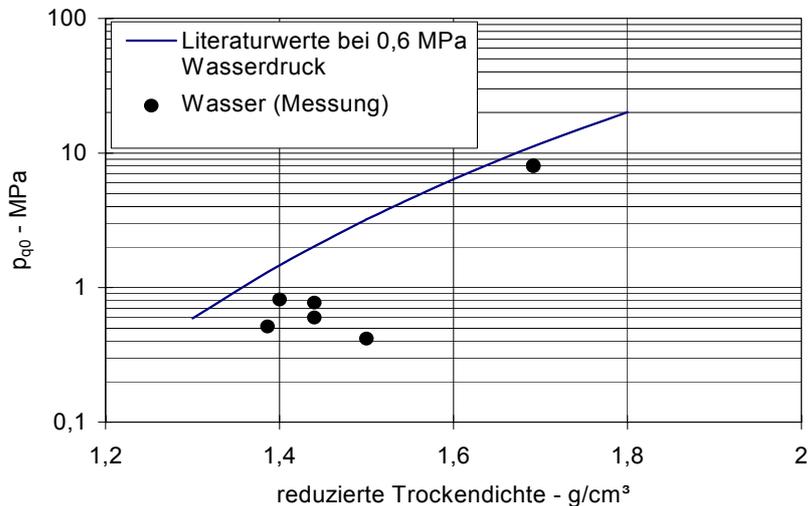


Abb. 5-17 Quelldruck von Calcigel bei Wasserzutritt in Abhängigkeit von der reduzierten Trockendichte

Einen Vergleich der für Calcigel ermittelten Quelldrücke p_{q0} (bei einem Fluidruck $\rightarrow 0$) unter der Einwirkung von Wasser, NaCl- und Q-Lösung zeigt Abb. 5-18.

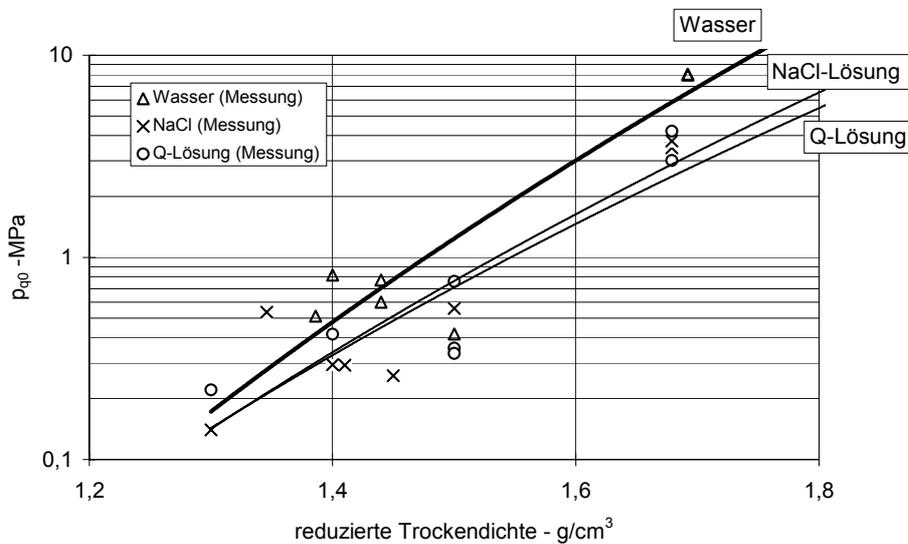


Abb. 5-18 Quelldruck von Calcigel gegenüber unterschiedlichen Zutrittslösungen in Abhängigkeit von der reduzierten Bentonittrockendichte

Aus den Ergebnissen in Abb. 5-18 lässt sich trotz der relativ großen Streubreite der Einzelwerte ableiten, dass bei gleichen Einbauparametern und mechanischen Randbedingungen (d.h. gleicher reduzierter Bentonittrockendichte) der durch Salzlösung hervorgerufene Quelldruck nur ca. 50 % des für den Zutritt von reinem Wasser ermittelten Wertes beträgt. Die Tendenz des starken Anstiegs des Quelldruckes mit Vergrößerung der reduzierten Trockendichte ist für alle drei Fälle qualitativ ähnlich. Aufgrund der großen Streubreite der Messwerte lässt sich noch keine differenzierte Aussage über Unterschiede der Quelldrücke für NaCl- und Q-Lösung treffen.

Die hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse stimmen mit den Schlussfolgerungen über die Verschlechterung des Quellverhaltens von Bentoniten bei Zutritt von Salzlösungen im Vergleich zur Einwirkung von Wasser überein, die u.a. von Madsen und Mitchel /MAD 89/ sowie Hasenpatt /HAS 88/ aus experimentellen Untersuchungen abgeleitet wurden (siehe auch die Literaturstudien von Schmidt, Sitz und Kessler /SCH 92/ und von Daeman und Ran /DAE 96/). Da die Datenbasis zu Quelldrücken von Tonen in salinaren Lösungen (im Unterschied zum System Ton - Wasser) noch gering ist, sollten die Untersuchungen hierzu fortgesetzt werden.

Fragen werfen die Unterschiede der Quelldruckwerte bei NaCl- und Q-Lösung auf. Offensichtlich wird das Quellverhalten von Bentoniten neben dem Wassereinbau in die Zwischenschichten des Montmorillonits noch durch chemische Prozesse, wie z.B. das Auskristallisieren von Salzen, bestimmt. Diese möglicherweise spontan verlaufenden Prozesse könnten auch eine Ursache der hohen Streubreite der Messwerte sein.

Ein unbefriedigendes Bild vermitteln die bisherigen Ergebnisse zum sog. Flüssigkeitsdruckübertragungsfaktor m . Eine Zusammenfassung des derzeitigen Wissensstandes zeigt Abb. 5-19.

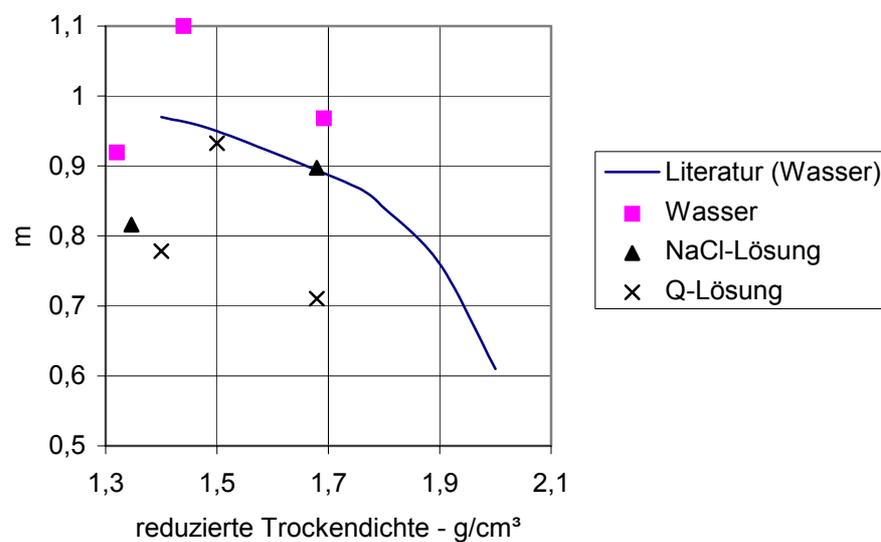


Abb. 5-19 Abhängigkeit des Flüssigkeitsdruckübertragungsfaktors m von der reduzierten Trockendichte des Bentonits

Die für Wasser ermittelten Werte für den Faktor m zeigen im Gegensatz zu den von Bucher und Müller-Vonmoos /BUC 88/ ermittelten Ergebnissen eine relativ große Streubreite. Jedoch lässt sich auch aus den eigenen Ergebnissen die Tendenz der Abnahme des Faktors m mit Zunahme der Bentonittrockendichte ableiten. Ebenso sind in jedem Einzelfall die entsprechenden Werte für saline Lösungen geringer, als die für Wasser gemessenen.

Für die Bewertung des Quellverhaltens von Ton-Salz-Systemen nach langen Zeiträumen ist die Bestimmung des Quelldruckes natürlicher Salztone gegenüber salinaren Lösungen erforderlich. Aus diesem Grund wurden aus natürlichen Salztönen

Probekörper präpariert und mit diesen nach dem gleichen Verfahren wie mit Bentonitprobekörpern der Quelldruck nach Zutritt von Salzlösungen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 5-25 zusammengefasst.

Tab. 5-25 Messergebnisse zum Quelldruck natürlicher Salztone

Material	Lösung	Messverfahren	Quelldruck p_{q0}
Grauer Salztone 1,86 g/cm ³	NaCl-Lösung	Quelldruckversuch im Oedometer	227 kPa
Roter Salztone 2,0 g/cm ³	NaCl-Lösung	Quelldruckversuch im Oedometer	25 kPa
Roter Salztone 1,8 g/cm ³	Q-Lösung	Quelldruckapparatur	350 kPa
Anhydritischer Grauer Salztone ca. 2,5 g/cm ³	Originalsole Kehmstedt ¹	Quelldehnung im Oedometer	11 MPa s. /KAM 91/

Aus den in Tab. 5-25 aufgeführten Angaben ist ersichtlich, dass natürliche Salztone gegenüber zutretenden salinaren Lösungen noch geringe Quelldrücke entwickeln können. Durch die Montmorillonit-Anteile der Muskovit-Montmorillonit-Wechselagerungen ist eine geringfügige innerkristalline Quellfähigkeit denkbar. Durch die Umwandlung von Anhydrit zu Gips sind Kristallisationsdrücke denkbar, was die in früheren Untersuchungen des IfG Leipzig /KAM 91/ ermittelten hohen Werte deuten könnte.

Neue Ergebnisse

Die Zusammensetzung der in den Quelldruckversuchen eingesetzten Lösungen ist in Tab. 3-1, Seite 9 (Modelllösungen 1-1, 1-6, 1-11) und Tab. 3-3, Seite 10 (IP9, IP19, IP21, IP24) aufgeführt.

Die Quelldruckversuche mit diesen Lösungen wurden bei unterschiedlichen Bentoniteinbautrockendichten im Bereich zwischen 1,4 bis 1,6 g/cm³ durchgeführt. Allerdings wurden bei Einbautrockendichten von 1,4 g/cm³ nur Quelldrücke um 1 bar gemessen (Versuche GRS 1, GRS 40). Deshalb wurde die untere Grenze der Einbautrockendichten auf 1,5 g/cm³ erhöht. Problematisch ist, dass bereits bei Einbautrockendichten von 1,6 g/cm³ mit sehr langen Versuchszeiten zu rechnen ist (10 - 12 Monate). Eine Zusammenstellung aller Versuchsergebnisse zeigt Tab. 5-26.

¹ 320 g/l MgCl₂, 70 g/l KCl, 25 g/l MgSO₄, 30 g/l NaCl. [8]

Tab. 5-26 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Nr.	Lösung	ρ_{tr}	ρ_{red}	M	p_{q0} (Regr.)	p_{q0} (Rest)	w_{Ausbau}
		[g/cm ³]	[g/cm ³]	[-]	[bar]	[bar]	[%]
1	NaMgCl 1-6	1,40	1,34	1,1	1	0	41,0
2	NaMgCl 1-6	1,60	1,48	1,0	15	16	37,5
3	NaMgCl 1-11	1,60	1,53	1,0	25	26	33,1
4	NaMgCl 1-1	1,40	1,31	n.b.	n.b.	1	39,1
5	NaMgCl 1-1	1,50	1,42	n.b.	3	5	31,0
6	NaMgCl 1-1	1,60	1,53	0,9	6	8	33,4
7	NaMgCl 1-1	1,55	1,47	n.b.	n.b.	6	35,4
8	NaMgCl 1-11	1,60	1,59	0,9	34	35	32,1
9	IP9	1,60	1,43	0,6	9	9	39,9
10	IP21	1,60	1,51	0,9	8	10	38,9
11	IP24	1,60	1,55	0,6	12	12	39,4
12	IP19	1,62	1,55	0,8	26	25	38,4

ρ_{tr}	Einbautrockendichte
ρ_{red}	Reduzierte Trockendichte beim Ausbau (siehe Formel 2)
M	Flüssigkeitsdruckübertragungsfaktor (siehe Formel 3)
$p_{q0, \text{Regr}}$	Quelldruck bezogen auf $p_{FI} \rightarrow 0$ (siehe Formel 3)
$p_{q0, \text{Rest}}$	Restquelldruck unter drainierten Bedingungen
w_{Ausbau}	Theoretischer Wassergehalt der ausgebauten Probe

Die nun vorliegenden Quelldruckergebnisse mit dem Bentonit MX-80 und unterschiedlichen Salzlösungen lassen sich entsprechend der Darstellung in Abb. 5-20 zusammenfassen. In diese Darstellung wurden zusätzlich die Ergebnisse früherer Quelldruckmessungen mit MX-80 gegenüber reiner NaCl-Lösung aufgenommen. Diese Versuche wurden in einem Oedometer bei konstantem Probevolumen durchgeführt.

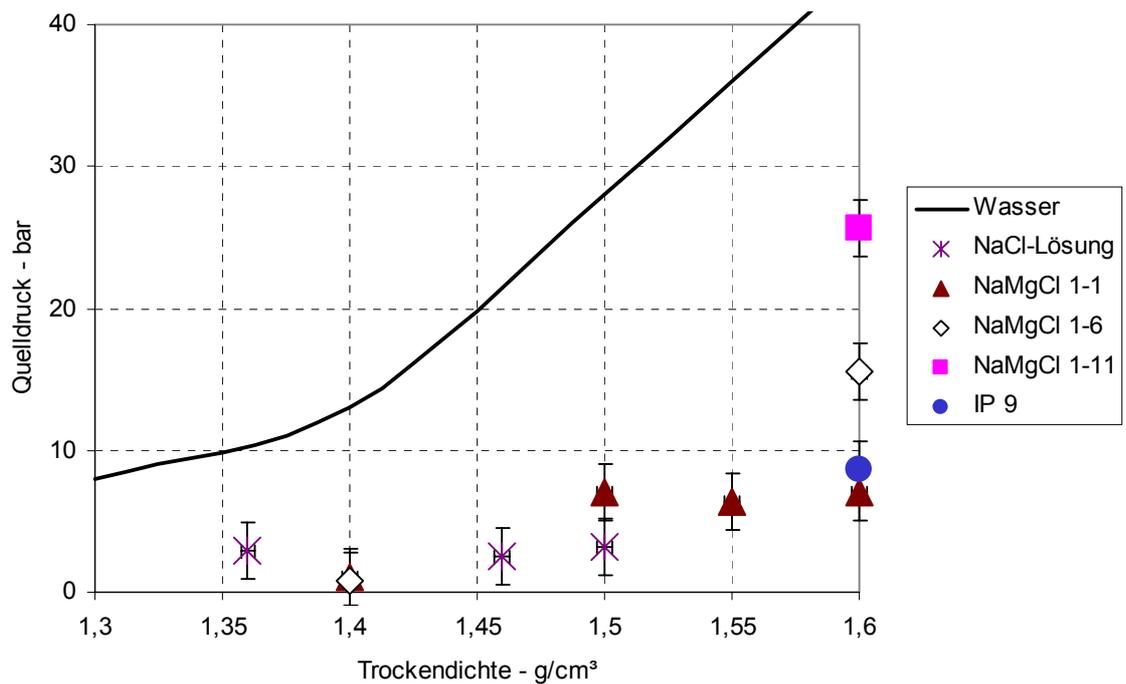


Abb. 5-20 Quelldruck von MX-80 in Abhängigkeit von der Einbautrockendichte bei unterschiedlichen Salzlösungen im Vergleich mit Wasser

Vergleicht man die in Abb. 5-20 dargestellten Ergebnisse, lassen sich folgende Interpretationen ableiten:

- Die mit Salzlösungen gemessenen Quelldrücke sind generell geringer als bei Zutritt von reinem Wasser.
- Bei Trockendichten < 1,5 g/cm³ lassen sich keine Aussagen über den Einfluss des Lösungsschemismus ableiten, da die absolute Höhe der Quelldrücke zu gering ist.
- In reinen NaCl-Lösungen ist (bei gleicher Bentonittrockendichte) der Quelldruck am geringsten. Mit Zunahme des Mg-Anteils in der Lösung erhöht sich der Quelldruck:
- ($p_{\text{NaCl-Lösung}} < p_{\text{Lösung NaMgCl 1-1}} < p_{\text{Lösung NaMgCl 1-6}} < p_{\text{Lösung NaMgCl 1-11}}$)

Die Erhöhung des Quelldruckes mit Zunahme des Mg-Gehaltes in der Lösung verdeutlicht Abb. 5-21.

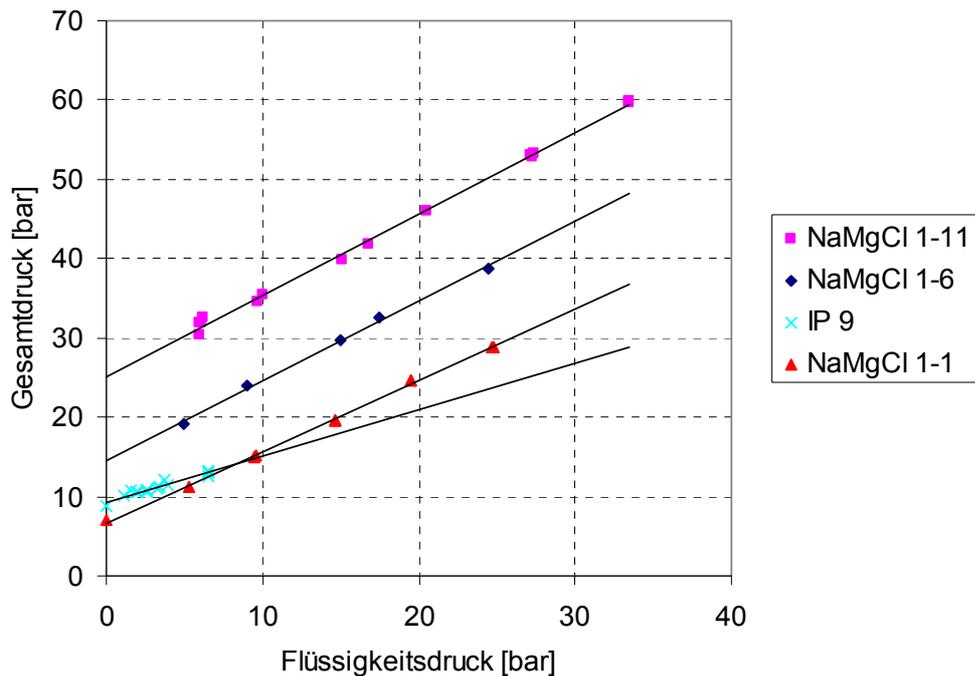


Abb. 5-21 Abhängigkeit des Gesamtdruckes vom Flüssigkeitsdruck für MX-80 gegenüber unterschiedlichen Salzlösungen bei einer Einbautrockendichte von $1,6 \text{ g/cm}^3$

In Abb. 5-21 wird deutlich gezeigt, dass mit Zunahme des Mg-Gehaltes in der Salzlösung sich der Quelldruck (hier der Quelldruckanteil am Gesamtdruck) erhöht. Allerdings liegen für die Lösung IP 9 aus technischen Gründen (Undichtigkeiten an der Messzelle) keine Messwerte im Bereich höherer Flüssigkeitsdrücke vor.

Wie im Kapitel 5.7.1 (Frühere Ergebnisse) dargestellt, hängt der gemessene Quelldruck unter Gleichgewichtsbedingungen von der reduzierten Bentonittrockendichte ab. Diese reduzierte Bentonittrockendichte wird beim Ausbau bestimmt. Theoretisch kann die Bentonitprobe in der Quelldruckapparatur nicht expandieren. In axialer Richtung können jedoch Dichtereducierungen nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Aus der beim Ausbau festgestellten Probenhöhe kann die Veränderung der Dichte des Probekörpers abgeleitet werden. Diese veränderte Trockendichte entspricht der reduzierten Trockendichte.

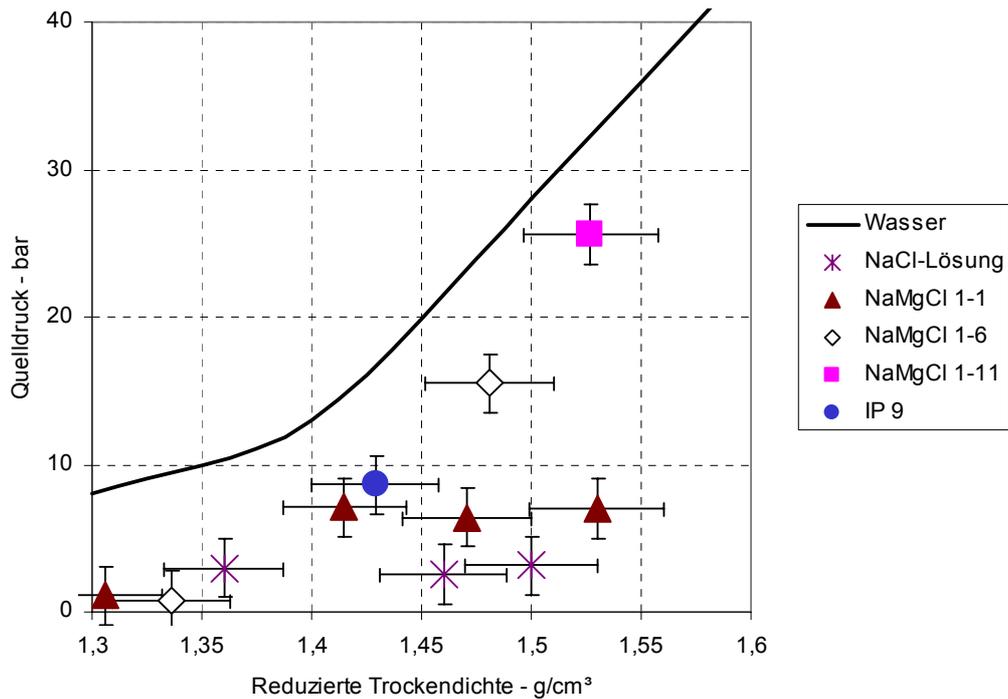


Abb. 5-22 Quelldruck von MX-80 in Abhängigkeit von der reduzierten Trockendichte bei unterschiedlichen Salzlösungen im Vergleich mit Wasser.

Die vorliegenden Ungenauigkeiten betragen:

- Quelldruck: ± 2 bar
- Flüssigkeitsdruck: $\pm 0,5$ bar
- Einbautrockendichte: $\pm 0,1$ %
- Reduzierte Trockendichte: ± 2 %

Sie lassen sich mit den derzeitigen technischen Mitteln nicht reduzieren.

In der Interpretation der Quelldruckergebnisse bestehen noch folgende Unsicherheiten:

- Intensive Wechselwirkungen mit dem Bentonit MX-80 treten bei Zutritt Mg-reicher Lösungen (hier z. B. NaMgCl-11) auf, die auch zu großen Quelldruckänderungen im Verlauf des Kontaktes mit der Lösung führen können.
- Es ist noch nicht bestätigt, ob der Abfall der Salinität in einigen Permeaten mit Kristallisationsvorgängen im Porenraum des Bentonits korrespondiert.
- Einen Abfall der Salinität (siehe Kapitel 5.7.1.1) kann man durch die semipermeable Wirkung des Bentonites gegenüber Elektrolytlösungen erklären /OECD 96/.

Danach müsste der Transport des Lösungsmittels (Wasser) schneller als der Transport der gelösten Stoffe erfolgen. Allerdings wird durch den Bentonit Wasser aufgenommen. Der Kationenaustausch dürfte unter der Bedingung des Ladungsgleichgewichtes erfolgen. Der Gesamtprozess wird durch mögliches Auskristallisieren von Salzen (sowohl infolge Übersättigung, als auch durch Neubildungen) beeinflusst. Eine endgültige Erklärung ist nur im Ergebnis einer Bilanzierung der salinaren Komponenten in den Lösungen und im Feststoff möglich.

5.7.1.1 Begleitende Untersuchungen

Während der Quelldruckversuche wurden die durchgelaufenen Salzlösungen analysiert. Ferner wurden die ausgebauten Quelldruckkörper hinsichtlich ihres Zwischenschichtabstandes und ihres Wassergehaltes untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in diesem Kapitel beschrieben.

Zusammensetzung der Quelldruckperkolate

Für einige Versuche ergab die Analyse der perkolierten Lösungen, dass sich noch kein chemisches Gleichgewicht zwischen zulaufender Lösung und MX-80 eingestellt hat. Dies zeigt sich dadurch, dass die Analysendaten für die einzelnen Lösungskonstituenten Na, K, Mg, Ca, Cl und SO₄ am Ende der Versuche nicht auf ihre ursprünglichen Werte zurückgegangen waren. Hier sind im Besonderen zu nennen: Modelllösung 1-1 (Einbaudichte 1,4 und 1,5) und Modelllösung 1-11 (Einbaudichte 1,6).

Exemplarisch für eine Gleichgewichtseinstellung zwischen durchströmtem Prüfkörper und Lösung wird hier auf den Versuch mit Modelllösung 1-11 (Einbaudichte 1,6) eingegangen. Aus dem gemessenen Konzentrationsverlauf können mehrere Prozesse abgelesen werden. Es ist erkennbar, dass die Natrium- und Kaliumkonzentrationen zunächst abfallen, um dann wieder auf das ursprüngliche Niveau anzusteigen. Dem steht ein Anstieg des Magnesiums und des Calciums (auf sehr niedrigem Niveau) gegenüber. Betrachtet man die Konzentrationsunterschiede, die Na und Mg durchmachen, wird jedoch deutlich, dass dies nicht alleine mit einem Einbau von Natrium und Kalium und einem entsprechenden Rücktausch von Magnesium am MX-80 erklärt werden kann. Wie auch an den intermediär stark abfallenden Werten für die Normalität der Perkolate abzulesen ist, wird vielmehr in der Anfangsphase des Versuches Salz aus der Lösung durch die kompaktierte Bentonitprobe zurückgehalten.

Der zwischenzeitliche Anstieg der sehr niedrigen Sulfat-Konzentration geht möglicherweise auf Oxidation des im MX-80 vorhandenen Pyrits oder auf Auswaschung geringer Salzbeimengungen zurück.

Um diesen Befund abzusichern, wurde ein zweiter, gleicher Versuch durchgeführt. Die vorliegenden Daten zeigen, dass im zweiten Versuch der Salinitätsabfall viel geringer ausfällt (von 5,9 auf 5,4 mol_o/kg Wasser). Ferner zeigt sich, dass sich die Calciumkonzentration zu Beginn verfünffacht, während sie im ersten Versuch nur auf etwas mehr als das Doppelte anwuchs.

Der beobachtete Abfall der Salinität lässt sich mit den mit abnehmenden Porenweiten zunehmenden semipermeablen Eigenschaften von Tonen erklären. Die Fähigkeit von Tonen, ab einem bestimmten Kompaktionsgrad wie Salzfilter zu wirken, wurde schon vielfach beschrieben (/DIM 96/, /CHI 73/, /KHA 73/, /KHA 76/, /DEM 88/, /BEN 84/). Eine theoretische Behandlung findet sich in /HAN 73/. Für den hier interessierenden Zusammenhang ist die Erkenntnis wichtig, dass die semipermeable Wirkung von Bentoniten von den zu trennenden Kationen, dem Kompaktionsgrad des Tones und der angelegten Fließgeschwindigkeit abhängt. Leider wurde in den vorliegenden Literaturstellen zwar durchweg die Trennwirkung beschrieben, jedoch mit keinem Wort auf die Filterkapazität des untersuchten Materials eingegangen: wie aus Abb. 5-23 ganz klar zu erkennen ist (und aufgrund des Massenerhaltungsgesetzes auch nicht anders zu erwarten war) steigt der Salzgehalt des Perkolats irgendwann wieder auf seinen Ursprungswert an. Es ist plausibel, anzunehmen, dass die zurückgehaltenen Salze im Porenraum des Bentonits ausfallen und dabei Wegsamkeiten für die nachströmende, frische Lösung versperren. Folglich sollte sich die hydraulische Leitfähigkeit solcher durchströmten Körper im Laufe des Experiments verringern. Nichtsdestotrotz kann die Ausfällung von Salzen im Porenraum des Bentonits nicht endlos weitergehen. Sobald der Porenraum ein kritisches Minimum erreicht hat (die Filterkapazität des Bentonits erreicht ist), wird der bis zu diesem Punkt angestiegene Fluiddruck ausreichen, um neue Wegsamkeiten im kompaktierten Bentonit aufzubrechen. So zeigen die aufgezeichneten Daten aus Freiberg für den ersten Versuch mit Modelllösung 1-11, dass der Fluiddruck bei den Perkolaten mit der niedrigsten Salinität ein Maximum durchläuft. Die dem Gefüge des kompaktierten Bentonits hierdurch aufgezwungene Änderung heilt anscheinend nicht mehr aus, da der Fluiddruck weiter abfällt.

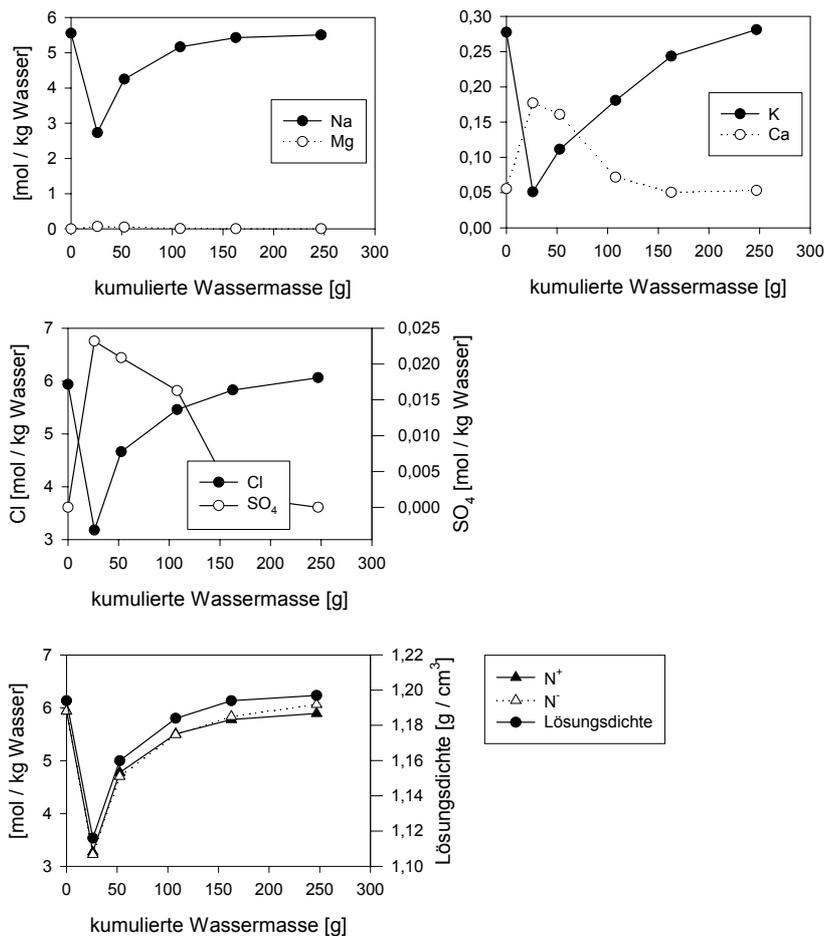


Abb. 5-23 Konzentrationen von Na, K, Mg, Ca, Cl und SO₄ sowie Dichten und Normalitäten in den Perkolaten während des Quelldruckversuches mit der Modelllösung 1-1 (erstes Set), Einbaudichte 1,6 (Freiberger Versuchsnummer: GRS-5)

Der beschriebene intermediäre Abfall in der Salinität der Perkolate wird in einigen, aber nicht allen Fällen beobachtet. In einer Probe, Lösung 6, Einbaudichte 1,6, vollzieht sich ein genau umgekehrter Trend wie in den anderen Versuchen. Die Salinität des Perkolats steigt intermediär an, während sie mit der gleichen Lösung bei Einbaudichte 1,4 den auch mit den anderen Systemen beobachteten Salinitätsabfall aufweist. Eine Interpretation dieses Befunds ist zur Zeit nicht möglich. Ein Anstieg der Kationensumme in Lösung als Resultat der Interaktion mit Ton kann im Prinzip drei Ursachen haben:

1. Der trockene Ton nimmt Wasser aus der Lösung auf;

2. es werden kristalline Salze ausgewaschen;
3. es kommt zu einem isomolaren Austausch am Ton, der zum Ergebnis hat, dass beispielsweise ein Mol Magnesium gegen ein Mol Natrium ausgetauscht wird, wodurch sich die Kationenladung (theoretisch) um 100 % erhöht.

Genauere Untersuchungen in neuen Quelldruckapparaturen werden die Messung der Änderungen der hydraulischen Leitfähigkeit des durchströmten Bentonits während der Quelldruckmessung möglich machen, so dass fundiertere Aussagen über die Vorgänge innerhalb der Quelldruckzelle möglich sind.

Insgesamt sind die völlig unterschiedlichen Konzentrationsverläufe bei teilweise sehr ähnlichen Versuchsbedingungen jedoch unbefriedigend: dieses Vorhaben ging von der Zusammensetzung der sorbierten Kationen am Ton, die sich als Folge eines Kationenaustausches einstellt, als einem der Leitparameter bei der Modellierung des Quelldruckes aus. Die sehr unterschiedlichen Kurvenverläufe erregen jedoch zumindest das Misstrauen, dass bestimmte Prozesse im Inneren der Prüfkörper ablaufen, die durch Randbedingungen der Versuche gegeben sind, die nur ungenügend konstant gehalten wurden.

Zwischenschichtabstand und Wassergehalt der Quelldruckkörper

Den aus Freiberg gelieferten Quelldruckkörpern wurden aus ihrer Mitte Teilproben entnommen und röntgendiffraktometrisch vermessen. Zum Vergleich sind in der folgenden Tab. 5-27 nochmals die entsprechenden Werte für die in der GRS hergestellten Prüfkörper aufgeführt.

Tab. 5-27 Zwischenschichtabstände in den aus Freiberg gelieferten Quelldruckkörpern im Vergleich zu den entsprechenden Werten von Prüfkörpern aus der GRS

Labornummer	Probe ^{a)}	Lösung	ρ_{red} ^{b)}	Freiberg		Braunschweig	
				d-Wert	Stdabw.	d-Wert	Stdabw.
20005	GRS 4	1	1,31	15,21	0,02	15,18	0,00
20169	GRS 6 ^{d)}	1	1,42	15,18	0,02	15,18	0,00
20695	GRS 7	1	1,47	15,23	0,17	15,18	0,00
18312	GRS 1	6	1,34	15,63	0,03	15,37	-
18389	GRS 2	6	1,48	15,68	0,01	15,37	-
20696	GRS 3	11	1,53	15,74	0,05	15,94	0,00
21284	GRS 9	IP9	1,43	14,83	0,04	14,94 ^{c)}	0,01

a) Probenbezeichner in Freiberg

b) reduzierte Trockendichte

c) gemessen mit IP9/15-Lösung

d) Versuch musste vorzeitig abgebrochen werden, da Druckzelle undicht wurde

Für die Lösungen 1-1 und IP9 bzw. IP9/15 können im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmende Werte festgestellt werden. Für die beiden Versuche GRS 6 und 7 (Modelllösung 1-1, reduzierte Trockendichte 1,42 und 1,47) wurde indes nach Betrachtung der Perkolatzusammensetzungen kein Gleichgewicht festgestellt. Für die Modelllösungen 1-6 und 1-11 kann keine Übereinstimmung der Daten festgestellt werden. Im Falle von Lösung 1-11 stimmt dies mit dem Befund für die Lösungsdaten überein (kein Gleichgewicht). Hingegen zeigen die Lösungsdaten für Lösung 1-6 (hier besonders für die höhere Einbaudichte von 1,6) eigentlich ein Gleichgewicht an. Diese Diskrepanzen sind zunächst nicht erklärbar. Es wird jedoch deutlich, dass ein Kriterium allein für die Bestimmung des Gleichgewichtszustandes (Perkolatkonzentration, Zwischenschichtabstand, Quelldruck) unzureichend ist. In zukünftigen Versuchen wird es für eine bessere Vergleichbarkeit der Versuche untereinander darauf ankommen, dass die Perkolatmasse bei jeder Analyse genau bestimmt wird.

5.7.1.2 Modellierung der Freiburger Ergebnisse

Für die Modellierung der Quelldruckversuche mit Modelllösungen des ersten Sets wurde folgende Gleichung aufgestellt:

$$\ln p = A \frac{\bar{m}_{\text{Na}}}{\bar{m}_{\text{K}}} + B \frac{\bar{m}_{\text{Na}}}{\bar{m}_{\text{EA}}} + C \frac{\bar{m}_{\text{K}}}{\bar{m}_{\text{EA}}} + D \rho_{\text{red}} + E w \quad [19]$$

mit

$$\bar{m}_{\text{EA}} = \bar{m}_{\text{Mg}} + \bar{m}_{\text{Ca}} \quad [20]$$

\bar{m}_i ist die Oberflächenkonzentration der Spezies i an MX-80, gemessen in Batchversuchen zum Kationenaustausch [mol i / kg MX-80], ρ_{red} ist die reduzierte Trockendichte und w ist der Wassergehalt der Probekörper beim Ausbau.

Grundsätzlich ist bei der Aufstellung einer geeigneten Gleichung zu überlegen, welche Versuchsparameter als konstant anzusehen, und daher nicht explizit als Variablen im Modell zu verankern sind. Obige Gleichung stellt also eine Vereinfachung der komplexen Vielfalt von Einflussfaktoren dar, die bei jedem Versuch auf die Quelldruckmessung einwirken. Je nachdem, welche Versuchsdaten zur Verfügung stehen, könnte die obige Gleichung auch völlig anders aussehen. Statt des Wassergehaltes könnte auch die Masse eingepresster Lösung eingesetzt werden, und statt der in Batch-Versuchen ermittelten Zusammensetzung der sorbierten Kationen die entsprechende Zusammensetzung der Lösung. Es wird vermutet, dass die Qualität der Anpassung in vorliegendem Fall nicht anders wäre.

Eine Anpassung an die Versuche mit den Modelllösungen des ersten Sets ist trivial, da für die Optimierung von fünf Parametern fünf Datensätze zur Verfügung stehen. Die Datenpunkte werden daher genau getroffen, die Unsicherheiten in den optimierten Parametern sind jedoch unendlich. Ihre Werte sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab. 5-28 Optimierte Parameter für die Modellierung des Quelldrucks von MX-80 mit den Modelllösungen 1-11

Parameter	Optimierter Wert
A	1,4179
B	0,6304
C	-10,3398
D	4,8851
E	0,0041

Immerhin ist bemerkenswert, dass die Vorzeichen aller angepassten Modellparameter außer B vernünftig sind. Diese spiegeln die beobachteten Trends wider, dass der Quelldruck mit steigendem Verhältnis von Na zu K (A) und mit zunehmendem Verhältnis von K zu (Mg+Ca) (C) abnimmt. Zunehmende reduzierte Trockendichte und zunehmender Wassergehalt führen nach den Modellparametern ebenfalls zu einem erhöhten Quelldruck. B müsste hingegen eigentlich negatives Vorzeichen haben.

Um einen solchen Parametersatz abzusichern, wäre es notwendig, mit Hilfe einer statistischen Versuchsplanung zu ermitteln, für welche Randbedingungen Versuche durchzuführen wären. Es müssten erheblich mehr Datensätze als anzupassende Parameter zur Verfügung stehen. Eine vertiefte statistische Analyse der angepassten Parameter bzw. der Modellgleichung (Parameter-Korrelationsmatrix, Standardabweichungen, t-Werte) ließe darüber hinaus Schlüsse auf die Signifikanz einzelner Parameter zu.

5.7.2 Ergebnisse der GRS-Methode

In Tab. 5-29 sind die Ergebnisse der Quelldruckversuche zusammengefasst, die mit der neu entwickelten GRS-Methode erzielt wurden. Mit der IP19-Lösung ergibt sich im Mittel ein Quelldruck $8 \pm 1,4$ bar, mit IP9-Lösung ergibt sich $7 \pm 0,6$ bar (Werte jeweils für eine Einbautrockendichte von 1,60). Dies heißt, dass unter den gewählten Bedingungen der Lösungsschemismus einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf den Quelldruck hatte. Es ließ sich auch kein Zusammenhang zwischen der Gesamtmasse zugelaufener Lösung und dem Quelldruck feststellen.

Eine Analyse der Chloridgehalte in den Prüfkörpern ergab, dass in den Versuchen 11, 16, 17 und 18 relativ konstant ca. 50 g Chlorid / kg Prüfkörper enthalten waren. In allen diesen Versuchen war der Chloridgehalt an der Auslaufseite höher als in an der Zulaufseite. Dieser Befund ist zumindest überraschend, da im Falle einer ungleichen Chloridverteilung im Probekörper eher ein umgekehrter Trend erwartet wurde.

Tab. 5-29 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Quelldruckversuchen nach der GRS-Methode

Nr.	Lösung	ρ_{tr} [g/cm ³] ¹⁾	p_q [bar] ²⁾	d-Wert		w-%	
Qv5	IP9	1,60	7,20	15,32	± 0,09	-	-
Qv7	IP9	1,60	8,30	15,19	± 0,09	23,32	± 1,07
Qv9	IP9	1,60	7,05	15,23	± 0,07	20,21	± 1,10
Qv23	IP9	1,60	7,54	15,28	± 0,02	19,30	± 0,20
Qv24	IP9	1,60	6,44	15,13	± 0,02	20,40	± 1,05
Qv25	IP9	1,60	7,40	14,84	± 0,06	19,40	± 0,29
Qv26	IP9	1,60	8,36	15,09	± 0,05	19,70	± 0,30
Qv28	IP9	1,70	16,26	15,12	± 0,04	19,20	± 0,20
Qv29	IP9	1,70	13,19	15,10	± 0,06	18,60	± 0,17
Qv10	IP19	1,60	9,07	15,75	± 0,02	24,50	± 0,86
Qv11	IP19	1,60	9,76	15,76	± 0,08	24,55	± 1,03
Qv16	IP19	1,60	7,26	15,75	± 0,04	23,97	± 1,16
Qv17	IP19	1,60	9,87	15,69	± 0,06	24,53	± 1,22
Qv18	IP19	1,60	7,61	15,65	± 0,12	24,19	± 0,91
Qv19	IP19	1,60	6,78	15,78	± 0,03	25,23	± 0,31
Qv20	IP19	1,60	8,83	15,84	± 0,01	24,41	± 0,36
Qv21	IP19	1,60	5,78	14,84	± 0,02	23,60	± 0,17
Qv22	IP19	1,60	7,12	15,82	± 0,02	22,80	± 0,46

1) Trockendichte zu Beginn des Versuches

2) Quelldruck

Die im Verlaufe einer Methodenentwicklung unvermeidlich häufige Änderung bestimmter Versuchsparameter sowie anfängliche Fehler in der Versuchsdurchführung lassen es nicht zu, Massenbilanzen im Bezug auf die Reaktion zwischen Prüfkörper und Lösung zu erstellen. Die Analysenergebnisse der Perkolate (für die hier keine Rohdaten angegeben werden) deuten jedoch an, dass die chemische Reaktion zwischen Bentonit und Lösung bei Beendigung des Versuches nicht abgeschlossen war. Im Falle der IP19-Lösung nahm der Bentonit Kalium und Magnesium aus der Lösung auf und gab Natrium und Calcium (letzteres in geringen Mengen) ab. Ähnlich wie bei Quelldruckversuchen nach der Freiburger Methode beobachtet, kam es auch in diesen Versuchen zu einem signifikanten Abfall der Gesamtsalinität.

Die IP19-Lösung enthält mehr Magnesium als die IP9-Lösung. Dies spiegelt sich in den Wassergehalten der ausgebauten Prüfkörper wider, die mit der IP9-Lösung bei einem Mittelwert von 20 ± 2 Gew-%, mit IP19-Lösung bei 24 ± 1 Gew-% lag. Auch die gemessenen Zwischenschichtabstände sind im Falle der IP19-Lösung signifikant höher als mit IP9-Lösung. Allerdings spiegeln sich diese Trends, wie bereits oben erwähnt, nicht in den gemessenen Quelldrücken wider.

Erwähnenswert ist noch, dass die Proben ab spätestens ca. 100 g eingepresster Lösung und einem Fluidruck von maximal 100 bar keine Lösung mehr durchließen. Die dadurch eingepresste Gesamtmasse an Lösung (oder der „Umsatzgrad“ zwischen Lösung und Bentonit) war also niedriger als bei den Versuchen in Freiberg, wo mit niedrigeren Fluidrücken gearbeitet wurde. Dennoch waren die erreichten Quelldrücke vergleichbar. Wir vermuten, dass sich die größten durch Kationenaustausch und Wassereinbau in die Zwischenschichten induzierten Änderungen in der Quellfähigkeit des Bentonits bereits mit den ersten Inkrementen an eingepresster Lösung einstellen, und dass spätere, durch fortgesetztes Einpressen von Lösung hervorgerufene Änderungen des Quelldrucks demgegenüber geringer ausfallen bzw. durch die gleichzeitig stattfindenden Änderungen anderer Eigenschaften des Probekörpers im Rahmen der Messgenauigkeit „verschwinden“.

Es ist zurzeit nicht möglich schlüssig zu erklären, warum die Freiburger Proben bei sehr viel niedrigeren Fluidrücken mehr Lösung durchließen als die Proben in der GRS. Die hohe hydraulische Leitfähigkeit am Anfang des Versuches deuten wir in der Weise, dass durch den sehr viel rascheren Fluidruckanstieg als in Freiberg der Porenraum des kompaktierten Bentonits schneller geflutet wird als sich dieser durch die darauf folgende Quellung verringern kann. Ein „Hindurchschießen“ von Lösung, wie wir es in einigen Versuchen beobachten konnten, interpretieren wir so, dass dort der Poreninnendruck schnell über einen Wert anstieg, der notwendig war, um der durch eine Quellung des Materials hervorgerufenen Verschließung von Wegsamkeiten entgegenzuwirken. Durch welche Bedingungen bei einigen Versuchen ein solches Hindurchschießen auftreten konnte, bei anderen jedoch nicht, ist mit Abschluss dieser Arbeit nicht vollständig geklärt und bedarf einer systematischen Untersuchung.

Die in der GRS angelegten Bedingungen hinsichtlich maximalem Fluidruck und Anstieg des Fluidrucks zu Beginn des Versuches sind im Vergleich mit den real zu erwartenden Gegebenheiten jedoch plausibel. Ein frühzeitiges Verschließen von Wegsamkeiten, wie in der Mehrzahl der Versuche beobachtet, hat sogar positive Auswirkungen auf die Beurteilung der Eignung eines Verschlussbauwerks aus Bentonit.

6 Einflussgrößen des Messwertes „Quelldruck“ und Übertragbarkeit auf In-situ-Bedingungen

Mangelnde Reproduzierbarkeit und anfänglich unerklärliche Phänomene haben im Verlauf dieses Projektes Bemühungen angestoßen, die Literatur nach praktischen Hinweisen für die Durchführung von Quelldruckmessungen zu durchsuchen. In diesem Kapitel soll eine kurze Zusammenfassung der dazu aufgefundenen Literatur gegeben werden.

Fasst man die aus sehr unterschiedlichen Fachrichtungen stammende Literatur sowie eigene Erfahrungen zusammen so ergibt sich, dass folgende Versuchsparameter oder Materialeigenschaften Einfluss auf den Quelldruck nehmen:

- 1) Durchführung der Kompaktion: Maximal-Druck, Dauer der Druckbelastung, Steigerungsrate des Druckes bei der Kompaktion, Anzahl von Auflast- und Entlastungszyklen, Dauer von Ausheilungsphasen. Eine Quelle aus ingenieurtechnischer Sicht zum Weiterlesen zu diesem Komplex ist /DAY 94/.
- 2) Eigenschaften des Bentonits: Zusammensetzung der sorbierten Kationen (eigene Ergebnisse), Größe der Pellets /DAY 94/, Anfangswassergehalt, Anfangstroekendichte.
- 3) Durchführung des Versuches: Fließgeschwindigkeit, maximaler Fluiddruck, unterbrochener oder kontinuierlicher Fluidfluss, Zusammensetzung der Lösung (wirkt zurück auf die Zusammensetzung der sorbierten Kationen), Feststoff-Lösungsverhältnis (d.h. Verhältnis von eingesetzter Trockenmasse Bentonit und durchgepumpter Lösung - eigene Ergebnisse).

Es gibt bisher keine Studie, die für alle der oben genannten Versuchsparameter deren quantitativen Einfluss auf den makroskopisch messbaren Quelldruck untersucht hat.

Die Vielfalt von möglichen Einflussfaktoren steht in Kontrast zu der sehr knappen Form, in der die Durchführung von Quelldruckmessungen in der Literatur häufig beschrieben wird. Die Schwierigkeit, selbst im Labormaßstab reproduzierbare Verhältnisse einzustellen, wirft auch die Frage auf, in welchem Umfang In-situ-Messungen durch Inhomogenitäten beeinflusst werden, die bei der Realisierung von Abschlussbauwerken nicht vermeidbar sind.

Um dies zu verstehen, verdeutliche man sich zunächst die Durchführung eines Quelldruckversuches im Labormaßstab:

Eine repräsentativ entnommene Probe Bentonit wird in eine zylindrische Druckzelle eingebracht, deren Volumen genau bekannt ist. Die Kompaktion der Probe erfolgt so, dass nach Möglichkeit ein homogener Probekörper entsteht, der das Innenvolumen der Druckzelle quantitativ ausfüllt. Bei gleichbleibenden Temperaturen wird danach eine Lösung bekannter und konstanter Zusammensetzung eingespeist. Je nach Methode erfolgt dies von einer der planaren Seitenflächen des zylinderförmigen Probekörpers aus oder über deren runde Außenfläche (wie zum Beispiel in /BUC 89/). Die Masse an eindringender Lösung ist nur durch die Aufnahmekapazität des eingesetzten Bentonits begrenzt, Teilsättigungen werden nicht realisiert.

Die Realität am Beispiel einer Streckenverfüllung mit einem Bentonit/Sand-Gemisch sieht hingegen so aus:

Eine annähernd konstante Mischung aus Sand und Bentonit wird kontrolliert in eine Strecke eingebracht. Es verbleiben unvermeidlich Resthohlräume, die nicht mit ausgefüllt werden. Die Bestimmung dieser Resthohlräume (als „Porenraum“), durch die eine effektive Anfangstrockendichte des Streckenverschlusses berechnet werden kann, ist mit einem bestimmten Fehler behaftet. Im Inneren des Streckenverschlusses wird sich eine mittlere Trockendichte einstellen, die lokal um einen bestimmten Betrag schwanken kann. Der Zufluss von Lösung kann kontinuierlich erfolgen oder begrenzt aus nahebei anstehenden Laugentaschen. Ihre Zusammensetzung ist innerhalb gewisser Schwankungsbreiten bekannt. Je nach Abschlusskonzept erfolgt der Zufluss nicht kontrolliert von einer Seite, sondern kann von mehreren Stellen aus erfolgen, wobei je nach Zuflussstelle die Lösung unterschiedliche Zusammensetzung haben kann.

In einem In-situ-Versuch werden Drucksensoren den Druck messen, den das umgebende Bentonit-Sand-Gemisch auf sie ausübt. Bei diesem Druck handelt es sich um eine integrale Messgröße, die eine Folge lokaler Aufquellungen vollständig gesättigten Bentonits und der feuchteabhängigen Kompressibilität anderer, „trockener“ Abschnitte ist. Bevor eine In-situ-Messung des Quelldrucks als vereinbar oder unvereinbar mit irgendeinem Nahfeld-Modell bewertet werden kann muss ermittelt werden, welche Abhängigkeiten dieses Modell zwischen der Messgröße Quelldruck und der kombi-

nierten Schwankungsbreite von Kompressibilitäten und Quelldrücken im Labor vorhersagt.

Eine solche Unsicherheitsanalyse wurde unseres Wissens bisher noch nicht durchgeführt. Ohne sie ist es nicht möglich, zu unterscheiden, ob bestimmte Prozesse, die in Laborversuchen beobachtet werden, unter großmaßstäblichen Bedingungen noch eine Rolle spielen. Mit ihrer Hilfe könnten wichtige von unwichtigen Versuchsparametern unterschieden und künftige Laborversuche modellorientiert geplant werden.

7 Literatur

- /AND 58/ Anderson, D. M., Low, P. F.: The density of water adsorbed by Li, Na- and K-bentonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 22: 99-103, 1958
- /BEN 84/ Benzel, W. M., Graf, D. L.: Studies of smectite membrane behaviour: Importance of layer thickness and fabric in experiments at 20 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (48), 1769-1778, 1984
- /BMBF 97/ BMBF – Vorhaben 02 C 0193: Materialuntersuchungen für Mehrkomponentensysteme auf Ton / Bentonit – Basis für Dichtung und Lastabtrag, mit hohem Rückhaltevermögen, für den langzeitsicheren Verschluss von UTD und Endlagern im Salinar. Abschlussbericht. Freiberg, 1997
- /BRE 88/ Brenner, R. P.: Bohrlochversiegelung: Materialeigenschaften von hochverdichtetem Bentonit mit Eignungsbeurteilung. NAGRA Technischer Bericht 88-04.- Elektrowatt Ingenieurunternehmung AG, Zürich, Januar 1988
- /BUC 88/ Bucher, F., Müller-Vonmoos, M.: Bentonit als technische Barriere bei der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle. *Mitteilungen des Institutes für Grundbau und Bodenmechanik der ETH Zürich* 133 S. 51 – 64, 1988
- /BUC 89/ Bucher, F.; Müller-Vonmoos, M.: Bentonite as a containment barrier for the disposal of highly radioactive wastes, *Appl. Clay Sci.* (4), 157-177, 1989
- /BUC 94/ Bucher, F., Spiegel, U.: Quelldruck von hochverdichteten Bentoniten. Technischer Bericht 84-18 Nagra, 1994
- /CAP 90/ Capet, X., Chamlex, H., Beck, C., Holtzapfel, T.: Clay mineralogy of ODP Sites 671 and 672, Barbados Ridge Accretionary complex and Atlantic Abyssal Plain: Palaeoenvironmental and diagenetic implication. – In: Mascle, A.; Moore, J. C. et. al.: *Proc. ODP, Sci. Results*, 110: College Station TX (Ocean Drilling Program): 85-96, 1990

- /CAS 92/ Cases, J. M., Berend, I., Besson, G., Uriot, J. P., Thomas, F. and Poirier, J. E.: Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: I. The sodium exchanged form. *Langmuir* 8: 2730-2739, 1992
- /CHI 73/ Chilingarian, G. V., Sawabini, C. T., Rieke, H. H.: Effect of compaction on chemistry of solutions expelled from the montmorillonite clay saturated in seawater, *Sedimentology* (20), 391-398, 1973
- /DAE 96/ Daeman, J., Ran, Ch.: Bentonite as a Waste Isolation Pilot Plant Shaft Sealing Material. SAND96-1968. Sandia National Laboratories, Albuquerque, Dez. 1996
- /DAY/ 94 Day, R. W.: Swell versus saturation for compacted clay, *Journal of Geotechnical Engineering* (120), 1272-1278, 1994
- /DEM 88/ Demir, I.: Studies of smectite membrane behaviour: electrokinetic, osmotic and isotopic fractionation at elevated pressures, *Geochim. Cosmochim. Acta* (52), 727-737, 1988
- /DIM 96/ Di Maio, C.: Exposure of bentonite to salt solution: osmotic and mechanical effects, *Geotechnique* (46), 695-707, 1996
- /DRI 92/ Drits, V. A., Smoliar-Zviagina, B. B.: Relations between unit-cell parameters and cation composition of sheet silicates, *Geologica Carpathica - Clays-Ser.* (1,1), 35-40, 1992
- /HAN 73/ Hanshaw, B. B., Coplen, T. B.: Ultrafiltration by a compacted clay membrane. II - Sodium ion exclusion at various ionic strengths, *Geochim. Cosmochim. Acta* (37), 2311-2327, 1973
- /HAS 88/ Hasenpatt, R.: Bodenmechanische Veränderungen reiner Tone durch Adsorption chemischer Verbindungen. Mitteilung Nr. 134 des IGB der ETH Zürich, 1988

- /HEN 86/ Henning, Störr: Electron micrographs (TEM, SEM) of clays and clay minerals.- In: Schriftenreihe für Geologische Wissenschaften, Akademie- Verlag Berlin, Heft 25, 1986
- /HIL 97/ Hillier, S.: State of the art and routine quantitative clay mineral analysis.- In: Wagner, J.-F. (Hrsg.): Quantitative Tonmineralanalyse - Beiträge zur Jahrestagung Trier, DTTG 1997, 18.-21. September 1997, Trier, 1997
- /JOH 78/ Johnson, K. S., Pytkowicz, R. M.: Ion association of Cl⁻ with H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺ in aqueous solutions at 25 °C, Am. J. Sci. (278), 1428-1447, 1978
- /JOH 79/ Johnson, K. S., Pytkowicz, R. M.: Ion association of chloride and sulphate with sodium, potassium, magnesium and calcium in seawater at 25 °C, Mar. Chem. (8), 87-93, 1979
- /JOH 92/ Johnston, C. T.; Sposito, G.; Erickson, C.: Vibrational probe studies of water interactions with montmorillonite, Clays Clay Min. (40,6), 722-730, 1992
- /KAH 95/ Kahr, G., Madsen, F. T.: Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption.- Applied Clay Sci. (9), 327-336, 1995
- /KAM 91/ Kamlot, P., Schwandt, A.: BMFT - Forschungsbericht 02 E 8241. Zusammenfassung und Beurteilung des derzeitigen Wissensstandes über das geotechnische Verhalten von Anhydrit und Salzton (Arbeitspaket A). IfG Leipzig, 1991
- /KHA 73/ Kharaka, Y. K., Berry, F. A. F.: Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes - I. Experimental investigation, Geochim. Cosmochim. Acta (37), 2577-2603, 1973
- /KHA 76/ Kharaka, Y. K., Smalley, W. C.: Flow of water and solutes through compacted clays, Am. Assoc. Petr. Geol. Bull. (60/6), 973-980, 1976

- /KÖS 77/ Köster: Die Berechnung kristallchemischer Strukturformeln von 2:1-Schichtsilikaten unter Berücksichtigung der gemessenen Zwischenschichtladungen und Kationenaustauschkapazitäten, sowie die Darstellung der Ladungsverteilung in der Struktur mittels Dreieckskoordinaten, Clay Miner. (12,1): 45-54, 1977
- /KRÄ 87/ Krähenbühl, F., Stöckli, H. F., Brunner, F., Kahr, G., Müller-Vonmoos, M.: Study of the water-bentonite system by vapour adsorption, immersion calorimetry and x-ray techniques: 1. Micropore volumes and internal surface areas, following Dubinin's theory.- Clay Minerals (22,1), 1-9, 1987
- /LEE 90/ Lee, J.-F., Mortland, M. M., Chiou, C. T., Kile, D. E., Boyd, S. A.: Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities, Clays and Clay Minerals (38,2), 113-120, 1990
- /MAD 89/ Madsen, F.T., Mitchel, J. K.: Chemical Effects on Clay Hydraulic Conductivity and their Determination. Mitteilung Nr. 135 des IGB der ETH Zürich, 1989
- /MAD 93/ Madsen, F., Kahr, G.: Wasserdampfadsorption und spezifische Oberfläche von Tonen.- In: Graf v. Reichenbach, H. (Hrsg.): Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe. Beiträge zur Jahrestagung Hannover, 9.-11.9.1992, 165-180, 1993
- /MAD 98/ Madsen, F. T.: Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. – In: Clay Minerals, 33(1): 109-130, 1998
- /MOO 86/ Moore, D. M., Hower, J.: Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite. – In: Clays and Clay Minerals, 34: 379-384, 1986
- /MOO 97/ Moore, D. M., Reynolds, R. C.: X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press, 378 pp., 1997
- /MÜL 82/ Müller-Vonmoos, M., Kahr, G.: Bereitstellung von Bentoniten für Laboruntersuchungen.- Nagra, NTB 82-04, 1982

- /MÜL 83/ Müller-Vonmoos, M., Kahr, G.: Mineralogische Untersuchungen von Wyoming Bentonit MX-80 und Montigel.- Nagra, NTB 83-12, 1983
- /MUU 98/ Muurinen, A, Lehtikainen, J.: Porewater chemistry in compacted bentonite, in: R. Pusch (ed.): Preprints of contributions to the Workshop on microstructural modelling of natural and artificially prepared clay soils with special emphasis on the use of clays for waste isolation. Lund, Sweden, October 12-14, 1998
- /NOR 54/ Norrish, K., Quirk, J. P.: Crystalline swelling of montmorillonite. Nature 173: 255-256, 1954
- /OECD 96/ OECD/NEA: Water, Gas and Solute Movement through Argillaceous Media. Report CC-96/1, 1996
- /PÁL 64/ Pál: Derivatográfiás és röntgendiffrakciós vizsgálati módszerek alkalmazása közönséges agyagok ásványtani analízisére.- Epitőanyag, 12:449-454, 1964
- /POS 64/ Posner, A. M., Quirk, J. P.: Changes in basal spacing of montmorillonite in electrolyte solutions. J. Coll. Sci. 19: 798-812, 1964
- /PUS 90/ Pusch, R., Karnland, O., Hökmark, H.: GMM - A general microstructural model for qualitative and quantitative studies of smectite clays. SKB Technical Report 90-43: p. 13, 1990
- /SCH 92/ Schmidt, W., Sitz, P., Kessler, J.: Physikalische und chemische Eigenschaften von verdichteten Bentoniten als Verfüll- und Versiegelungsmaterial bei der Endlagerung - Literaturstudie. NAGRA Techn. Bericht 92 - 37, November, 1992
- /SHA 95/ Shang, C., Thompson, M. L.: Transmission X-Ray diffraction technique for measuring crystalline swelling of smectites in electrolyte solutions. Clays Clay Min. 43,1: 128-130, 1995
- /SHN 69/ Shannon, R. D., Prewitt, C. D.: Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Cryst. B25: 925, 1969

- /SPO 81/ Sposito, G.: The Thermodynamics of Soil Solutions, Oxford Clarendon Press, p. 134 ff., 1981
- /SPO 89/ Sposito, G.: The Chemistry of Soils, Oxford University Press, p. 129 ff., 1989
- /SPO 84/ Sposito G.: The surface Chemistry of Soils. Chapter 2: The structure of water near clay mineral surfaces, 1984
- /SPO 91/ Sposito, G.: Effect of chloride ions on sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on montmorillonite, Soil Sci. Soc. Am. J. (55), 965-967, 1991
- /SPO 75/ Sposito, G.; Anderson, D. M.: Infrared study of exchangeable cation hydration in Montmorillonite, Soil Sci. Soc. Am. Proc. (39), 1095-1099, 1975
- /SPO 82/ Sposito, G., Prost, R.: Structure of water adsorbed on smectites, Chem. Rev. (82,6), 553-573, 1982
- /SPO 83a/ Sposito, G., Holtzclaw, K. M., Charlet, L., Jouany, C., Page, A. L.: Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media, Soil Sci. Soc. Am. J. (47), 51-56, 1983
- /SPO 83b/ Sposito, G., Prost, R., Gaultier, J.-P.: Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li-Montmorillonites, Clays Clay Min. (31,1), 9-16, 1983
- /SRO 92/ Srodon, J., Elsass, F., McHardy, W. J., Wilson, M. J.: Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles, Clay Minerals 27(2), 137-158, 1992
- /STA 97/ Starke, R.; Horna, F., Kleeberg, R., Tröger, K.-A., Voigt, T.: Tonmineralgehalte von Cenoman/Turon-Ablagerungen und deren Beitrag zur Rekonstruktion von Meeresspiegelfluktuationen.- In: Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V. [Beiträge zur Jahrestagung der DTTG 1996], 61-7, 1997

- /TAR 87/ Tardy, Y. and Touret, O.: Hydration energies of smectites: A model for glauconite, illite and corrossite formation. In Proc. Int. Clay Conf. Denver, 1985, 46-52, 1987
- /WBI 94/ WBI: ERA Morsleben, Verfüllen und Verschließen des Grubengebäudes und der Schächte, Vertiefen der Phase I: Eigenschaften hochverdichteter Bentonite - Ergebnisse einer Literaturstudie.- unveröff. Studie der Professor Dr.-Ing. W. Wittke Beratende Ingenieure für Grundbau und Felsbau GmbH, Dezember, 1994
- /YAN 96/ Yan, L., Low, P. F., Roth, C. B.: Swelling pressure of montmorillonite layers versus H-O-H bending frequency of the interlayer water, Clays Clay Min. (44,6), 749-756, 1996
- /ZÖL 93/ Zöllner: Charakterisierung von Illitkristallen durch konvergente Elektronenbeugung.- In: Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V. [Beiträge zur Jahrestagung der DTTG 1992], 211-220, 1993

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4-1	Beispiel einer komplexen Phasenanalyse mittels Transmissions- elektronenmikroskopie.....	22
Abb. 4-2	Quelldruckapparaturen des Institutes für Bergbau der TU-BA Frei- berg. Links die erste Serie (1993), rechts die weiterentwickelte Ausführung (1995).....	32
Abb. 4-3	Prinzipieller Aufbau der Quelldruckapparatur der TU-BA Freiberg	33
Abb. 4-4	Prinzipskizze des Versuchstands zur Quelldruckmessung nach der GRS-Methode.....	36
Abb. 4-5	Aufbau der GRS-Quelldruckmesszelle.....	37
Abb. 5-1	Transmissionselektronenmikroskopisch-morphologische Typisie- rung des Montmorillonits in MX-80. Links: 0,5 - 2 μm große xeno- morphe flocken- bis blättchenartige Aggregate mit deutlichen Quellungsmerkmalen, aufgrund der großen Aggregathöhe z. T. nur schwer durchstrahlbar. Rechts: sehr dünne xenomorphe blätt- chen- bis leistenartige Partikel in Form einer sehr feinen, filmar- tigen Matrix.....	48
Abb.5-2	Transmissionselektronenmikroskopisch-morphologische Typisie- rung des Montmorillonits im Bentonit Calcigel.....	59
Abb. 5-3	Zur Auswertung der Röntgendiffraktogramme an den Texturprä- paraten	60
Abb. 5-4	Röntgendiffraktogramme an Texturpräparaten des Calcigels	60
Abb. 5-5	Summationskurve zur Korngrößenverteilung der Proben TS2007 Grauer Salzton aus Bernburg und TS2008 Roter Salzton aus Pöthen	61

Abb. 5-6	Charakterisierung einer Wechselfolge aus der Fraktion < 2 µm der Probe TS2007 (Grauer Salztön Bernburg) mittels TEM-EDX und Mineralformel-Modellierung (Gesamtladung: 22 pfu). Links: fehlender Zusammenhang zwischen dem oktaedrischen Al-Anteil und dem Si-Gehalt in der Tetraederschicht; rechts: signifikanter Zusammenhang ($R^2=0,79$) zwischen dem oktaedrischen Al-Anteil und der Oktaeder-Besetzung (n^{VI}).....	67
Abb. 5-7	Experimentelle Daten und Modellierung zum Kationenaustausch aus den Modelllösungen 1-11 an MX-80.....	75
Abb. 5-8	Abgegebene bzw. aufgenommen Kationen an MX-80 im Gleichgewicht mit der Lösung IP9/10; ein negatives Vorzeichen bedeutet, dass der Bentonit die betreffenden Kationen an die Lösung abgegeben hat.....	76
Abb. 5-9	Abgegebene bzw. aufgenommen Kationen an MX-80 im Gleichgewicht mit der Lösung IP21/10; ein negatives Vorzeichen bedeutet, dass der Bentonit die betreffenden Kationen an die Lösung abgegeben hat.....	77
Abb. 5-10	Zwischenschichtabstände von MX-80 in den Modelllösungen 1-11.....	79
Abb. 5-11	Zwischenschichtabstände in MX-80 und Calcigel, in Suspension und kompaktiert; der Na-Gehalt der Lösungen steigt von links nach rechts von 0,0 auf 0,7 mol/kg H ₂ O, der Mg-Gehalt sinkt in der gleichen Richtung von 0,3 auf 0,0 mol/kg H ₂ O.....	80
Abb. 5-12	Zwischenschichtabstand in allen untersuchten Tonen mit den IP-Lösungen.....	81
Abb. 5-13	Zeitlicher Verlauf des äußeren Fluiddruckes und der gemessenen Gesamtdrucke bei einem Quelldruckversuch (Calcigel, Einbautrockendichte 1,8 g/cm ³) mit 3 unterschiedlichen Flüssigkeiten	93

Abb. 5-14	Gesamtdruck in Abhängigkeit vom Fluiddruck für Wasser und Q-Lösung (Calcigel, Einbautrockendichte 1,4 g/cm ³)	94
Abb. 5-15	Gesamtdruck in Abhängigkeit vom Fluiddruck für Wasser, NaCl-Lösung und Q-Lösung (Calcigel, Einbautrockendichte 1,5 g/cm ³)	94
Abb. 5-16	Gesamtdruck in Abhängigkeit vom Fluiddruck für Wasser, NaCl-Lösung und Q-Lösung (Calcigel, Einbautrockendichte 1,8 g/cm ³)	95
Abb. 5-17	Quelldruck von Calcigel bei Wasserzutritt in Abhängigkeit von der reduzierten Trockendichte	95
Abb. 5-18	Quelldruck von Calcigel gegenüber unterschiedlichen Zutrittslösungen in Abhängigkeit von der reduzierten Bentonittrockendichte.....	96
Abb. 5-19	Abhängigkeit des Flüssigkeitsdruckübertragungsfaktors m von der reduzierten Trockendichte des Bentonits – keine befriedigende Korrelation	97
Abb. 5-20	Quelldruck von MX-80 in Abhängigkeit von der Einbautrockendichte bei unterschiedlichen Salzlösungen im Vergleich mit Wasser	100
Abb. 5-21	Abhängigkeit des Gesamtdruckes vom Flüssigkeitsdruck für MX-80 gegenüber unterschiedlichen Salzlösungen bei einer Einbautrockendichte von 1,6 g/cm ³	101
Abb. 5-22	Quelldruck von MX-80 in Abhängigkeit von der reduzierten Trockendichte bei unterschiedlichen Salzlösungen im Vergleich mit Wasser.	102
Abb. 5-23	Konzentrationen von Na, K, Mg, Ca, Cl und SO ₄ sowie Dichten und Normalitäten in den Perkolaten während des Quelldruckversuches mit der Modelllösung 1-1 (erstes Set), Einbaudichte 1,6 (Freiberger Versuchsnummer: GRS-5).....	105

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1	Zusammensetzung der Modelllösungen 1-11 des ersten Sets	9
Tab. 3-2	Beschreibung des zweiten Sets von Lösungen, IP-Lösungen	9
Tab. 3-3	Zusammensetzung des zweiten Sets von Lösungen, der IP-Lösungen.....	10
Tab. 4-1	Umrechnungsfaktoren zur semiquantitativen Ermittlung relativer Mineralgehalte in Pulverpräparaten aus der Intensität der koinzidenzfreien Röntgenreflexe (cps).....	15
Tab. 4-2	Umrechnungsfaktoren zur semiquantitativen Ermittlung relativer Mineralgehalte in Pulverpräparaten aus der Intensität der koinzidenzfreien Röntgenreflexe (cps).....	16
Tab. 4-3	Dehydroxylationstemperaturbereiche und Gewichtsanteile der OH-Gruppen ausgewählter Tonmineralgruppen (ergänzt nach [4]).....	18
Tab. 5-1	Zusammenstellung zum publizierten Stand der Phasenzusammensetzung der Bentonite MX-80 und Calcigel	42
Tab. 5-2	Korngrößenverteilung der Bentonite MX-80 und Calcigel nach [17]	42
Tab. 5-3	Schichtdicke in Å von dehydratisierten Smectitkristallen und von vollständig ausgebildeten Hydratschichten bei der Röntgendiffraktometrie /TAR 87/; zitiert in /PUS 90/.....	43
Tab. 5-4	Fraktionierungsergebnis der Probe MX-80 mittels Atterberg in Gegenüberstellung mit adaptierten Literaturdaten [in Masse-%], Masseverlust bei 4 %	44

Tab. 5-5	Lage der Montmorillonit-(001)-Interferenzen bei der Röntgendiffraktometrie an Texturpräparaten des Bentonits MX-80 bei Raumfeuchte [dominierende Interferenz (koinzidierende kleinere Interferenzen) in Å].....	47
Tab. 5-6	Transmissionselektronenmikroskopische Differenzierung von Montmorillonit der Probe MX-80 mittels Morphologie, TEM-EDX und Elektronenbeugung	49
Tab. 5-7	Semiquantitativer Mineralbestand in der Probe MX-80 nach Röntgendiffraktometrie.....	51
Tab. 5-8	Masseverlust der Probe MX-80 bei simultaner Differentialthermoanalyse (DTA/TG)	52
Tab. 5-9	Ableitung der semiquantitativen Schichtmineral-Anteile aus XRD und DTA/TG (%).....	52
Tab. 5-10	Zusammengefasster semiquantitativer Mineralbestand der Probe MX-80 nach Röntgendiffraktometrie, Differentialthermoanalyse und Transmissionselektronenmikroskopie (%).....	53
Tab. 5-11	Verteilung der Montmorillonitmenge im Korngrößenspektrum der Gesamt-Probe MX-80 (%)	53
Tab. 5-12	Fraktionierungsergebnis der Probe Calcigel mittels Atterberg in Gegenüberstellung mit adaptierten Literaturdaten [in Masse-%], Masseverlust bei 7 %	54
Tab: 5-13	Lage der Montmorillonit-(001)-Interferenzen bei der Röntgendiffraktometrie an Texturpräparaten des Bentonits Calcigel bei Raumfeuchte [dominierende Interferenz (koinzidierende kleinere Interferenzen) in Å].....	56
Tab. 5-14	Transmissionselektronenmikroskopische Differenzierung von Montmorillonit der Probe Calcigel mittels Morphologie, TEM-EDX und Elektronenbeugung	58

Tab. 5-15	Fraktionierungsergebnisse aus der Nasssiebung (> 63 μm) und Atterberg-Sedimentation [in Masse-%] (TS2007 Grauer Salztön Bernburg; TS2008 Roter Salztön Pöthen (Dithionit-behandelt))	61
Tab. 5-16	Semiquantitative Zusammensetzung der Probe TS2007 Grauer Salztön Bernburg nach Röntgendiffraktometrie und Thermoanalyse [Masse-%]	68
Tab.5-17	Gemessene Kationenaustauschkapazitäten aller untersuchten Tone	69
Tab. 5-18	Primäre Labordaten für die Kationenaustauschgleichgewichte zwischen MX-80 und den Modelllösungen 1-11	71
Tab.5-19	Scheinbare sorbierte Ladungssumme und sorbierte Chlorokomplexe an MX-80 im Kontakt mit Modelllösungen 1-11	73
Tab. 5-20	Zwischenschichtabstand im Montmorillonit aus dem Bentonit MX-80 in hochsalinaren Lösungen	78
Tab. 5-21	Berechnung des Zwischenschichtwassers in kompaktiertem MX-80 nach der Gewichtszunahme und der Porosität, Modelllösungen 1-11	83
Tab. 5-22	Berechnung des Zwischenschichtwassers in kompaktiertem MX-80 nach der Gewichtszunahme und der Masse Gesamtwasser mittels KF-Titration gemäß Gleichungen [18] und [19], Modelllösungen 1-11.	86
Tab. 5-23	Berechnung des Zwischenschichtwassers in kompaktiertem MX-80 nach der Gewichtszunahme und der Porosität, Set-II-Lösungen.....	87
Tab. 5-24	Berechnung des Zwischenschichtwassers in kompaktiertem MX-80 nach der Gewichtszunahme und der Masse Gesamtwasser mittels KF-Titration gemäß Gleichungen [18] und [19], Set-II-Lösungen.....	88

Tab. 5-25	Messergebnisse zum Quelldruck natürlicher Salztone.....	98
Tab. 5-26	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	99
Tab. 5-27	Zwischenschichtabstände in den aus Freiberg gelieferten Quell- druckkörpern im Vergleich zu den entsprechenden Werten von Prüfkörpern aus der GRS	107
Tab. 5-28	Optimierte Parameter für die Modellierung des Quelldrucks von MX-80 mit den Modelllösungen 1-11	108
Tab. 5-29	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Quelldruckversuchen nach der GRS-Methode.....	110
Tab. 8-1	Experimentelle Rohdaten für die Lösung NaCl/10	135
Tab. 8-2	Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung NaCl/10 - berechnete Werte.....	135
Tab. 8-3	Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP9/10	136
Tab. 8-4	Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP9/10 - berechnete Werte.....	136
Tab. 8-5	Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP9/15	137
Tab. 8-6	Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP9/15 - berechnete Werte.....	137
Tab. 8-7	Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP19/10	138
Tab. 8-8	Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP19/10 - berechnete Werte	138
Tab. 8-9	Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP21/10	139
Tab. 8-10	Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP21/10 - berechnete Werte	139

Tab. 8-11	Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP22/10	140
Tab. 8-12	Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP22/10 - berechnete Werte	140
Tab. 8-13	Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP24/10	141
Tab.8-14	Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP24/10 - berechnete Werte	141
Tab. 8-15	Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP24/15	142
Tab. 8-16	Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP24/15 - berechnete Werte	142
Tab. 8-17	Zwischenschichtabstände in MX-80, Suspension, Lösung 1-11	143
Tab. 8-18	Zwischenschichtabstände in Calcigel, Suspension, Lösung 1-11	143
Tab. 8-19	Zwischenschichtabstände in MX-80, suspendiert, verdünnte IP- Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)	144
Tab. 8-20	Zwischenschichtabstände in Calcigel, Rotem und Grauem Salzion, suspendiert, unverdünnte IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium- Konzentration in Lösung sortiert).....	144
Tab. 8-21	Zwischenschichtabstand in MX-80, kompaktiert, IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)	144
Tab. 8-22	Zwischenschichtabstände in MX-80, kompaktiert, Lösung 1-11	145
Tab. 8-23	Zwischenschichtabstand in Calcigel, kompaktiert, IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)	145
Tab. 8-24	Zwischenschichtabstände Roter Salzion, kompaktiert, unverdünnte IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)	145

Tab. 8-25	Zwischenschichtabstände Grauer Salzton, kompaktiert, unverdünnte IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert).....	146
Tab. 8-26	Wassergehalte in kompaktiertem MX-80, Lösung 1-11. Primäre Labordaten. Die Wassergehalte in dieser und den folgenden Tabellen wurden mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt.	146
Tab. 8-27	Wassergehalte in kompaktiertem MX-80, IP-Lösungen leicht verdünnt (90 auf 100 bzw. 85 auf 100). Primäre Labordaten. Die Wassergehalte wurden mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt.	146
Tab. 8-28	Wassergehalte MX-80, kompaktiert, IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert).....	147
Tab. 8-29	Wassergehalte Calcigel, kompaktiert, IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert).....	147
Tab. 8-30	Wassergehalte Roter Salzton, kompaktiert, IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert).....	148
Tab. 8-31	Wassergehalte Grauer Salzton, kompaktiert, IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert).....	148

Anhang

Rohdaten zu den Austauschgleichgewichten an MX-80 mit den IP-Lösungen in tabellarischer Form

Tab. 0-1 Experimentelle Rohdaten für die Lösung NaCl/10²

Ton	Lsg	ssr ^{a)}	Dichte	Na	K	Mg	Ca	Cl ^{b)}	SO ₄
[kg]	[kg]	[kg/kg]	[g/cm ³]	[mg/l]					
Ausgangslösung: NaCl/10		→	1,1801	113800	0	0	0	175493	0
0,0304	0,0287	1,0592	1,1914	112200	272	477	4045	180525	1754
0,0310	0,0350	0,8839	1,1893	112000	257	382	3323	178836	1502
0,0308	0,0407	0,7573	1,1884	113300	239	334	2926	180103	1336
0,0304	0,0461	0,6601	1,1872	112400	212	296	2551	178048	1158
0,0303	0,0516	0,5879	1,1865	111800	198	262	2283	176625	1038
0,0306	0,0578	0,5290	1,1862	112200	181	245	2085	176890	951
0,0311	0,0881	0,3533	1,1843	110600	135	168	1410	173192	640
0,0284	0,1080	0,2627	1,1833	110900	102	125	1050	172992	464
0,0222	0,1056	0,2103	1,1825	111600	97	101	877	173755	378
0,0204	0,1154	0,1767	1,1823	113400	77	86	743	176262	338

a) Feststoff-Lösungsverhältnis

b) berechnet

Tab. 0-2 Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung NaCl/10 - berechnete Werte

ssr	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	Na	K	Mg	Ca	Q _{app}
[kg/kg]	[mol/kg Wasser]						[mol/kg MX-80]				
	5,557	0,000	0,000	0,000	5,557	0,000					
1,0592	5,471	0,008	0,022	0,113	5,708	0,020	0,623	0,009	0,022	0,051	0,778
0,8839	5,455	0,007	0,018	0,093	5,649	0,018	0,641	0,009	0,022	0,052	0,799
0,7573	5,536	0,007	0,015	0,082	5,707	0,016	0,593	0,008	0,022	0,050	0,745
0,6601	5,478	0,006	0,014	0,071	5,627	0,014	0,646	0,008	0,022	0,050	0,797
0,5879	5,438	0,006	0,012	0,064	5,571	0,012	0,693	0,008	0,022	0,050	0,844
0,5290	5,461	0,005	0,011	0,058	5,583	0,011	0,682	0,008	0,021	0,048	0,829
0,3533	5,356	0,004	0,008	0,039	5,439	0,007	0,905	0,007	0,021	0,047	1,048
0,2627	5,374	0,003	0,006	0,029	5,436	0,005	0,979	0,007	0,021	0,047	1,121
0,2103	5,420	0,003	0,005	0,024	5,472	0,004	0,955	0,005	0,021	0,043	1,088
0,1767	5,534	0,002	0,004	0,021	5,577	0,004	0,658	0,006	0,020	0,042	0,789

² Eine nachgestellte Zahl bedeutet, dass die beschriftete Lösung vor ihrer Verwendung um den entsprechenden Prozentsatz verdünnt wurde. NaCl/10 steht für eine Lösung mit 90 Gew.-% gesättigte NaCl-Lösung und 10 Gew.-% destilliertes Wasser.

Tab. 0-3 Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP9/10

Ton [kg]	Lsg [kg]	ssr ^{a)} [kg/kg]	Dichte [g/cm ³]	Na	K	Mg	Ca	Cl ^{b)}	SO ₄
				[mg/l]					
Ausgangslösung: IP9/10		→	1,2218	76880	28800	20090	192	180405	31428
0,0301	0,0297	1,0136	1,2163	80390	20010	19300	384	182345	22674
0,0308	0,0363	0,8467	1,2168	81290	20750	19220	370	183847	23078
0,0311	0,0425	0,7326	1,2176	80720	22000	19480	360	183473	24933
0,0305	0,0480	0,6360	1,2181	79330	22330	19520	345	181325	25466
0,0300	0,0529	0,5673	1,2184	79370	23450	19880	333	183133	25870
0,0309	0,0602	0,5128	1,2187	78070	23120	19480	340	179426	26206
0,0302	0,0890	0,3389	1,2197	78060	25010	19760	331	180837	27680
0,0302	0,1180	0,2562	1,2203	77370	25500	19640	323	179527	28123
0,0229	0,1116	0,2054	1,2207	77840	26200	19690	329	180709	28576
0,0208	0,1219	0,1705	1,2210	76690	26570	19930	327	179244	29556

a) Feststoff-Lösungsverhältnis

b) berechnet

Tab. 0-4 Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP9/10 -
berechnete Werte

ssr [kg/kg]	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	Na	K	Mg	Ca	Q _{app}
	[mol/kg Wasser]						[mol/kg MX-80]				
	3,783	0,833	0,935	0,005	5,756	0,370					
1,0136	3,924	0,574	0,891	0,011	5,771	0,265	0,394	0,195	0,061	0,127	0,965
0,8467	3,981	0,597	0,890	0,010	5,838	0,270	0,331	0,212	0,069	0,127	0,934
0,7326	3,960	0,635	0,904	0,010	5,837	0,293	0,330	0,207	0,062	0,126	0,915
0,6360	3,878	0,642	0,902	0,010	5,748	0,298	0,380	0,226	0,064	0,126	0,986
0,5673	3,895	0,677	0,923	0,009	5,828	0,304	0,360	0,210	0,046	0,126	0,915
0,5128	3,807	0,663	0,898	0,009	5,673	0,306	0,434	0,244	0,074	0,125	1,077
0,3389	3,824	0,720	0,915	0,009	5,744	0,324	0,392	0,246	0,067	0,123	1,018
0,2562	3,782	0,733	0,908	0,009	5,691	0,329	0,449	0,282	0,093	0,121	1,159
0,2054	3,816	0,755	0,913	0,009	5,744	0,335	0,352	0,278	0,100	0,118	1,064
0,1705	3,754	0,765	0,922	0,009	5,689	0,346	0,559	0,287	0,066	0,115	1,209

Tab. 0-5 Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP9/15

Ton [kg]	Lsg [kg]	ssr ^{a)} [kg/kg]	Dichte [g/cm ³]	Na	K	Mg	Ca	Cl ^{b)}	SO ₄
				[mg/l]					
Ausgangslösung: IP9/15		→	1,2112	72500	27380	17730	181	167592	28539
0,0305	0,0295	1,0356	1,2065	77210	19160	17520	452	173217	20482
0,0319	0,0372	0,8576	1,2073	76100	20470	17760	432	172237	21999
0,0305	0,0414	0,7371	1,2079	76410	21180	17840	426	172845	22999
0,0310	0,0482	0,6434	1,2084	75140	22090	18120	411	172291	23284
0,0307	0,0538	0,5706	1,2087	75890	22750	18120	406	173346	24219
0,0310	0,0600	0,5157	1,2086	75360	22990	17860	403	172177	23958
0,0308	0,0900	0,3425	1,2099	74640	24630	17850	386	170542	26601
0,0314	0,1219	0,2577	1,2103	74700	25100	17930	391	170836	27233
0,0205	0,0998	0,2055	1,2107	73570	25570	17790	386	168835	27596
0,0199	0,1158	0,1716	1,2107	72940	26310	17970	384	168827	27907

a) Feststoff-Lösungsverhältnis

b) berechnet

Tab. 0-6 Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP9/15 - berechnete Werte

ssr [kg/kg]	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	Na	K	Mg	Ca	Q _{app}
	[mol/kg Wasser]						[mol/kg MX-80]				
	3,515	0,780	0,813	0,005	5,268	0,331					
1,0356	3,738	0,545	0,802	0,013	5,438	0,237	0,356	0,181	0,042	0,126	0,873
0,8576	3,685	0,583	0,813	0,012	5,408	0,255	0,369	0,184	0,034	0,125	0,871
0,7371	3,709	0,604	0,819	0,012	5,440	0,267	0,330	0,191	0,030	0,124	0,829
0,6434	3,643	0,630	0,831	0,011	5,417	0,270	0,373	0,187	0,014	0,124	0,837
0,5706	3,693	0,651	0,834	0,011	5,469	0,282	0,307	0,185	0,012	0,123	0,761
0,5157	3,659	0,656	0,820	0,011	5,421	0,278	0,320	0,193	0,026	0,122	0,809
0,3425	3,627	0,704	0,820	0,011	5,373	0,309	0,297	0,183	0,023	0,119	0,765
0,2577	3,634	0,718	0,825	0,011	5,389	0,317	0,216	0,200	0,009	0,114	0,663
0,2055	3,568	0,729	0,816	0,011	5,309	0,320	0,338	0,200	0,026	0,111	0,811
0,1716	3,540	0,751	0,825	0,011	5,313	0,324	0,432	0,145	0	0,107	0,767

Tab. 0-7 Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP19/10

Ton [kg]	Lsg [kg]	ssr ^{a)} [kg/kg]	Dichte [g/cm ³]	Na	K	Mg	Ca	Cl ^{b)}	SO ₄
			[mg/l]						
Ausgangslösung: IP19/10		→	1,2866	5631	6834	92200	22	276365	10100
0,0309	0,0557	0,5540	1,2722	12260	4278	85500	123	267235	6948
0,0309	0,0506	0,6098	1,2747	11790	4578	85630	113	266822	7384
0,0298	0,0432	0,6902	1,2769	11250	4781	86840	104	269487	7654
0,0308	0,0380	0,8097	1,2783	11070	5011	86410	101	267895	8011
0,0296	0,0306	0,9667	1,2793	11030	5236	87680	101	271575	8236
0,0293	0,0601	0,4874	1,2808	9591	4885	90610	82	277767	7940
0,0317	0,0981	0,3232	1,2838	9617	5823	90980	81	278905	9066
0,0307	0,1261	0,2434	1,2844	8709	6034	91340	78	278502	9389
0,0220	0,1126	0,1951	1,2849	8112	6129	90760	76	275861	9541

a) Feststoff-Lösungsverhältnis

b) berechnet

Tab. 0-8 Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP19/10 - berechnete Werte

ssr [kg/kg]	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	Na	K	Mg	Ca	Q _{app}
	[mol/kg Wasser]						[mol/kg MX-80]				
	0,274	0,195	4,235	0,001	8,705	0,117					
0,5540	0,595	0,122	3,926	0,003	8,414	0,081	0,117	0,105	0,368	0,128	1,214
0,6098	0,571	0,130	3,921	0,003	8,377	0,086	0,183	0,087	0,340	0,128	1,206
0,6902	0,546	0,136	3,983	0,003	8,476	0,089	0,251	0,073	0,255	0,129	1,092
0,8097	0,535	0,142	3,950	0,003	8,398	0,093	0,300	0,059	0,244	0,129	1,105
0,9667	0,536	0,150	4,028	0,003	8,555	0,096	0,339	0,047	0,170	0,130	0,986
0,4874	0,469	0,140	4,188	0,002	8,804	0,093	0,253	0,094	0,115	0,129	0,833
0,3232	0,470	0,167	4,208	0,002	8,846	0,106	0,111	0,076	0,138	0,128	0,720
0,2434	0,425	0,173	4,220	0,002	8,823	0,110	0,101	0,079	0,130	0,127	0,693
0,1951	0,395	0,175	4,174	0,002	8,700	0,111	0,098	0,086	0,254	0,126	0,943

Tab. 0-9 Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP21/10

Ton [kg]	Lsg [kg]	ssr ^{a)} [kg/kg]	Dichte [g/cm ³]	Na	K	Mg	Ca	Cl ^{b)}	SO ₄
			[mg/l]						
Ausgangslösung: IP21/10		→	1,2737	8647	17260	81940	23	262132	7954
0,0305	0,0555	0,5495	1,2613	16810	11420	76800	203	257074	4810
0,0314	0,0511	0,6148	1,2641	16140	12340	78620	187	261741	5370
0,0303	0,0430	0,7049	1,2661	15860	12910	78350	174	260698	5799
0,0314	0,0385	0,8157	1,2671	15590	13540	78890	170	262166	6146
0,0311	0,0316	0,9850	1,2684	15160	13910	80380	166	265962	6435
0,0313	0,0637	0,4913	1,2693	14500	13950	79760	147	263276	6250
0,0314	0,0953	0,3290	1,2706	12600	14900	79930	139	261241	6857
0,0301	0,1195	0,2516	1,2715	11670	15390	79860	132	259800	7174
0,0195	0,1181	0,1651	1,2722	10990	15840	80820	126	261849	7310
0,0212	0,1078	0,1969	1,2725	10560	16080	80350	129	259869	7537

a) Feststoff-Lösungsverhältnis

b) berechnet

Tab. 0-10 Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP21/10 -
berechnete Werte

ssr [kg/kg]	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	Na	K	Mg	Ca	Q _{app}
[mol/kg Wasser]							[mol/kg MX-80]				
	0,420	0,493	3,763	0,001	8,254	0,092					
0,5495	0,818	0,327	3,533	0,006	8,109	0,056	0,013	0,224	0,295	0,125	1,076
0,6148	0,789	0,355	3,635	0,005	8,298	0,063	0,107	0,173	0,180	0,126	0,892
0,7049	0,773	0,370	3,612	0,005	8,241	0,068	0,176	0,137	0,180	0,127	0,927
0,8157	0,761	0,389	3,644	0,005	8,303	0,072	0,236	0,105	0,142	0,128	0,880
0,9850	0,744	0,401	3,730	0,005	8,463	0,076	0,302	0,082	0,077	0,128	0,796
0,4913	0,708	0,400	3,680	0,004	8,331	0,073	0,120	0,148	0,162	0,126	0,845
0,3290	0,612	0,426	3,674	0,004	8,234	0,080	0,117	0,157	0,215	0,124	0,953
0,2516	0,566	0,439	3,660	0,004	8,165	0,083	0,117	0,162	0,287	0,123	1,098
0,1651	0,534	0,452	3,713	0,004	8,250	0,085	0,043	0,185	0,238	0,119	0,942
0,1969	0,512	0,458	3,680	0,004	8,163	0,087	0,197	0,134	0,286	0,121	1,143

Tab. 0-11 Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP22/10

Ton [kg]	Lsg [kg]	ssr ^{a)} [kg/kg]	Dichte [g/cm ³]	Na	K	Mg	Ca	Cl ^{b)}	SO ₄
			[mg/l]						
Ausgangslösung: IP22/10		→	1,2788	20650	31970	68040	15	241833	23660
0,0305	0,0497	0,6137	1,2709	29300	22490	63520	117	235677	20810
0,0302	0,0432	0,6990	1,2719	28140	23310	62890	113	232633	21020
0,0292	0,0359	0,8129	1,2729	26950	24010	61420	113	227876	20030
0,0291	0,0293	0,9936	1,2740	25300	25250	62800	95	229762	20960
0,0291	0,0591	0,4930	1,2757	23770	26770	64720	86	233331	22360
0,0305	0,0936	0,3256	1,2763	23360	27760	65420	106	236073	21820
0,0207	0,1050	0,1971	1,2768	22690	28640	65620	88	235982	22370
0,0204	0,1248	0,1635	1,2770	22080	29270	65640	86	235513	22580

a) Feststoff-Lösungsverhältnis

b) berechnet

Tab. 0-12 Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP22/10 - berechnete Werte

ssr [kg/kg]	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	Na	K	Mg	Ca	Q _{app}
[mol/kg Wasser]							[mol/kg MX-80]				
	1,006	0,916	3,135	0,000	7,642	0,276					
0,6137	1,418	0,640	2,906	0,003	7,395	0,241	0,041	0,319	0,253	0,128	1,123
0,6990	1,354	0,660	2,862	0,003	7,260	0,242	0,158	0,259	0,259	0,128	1,192
0,8129	1,285	0,673	2,769	0,003	7,044	0,229	0,261	0,208	0,288	0,129	1,303
0,9936	1,210	0,710	2,839	0,003	7,123	0,240	0,368	0,148	0,199	0,130	1,174
0,4930	1,143	0,757	2,943	0,002	7,275	0,257	0,311	0,223	0,244	0,128	1,278
0,3256	1,127	0,787	2,984	0,003	7,384	0,252	0,242	0,270	0,283	0,126	1,331
0,1971	1,095	0,813	2,994	0,002	7,384	0,258	0,172	0,348	0,415	0,124	1,599
0,1635	1,065	0,830	2,994	0,002	7,366	0,261	0,226	0,340	0,491	0,123	1,795

Tab. 0-13 Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP24/10

Ton [kg]	Lsg [kg]	ssr ^{a)} [kg/kg]	Dichte [g/cm ³]	Na	K	Mg	Ca	Cl ^{b)}	SO ₄
				[mg/l]					
Ausgangslösung: IP24/10		→	1,2658	45290	49000	41000	25	185328	65792
30,8460	31,1538	0,9901	1,2465	54070	28590	40610	178	193538	46768
29,3286	35,7484	0,8204	1,2481	52250	29810	39320	134	186825	48355
31,4362	44,3931	0,7081	1,2502	51170	31910	39500	107	186655	49554
30,7542	55,9826	0,5494	1,2529	50880	35250	40640	81	189685	53389
30,7316	62,2945	0,4933	1,2537	49410	35940	40330	74	186552	54168
30,8550	93,9210	0,3285	1,2578	48130	39700	39970	57	184719	57134
31,0059	125,546	0,2470	1,2598	47580	41970	40300	54	185228	59381
21,3840	108,001	0,1980	1,2610	47200	43080	40500	50	185383	60519
21,2116	128,575	0,1650	1,2618	46940	43970	40120	48	183506	62107

a) Feststoff-Lösungsverhältnis

b) berechnet

Tab.0-14 Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP24/10 -
berechnete Werte

ssr [kg/kg]	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	Na	K	Mg	Ca	Q _{app}
	[mol/kg Wasser]						[mol/kg MX-80]				
	2,240	1,425	1,918	0,001	5,945	0,779					
0,9901	2,664	0,828	1,892	0,005	6,184	0,552	0,196	0,422	0,029	0,128	0,934
0,8204	2,550	0,855	1,814	0,004	5,912	0,565	0,208	0,477	0,082	0,129	1,105
0,7081	2,497	0,916	1,823	0,003	5,907	0,579	0,214	0,491	0,084	0,129	1,130
0,5494	2,506	1,021	1,893	0,002	6,059	0,629	0,148	0,507	0,034	0,129	0,981
0,4933	2,422	1,036	1,870	0,002	5,931	0,636	0,210	0,536	0,056	0,129	1,116
0,3285	2,357	1,143	1,851	0,002	5,867	0,670	0,201	0,571	0,114	0,129	1,259
0,2470	2,338	1,212	1,872	0,002	5,902	0,698	0,180	0,574	0,104	0,129	1,220
0,1980	2,322	1,246	1,884	0,001	5,913	0,712	0,168	0,602	0,094	0,129	1,215
0,1650	2,307	1,270	1,864	0,001	5,848	0,730	0,156	0,614	0,186	0,128	1,398

Tab. 0-15 Experimentelle Rohdaten für die Lösung IP24/15

Ton [kg]	Lsg [kg]	ssr ^{a)} [kg/kg]	Dichte [g/cm ³]	Na	K	Mg	Ca	Cl ^{b)}	SO ₄
				[mg/l]					
Ausgangslösung: IP24/15		→	1,2532	43590	47630	40210	25	180863	63485
0,0308	0,0310	0,9944	1,2352	52530	26440	37550	226	182762	43532
0,0297	0,0359	0,8259	1,2363	50110	28910	39040	169	183082	46827
0,0310	0,0434	0,7139	1,2385	49490	30740	38850	141	182230	48116
0,0296	0,0471	0,6289	1,2400	49500	32440	38810	122	182687	49404
0,0300	0,0541	0,5551	1,2413	48130	33820	39220	108	181934	50842
0,0290	0,0581	0,4985	1,2424	47890	34480	38690	97	179978	51681
0,0302	0,0912	0,3316	1,2459	46330	38340	38850	72	180057	53628
0,0304	0,1217	0,2499	1,2474	45410	40470	38750	66	177900	56834
0,0207	0,1035	0,1999	1,2486	45890	41440	39130	63	179850	57883
0,0207	0,1246	0,1664	1,2497	44660	42020	39080	61	177645	58811

a) Feststoff-Lösungsverhältnis

b) berechnet

Tab. 0-16 Austauschgleichgewichte zwischen MX-80 und der Lösung IP24/15 -
berechnete Werte

ssr [kg/kg]	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	Na	K	Mg	Ca	Q _{app}
	[mol/kg Wasser]						[mol/kg MX-80]				
	2,161	1,388	1,885	0,001	5,814	0,753					
0,9944	2,561	0,758	1,731	0,006	5,778	0,508	0,191	0,442	0,107	0,127	1,102
0,8259	2,454	0,832	1,808	0,005	5,814	0,549	0,227	0,468	0,063	0,128	1,076
0,7139	2,422	0,884	1,798	0,004	5,782	0,563	0,215	0,487	0,079	0,128	1,115
0,6289	2,427	0,935	1,800	0,003	5,809	0,580	0,175	0,497	0,089	0,128	1,105
0,5551	2,360	0,975	1,818	0,003	5,784	0,597	0,217	0,511	0,074	0,128	1,132
0,4985	2,342	0,991	1,789	0,003	5,707	0,605	0,202	0,541	0,115	0,128	1,230
0,3316	2,268	1,103	1,798	0,002	5,715	0,628	0,215	0,573	0,149	0,128	1,343
0,2499	2,224	1,166	1,795	0,002	5,651	0,666	0,248	0,584	0,205	0,128	1,499
0,1999	2,257	1,198	1,820	0,002	5,736	0,681	0,101	0,631	0,191	0,127	1,370
0,1664	2,189	1,211	1,811	0,002	5,646	0,690	0,281	0,688	0,239	0,127	1,700

Rohdaten zu röntgendiffraktometrischen Untersuchungen

Tab. 0-17 Zwischenschichtabstände in MX-80, Suspension, Lösung 1-11

MX-80					
Lösung	Lab.-Nr.	1. Messung	2. Messung	Mittelwert	Δ_{\max}
1	20294	15,19	15,21	15,20	0,01
2	20296	15,35	15,29	15,32	0,03
3	20298	15,45	15,37	15,41	0,04
4	20300	15,45	15,42	15,44	0,02
5	20302	15,44	15,39	15,42	0,03
6	20304	15,68	15,52	15,60	0,08
7	20306	15,81	15,61	15,71	0,10
8	20308	15,64	15,66	15,65	0,01
9	20310	15,76	15,65	15,71	0,05
10	20312	15,82	15,80	15,81	0,01
11	20314	15,95	15,96	15,96	0,01

Tab. 0-18 Zwischenschichtabstände in Calcigel, Suspension, Lösung 1-11

Calcigel					
Lösung	Lab.-Nr.	1. Messung	2. Messung	Mittelwert	Δ_{\max}
1	20284	15,44	15,36	15,40	0,04
2	20286	15,55	15,57	15,56	0,01
3	20288	15,69	15,63	15,66	0,03
4	20290	15,37	15,79	15,58	0,21
5	20292	15,68	15,80	15,74	0,06
6	20272	15,93	15,87	15,90	0,03
7	20274	16,11	15,91	16,01	0,10
8	20276	15,64	16,02	15,83	0,19
9	20278	16,12	16,06	16,09	0,03
10	20280	16,07	16,18	16,13	0,05
11	20282	16,17	16,34	16,26	0,09

Tab. 0-19 Zwischenschichtabstände in MX-80, suspendiert, verdünnte IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)

Labnr.	Lösung	Einzelmessungen [Å]						Mittelwert	Std-abw.
20345	NaCl/10	15,44	15,42	15,39	15,42	15,39	15,35	15,40	0,03
20340	IP-19/10	15,87	15,85	15,84	15,86	15,96	15,72	15,85	0,07
20341	IP-21/10	15,93	15,83	15,85	15,90	15,84	15,80	15,86	0,04
20344	IP-9/10	15,45	15,43	15,42	15,46	15,48	15,43	15,45	0,02
20342	IP-22/10	15,53	15,55	15,53	15,47	15,45	-	15,51	0,04
20343	IP-24/10	15,07	14,93	15,02	15,08	15,03	14,97	15,02	0,05

Tab. 0-20 Zwischenschichtabstände in Calcigel, Rotem und Grauem Salzion, suspendiert, unverdünnte IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)

Lösung	Salzion		Calcigel
	rot	grau	
NaCl	14,45	14,41	15,43
IP19	14,39	14,46	16,01
IP21	14,60	14,38	15,99
IP9	14,18	14,25	15,52
IP22	14,41	14,16	15,41
IP24	14,28	14,20	14,69

Tab. 0-21 Zwischenschichtabstand in MX-80, kompaktiert, IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)

Labor-Nr.	Lösung	Einzelmessungen [Å]		Mittelwert	Abweichung
20332	NaCl/10	15,41	15,41	15,41	0,00
20327	IP-19/10	15,67	15,46	15,57	0,10
20328	IP-21/10	15,37	15,35	15,36	0,01
20331	IP-9/15	14,93	14,95	14,94	0,01
20329	IP-22/10	14,74	14,93	14,84	0,10
20330	IP-24/15	12,95	12,75	12,85	0,10

Tab. 0-22 Zwischenschichtabstände in MX-80, kompaktiert, Lösung 1-11

Lösung	Lab.-Nr.	1. Messung	2. Messung	Mittelwert	Abweichung
1	20316	15,18	15,17	15,18	0,00
2	20317	15,22		15,22	
3	20318	15,25	15,27	15,26	0,01
4	20319	15,33		15,33	
5	20320	15,28	15,08	15,18	0,10
6	20321	15,37		15,37	
7	20322	15,42	15,43	15,43	0,01
8	20323	15,65		15,65	
9	20324	15,75	15,59	15,67	0,08
10	20325	15,83		15,83	
11	20326	15,94	15,94	15,94	0,00

Tab. 0-23 Zwischenschichtabstand in Calcigel, kompaktiert, IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)

Labor-Nr.	Lösung	Einzelmessungen in einem Probekörper [Å]				Mittelwert	Stdabw.
21243	NaCl/10	15,38	15,40	15,33	-	15,37	0,03
21238	IP19/10	15,72	15,68	15,68	-	15,69	0,02
21239	IP21/10	15,50	14,87	14,91	15,42	15,18	0,29
21242	IP9/10	14,28	14,29	14,26	-	14,28	0,01
21240	IP22/10	13,97	13,99	13,98	-	13,98	0,01
21241	IP24/10	13,20	13,07	13,34	13,08	13,17	0,11

Tab. 0-24 Zwischenschichtabstände Roter Salztön, kompaktiert, unverdünnte IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)

Labor-Nr.	Lösung	Einzelmessungen an einem Probekörper [Å]			Mittelwert	Stdabw.
21249	NaCl	14,3	14,35	14,47	14,37	0,07
21244	IP19	14,17	14,19	14,1	14,15	0,04
21245	IP21	14,16	14,13	14,13	14,14	0,01
21248	IP9	14,15	14,36	14,33	14,28	0,09
21246	IP22	14,2	14,14	14,12	14,15	0,03
21247	IP24	14,17	14,2	14,21	14,19	0,02

Tab. 0-25 Zwischenschichtabstände Grauer Salztön, kompaktiert, unverdünnte IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)

Labor-Nr.	Lösung	Einzelmessungen an einem Probekörper [Å]			Mittelwert	Stdabw.
21255	NaCl	14,2	14,38	14,28	14,29	0,07
21250	IP19	14,16	14,09	14,03	14,09	0,05
21251	IP21	14,14	14,2	14,12	14,15	0,03
21254	IP9	14,02	14,24	14,2	14,15	0,10
21252	IP22	14,35	14,22	14,18	14,25	0,07
21253	IP24	14,56	14,3	14,31	14,39	0,12

Tab. 0-26 Wassergehalte in kompaktiertem MX-80, Lösung 1-11. Primäre Labordaten. Die Wassergehalte in dieser und den folgenden Tabellen wurden mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt.

Nr.	trocken	Masse nach Kompaktion	Länge	Wassergehalt		
	[g]	[g]	[cm]	[w-%] _{a)}		
1	84,81	111,77	4,493	20		
2	91,15	118,78	4,791	20	Trockendichte:	2818 kg/m ³
3	90,36	118,53	4,769	20	Proben-Radius:	2 cm
4	90,17	118,51	4,775	20		
5	90,13	118,37	4,762	20		
6	90,76	119,90	4,845	21		
7	90,38	119,00	4,799	21		
8	90,31	120,11	4,871	21		
9	90,06	119,80	4,855	21		
10	91,11	120,41	4,877	22		
11	90,44	120,82	4,91	22	a) alle Werte ±1%	

Tab. 0-27 Wassergehalte in kompaktiertem MX-80, IP-Lösungen leicht verdünnt (90 auf 100 bzw. 85 auf 100). Primäre Labordaten. Die Wassergehalte wurden mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt.

Nr.	trocken	Masse nach Kompaktion	Länge	Wassergehalt		
	[g]	[g]	[cm]	[w-%] _{a)}		
NaCl/10	90,91	122,03	4,998	22,5		
IP-19/10	90,93	127,07	5,161	21,7	Trockendichte:	2818 kg/m ³
IP-21/10	90,27	123,41	4,976	21,2	Proben-Radius:	2 cm
IP-9/15	90,66	120,49	4,828	21,4		
IP-22/10	89,93	123,67	4,944	18,6		
IP-24/15	90,73	121,48	4,799	18,0	a) alle Werte ±1%	

Tab. 0-28 Wassergehalte MX-80, kompaktiert, IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)

Lösung	Lufttrockener MX80 [g]	Ausbau- masse [g]	Ausbau- länge [cm]	Ausbau- dichte [g/cm³]	Wasser- gehalt [%]
1. Messung					
NaCl/10	99,20	123,28	5,057	1,9399	22,6
IP-19/10	95,99	126,73	5,186	1,9446	21,5
IP-21/10	98,83	123,86	4,958	1,9880	10,3
IP-9/15	99,00	119,73	4,775	1,9954	18,7
IP-22/10	98,86	124,44	4,951	2,0001	18,3
IP-24/15	98,70	121,18	4,767	2,0229	17,3
2. Messung					
NaCl/10	99,30	122,03	4,998	1,9429	22,5
IP-19/10	99,00	127,07	5,161	1,9593	21,7
IP-21/10	99,00	123,41	4,976	1,9736	21,2
IP-9/15	99,43	120,49	4,828	1,9860	21,4
IP-22/10	98,62	123,67	4,944	1,9906	18,6
IP-24/15	99,11	121,48	4,799	2,0144	18,0

Tab. 0-29 Wassergehalte Calcigel, kompaktiert, IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)

Lösung	Lufttrockener Calcigel [g]	Ausbau- masse [g]	Ausbau- länge [cm]	Ausbau- dichte [g/cm³]	Wasser- gehalt [%]
NaCl/10	97,02	126,38	5,224	1,9252	23,6
IP19/10	95,31	133,33	5,455	1,9450	21,0
IP21/10	92,94	122,18	4,857	2,0018	21,3
IP9/10	94,80	120,87	4,781	2,0118	20,8
IP22/10	90,29	116,54	4,574	2,0275	18,9
IP24/10	97,23	124,77	4,856	2,0447	17,0

Tab. 0-30 Wassergehalte Roter Salztön, kompaktiert, IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)

Lösung	Roter Salztön [g]	Ausbau- masse [g]	Ausbau- länge [cm]	Ausbau- dichte [g/cm ³]	Wasserge- halt [%]
NaCl	92,38	103,52	3,687	2,2343	9,7
IP19	97,35	115,63	4,127	2,2296	12,7
IP21	96,69	114,57	4,111	2,2178	13,1
IP9	94,05	107,94	3,804	2,2580	10,7
IP22	97,54	114,85	4,060	2,2511	11,1
IP24	90,47	107,13	3,779	2,2559	10,5

Tab. 0-31 Wassergehalte Grauer Salztön, kompaktiert, IP-Lösungen (aufsteigend nach Kalium-Konzentration in Lösung sortiert)

Lösung	Grauer Salztön [g]	Ausbau- masse [g]	Ausbau- länge [cm]	Ausbau- dichte [g/cm ³]	Wasserge- halt [%]
NaCl	97,42	104,58	3,782	2,2005	11,6
IP19	97,03	105,73	3,804	2,2118	12,6
IP21	96,82	109,78	4,006	2,1807	12,8
IP9	97,48	105,60	3,784	2,2208	9,9
IP22	96,54	106,16	3,785	2,2320	12,1
IP24	95,96	108,82	3,898	2,2216	9,6

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln
Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Forschungsinstitute
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de