



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

Langzeitstabilität von Tondichtungen in Salzformationen



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

Langzeitstabilität von Tondichtungen in Salzformationen

Horst-Jürgen Herbert
Jörg Kasbohm
Carsten Venz
Herbert Kull
Helge Moog
Heinz Sprenger

Juni 2002

Anmerkung:

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Vorhabens 02 C 0659 gefördert.

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

**GRS - 185
ISBN 3-931995-53-4**

Deskriptoren:

Chemische Reaktion, Dokumentation, Endlagerung, Langzeitsicherheit, Nichtaktiver Abfall, Salz, Technische Barriere, Temperatur

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Bisheriger Kenntnisstand	5
3	Literaturstudie	7
3.1	Festlegung der Gruppierungs-Parameter zur Bewertung der ver- öffentlichten Experimente	8
3.1.1	Ausgangsmaterial	9
3.1.2	Lösungssystem	9
3.1.3	Transformationssystem	9
3.1.4	Temperatur und Zeit	9
3.2	Gruppierung der veröffentlichten Experimente	10
3.3	Auswertung der veröffentlichten Experimente	12
3.3.1	Parameter ‚Zusammensetzung des Ausgangsmaterials‘	12
3.3.2	Parameter ‚Zusammensetzung der Lösung‘	15
3.3.3	Parameter ‚Zeit‘	17
3.3.4	Parameter ‚Temperatur‘	17
3.3.5	Parameter ‚Umwandlungsmechanismus‘	18
3.3.6	Auswertung Analytik und Thermodynamik	19
4	Untersuchungen natürlicher Analoga	21
4.1	Salztone aus Bernburg	22
4.2	Tone aus dem Deckgebirge des Salzstocks Gorleben	23
4.2.1	Aufgabenstellung und Präparation	23
4.2.2	Mineralbestand der Fraktion < 2 µm	24
4.2.3	Charakterisierung der dioktaedrischen Wechsellagerungs- strukturen	28
4.2.4	Charakterisierung der vermikulitischen Strukturen	29
4.3	Tone aus dem slovakischen Becken – Alter und Dauer der Illitisierung	30

4.3.3	Zum Illitierungsmechanismus in den Proben Senné 45 1/5 und Bánovce 13/12.....	36
4.4	Rezente salzlösungsinduzierte Tonmineralumwandlungen im Amazonasgebiet	37
5	Experimentelles Programm	43
5.1	Vorgehensweise	43
5.2	Untersuchte Proben und eingesetzte Lösungen.....	45
5.2.1	Feststoffe	45
5.2.2	Versuchslösungen	50
6	Methoden	51
6.1	Versuchsdurchführung.....	51
6.2	Chemische Analysen	55
6.3	Beschreibung des phasenanalytischen Methodeninventars.....	55
6.3.1	Aufbereitungstechniken	55
6.3.2	Röntgendiffraktometrie	57
6.3.3	Elektronenmikroskopie	62
6.3.4	Wasseraufnahmefähigkeit	67
6.3.5	BET-Messungen	67
7	Ergebnisse	69
7.1	Entwicklung der Lösungszusammensetzung.....	69
7.1.1	NaCl-Lösung	70
7.1.2	MgCl ₂ – Lösung – (IP21-Lösung).....	85
7.1.3	Zusammenfassung der chemischen Analyse der Reaktionslösungen	98
7.2	Phasenanalytische Charakterisierung der Reaktionsprodukte	98
7.2.1	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der Reaktionsprodukte.....	98
7.2.2	Elektronenmikroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte.....	116
7.2.3	Oberflächenbestimmungen.....	144

7.2.4	Wasseraufnahmefähigkeit	146
7.2.5	Theoretische Betrachtung.....	154
8	Diskussion.....	159
8.1	Montmorillonit in den Reaktionsprodukten.....	159
8.2	Zu möglichen Reaktionsmechanismen.....	176
9	Zusammenfassung	185
10	Literatur	195
	Abbildungsverzeichnis.....	205
	Tabellenverzeichnis.....	213
11	Anhang: Röntgendiffraktogramme an Pulverpräparaten.....	217
12	Anhang: Röntgendiffraktogramme an Texturpräparaten.....	243

1 Einleitung und Problemstellung

In Deutschland sind gegenwärtig drei Untertagedeponien in Salzformationen in Betrieb - Herfa-Neurode, Heilbronn und Zielitz. Ebenfalls in einer Salzformation ist das Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben ERAM angelegt. Im Forschungsbergwerk Asse werden seit Mitte der 1960er Jahre die Bedingungen für eine sichere Endlagerung von radioaktiven Abfällen im Salz untersucht. Nach Stilllegung einer UTD bzw. eines Endlagers müssen geeignete technische Abschlussmaßnahmen gewährleisten, dass die ab- bzw. endgelagerten Abfälle - ggf. für einen definierten Zeitraum - dem Biozyklus zuverlässig entzogen sind. Konzepte zum dauerhaften und sicheren Verschluss von Endlagern und Untertagedeponien nach Beendigung der Betriebsphase sind aber gegenwärtig noch nicht abschließend bearbeitet. In der TA Abfall sind Details zum Verschluss durchörteter geologischer Barrieren sogar explizit aus dem Regelungsumfang ausgenommen, um während der Betriebsphase eine technische Weiterentwicklung zu ermöglichen. Grundsätzliche Konzeptentwicklungen von Abschlussbauwerken erfolgten beispielsweise in den Forschungsvorhaben „*Schachtverschluss Salzdetfurth Schacht II*“ (FKZ: 02 C 0516) sowie „*Streckenverschlussbauwerke*“ der K+S AG und der TU-Bergakademie Freiberg (FKZ: 02 C 0547 + 02 C 0902). In beiden Forschungsprojekten spielen Tone als Dichtmaterialien eine bedeutende Rolle. In weiteren FuE-Vorhaben werden speziell die Eigenschaften quellfähiger Tone in Salzumgebung untersucht, wie z. B. „*Experimentelle und numerische Untersuchungen des Langzeitverhaltens von Abschlussbauwerken mit Bentonitgemischen als Dichtelement im Salinar*“ (FKZ: 02 C 0881) und „*Modellentwicklung zur Quellung hochkompakter Bentonite im Kontakt zu Lösungen unterschiedlicher Salinität im Temperaturbereich 25 - 120 °C*“ (FKZ: 02 E 9561).

Das vorliegende Forschungsvorhaben behandelt die Fragen, in wieweit Tone in Salzformationen stabil sind bzw. wie ihr Langzeitverhalten im Kontakt zu Salzlösungen unter unterschiedlichen geochemischen Randbedingungen zu beurteilen ist.

Die gewünschte Funktion von Bentonit (Ton) als geotechnischer Barriere beruht u. a. auf der Quellfähigkeit des Tonminerals Montmorillonit. Montmorillonit stellt mit über 75 Gew.-% die wichtigste Mineralkomponente der Bentonite dar. Die Betrachtung der thermodynamischen Stabilitätsbeziehungen von Tonmineralen zeigt, dass Montmorillonit im Kontakt mit kieselensäurehaltigen Lösungen mit steigenden K-Gehalten und steigenden pH-Werten zunehmend instabil wird (Abb. 1.1). Je nach den thermodynami-

schen Randbedingungen können sich Montmorillonite in Illite, Chlorite, Muskovite oder Feldspäte umwandeln /LIP 79/, /LIP 82/, /GRA 88/, /JAS 93/. Diese Umwandlungsprodukte sind nicht mehr - oder nur noch in vermindertem Maße - quellfähig. Daher ist es wichtig zu wissen, ob, inwieweit und vor allem wie schnell Smektite unter UTD-relevanten Bedingungen umgewandelt werden können und dadurch ggf. ihr Abdichtungspotenzial verlieren.

Die thermodynamische Instabilität der quellfähigen Smektite unter den geochemischen Bedingungen eines salinaren Milieus ist Ursache dafür, dass in den Salztönen der Zechstein Salzformationen keine quellfähigen Montmorillonite angetroffen werden. In Salztönen dieser Formationen treten bevorzugt Illite und Chlorite auf. (Tab. 1.1, aus /WIT 94/).

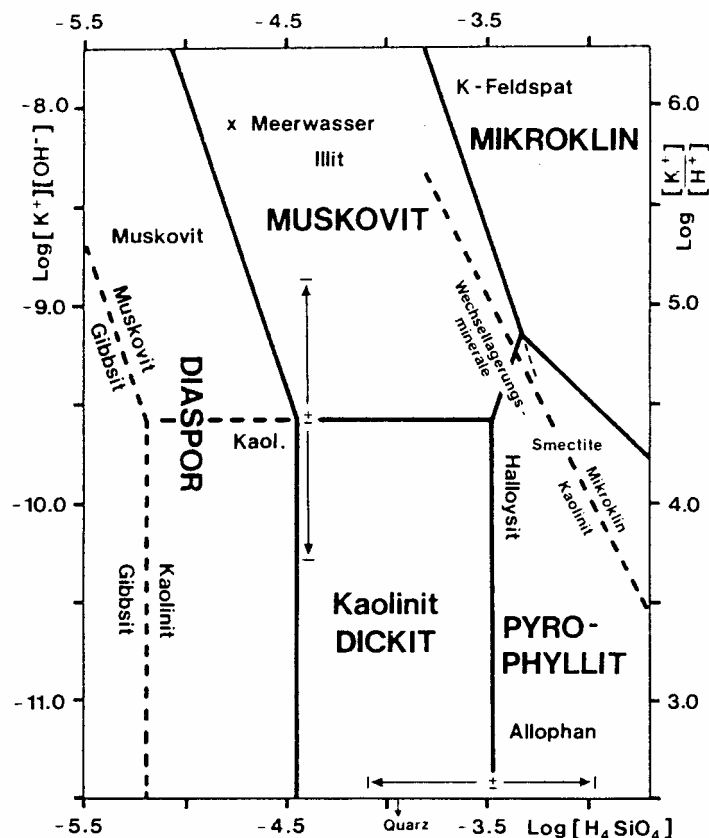


Abb. 1.1 Stabilitätsfelder von Smektit und Illit im System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ /JAS 93/

Es ist vorstellbar, dass Smektite im Laufe geologischer Zeiträume ihre mineralogische Zusammensetzung zwar deutlich verändern, dass dieser Vorgang aber so langsam abläuft, dass technische Barrieren, deren Funktionsweise vom Vorliegen quellfähiger Tone entscheidend abhängt, trotzdem über die erforderlichen Zeiträume funktionstüchtig bleiben. Zur Klärung dieser Frage beizutragen, war Ziel des vorliegenden FuE-Vorhabens. Dafür wurden eine Literaturstudie durchgeführt, mehrere natürliche Analoga betrachtet und experimentelle Arbeiten vorgenommen.

Tab. 1.1: Verteilung unterschiedlicher Tonminerale in einem geologischen Standardprofil /WIT 94/

Stratigraphische Formation	MINERALE			
	Kaolinit	Montmorillonit	Illit	Chlorit
QUARTÄR	■	■	■	■
TERTIÄR	■	■	■	■
KREIDE	■	■	■	■
JURA	■	■	■	■
TRIAS				
Keuper	■	■	■	■
Muschelkalk		■	■	■
Buntsandstein			■	■
PERM				
Zechstein			■	■
Rotliegendes			■	■

Aus dem Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Befunden aus der Untersuchung natürlicher Analoga unterschiedlichen Alters sollten belastbare Vorstellungen zur Smektit/Illit-Umwandlung und zur Kinetik unter den besonderen Bedingungen einer UTD in Salzformationen abgeleitet werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden in vorliegendem Bericht dokumentiert.

2 Bisheriger Kenntnisstand

Die Illitisierung von Montmorillonit ist ein Prozess, bei dem die Quellfähigkeit der Tonminerale sukzessive verloren geht und schließlich ganz verschwindet. Dieser Prozess lässt sich auf messbare Veränderungen, sowohl in den Zwischenschichten als auch im Kristallgitter der Montmorillonite zurückführen. Bekannt ist, dass mit der Illitisierung eine Erhöhung der Schichtladung verbunden ist. Dies geschieht durch den isomorphen Ersatz von Si durch Al in der Tetraederschicht und von Al durch Mg oder Fe(II) in der Oktaederschicht. Die zusätzliche Einlagerung von K in die Zwischenschicht kann zu einer verminderten Quellfähigkeit führen /CUA 96/, /AMO 91/. Auch ein veränderter Gehalt an ‚Seltene Erden‘ wurde beobachtet /BRA 92/, /LYN 97/. Der Übergang von Smektiten zu Illiten ist ein temperaturabhängiger Prozess, der stufenlos vom Montmorillonit über Illit zum Sericit und schließlich zum Muskovit führt. Entscheidend für die Kinetik des Übergangs ist - neben der Temperatur - der Chemismus der beteiligten Lösungen. Hohe K- und Al-Gehalte in den Lösungen beschleunigen den Prozess ebenso wie das Vorhandensein von organischen Säuren. Die Umwandlung wird durch hohe pH-Werte stark beschleunigt /BAU 97/.

Die Ansichten, ob es sich bei der Umwandlungsreaktion um eine Festkörperreaktion /CUA 96/, /SRO 94/ oder um einen Lösungs-Reaktionsmechanismus /AMO 91/, /BAU 97/ handelt, gehen weit auseinander. Detaillierte Texturuntersuchungen lassen jedoch darüber belastbare Rückschlüsse zu /LI 97/, /RAS 97/.

Völlig unterschiedliche Auffassungen herrschen auch über die Kinetik der Umwandlung. Manche Autoren /HUA 88/ stellen heraus, dass die Smektit-Zusammensetzung und nicht nur der Smektitgehalt, wie in der „Pytte-Gleichung“ /PYT 82/ angenommen, mitentscheidend ist. Andere Autoren /INO 90/ weisen darauf hin, dass eine Korrelation zwischen der Illitbildung und der Porosität und Permeabilität des Wirtsgesteins besteht. Dies kann so verstanden werden, als jede chemische Reaktion durch die stetige Zufuhr von Edukten und den Abtransport von Produkten weiter auf die Produktseite verschoben werden kann, solange die durch die umgebende Lösung gegebenen Aktivitätenverhältnisse von Produkten und Edukten nicht das Kriterium für thermodynamisches Gleichgewicht (nämlich die Gleichgewichtskonstante) erfüllen. Diese Tatsache lenkt den Blick auf den wichtigen Umstand, dass die beobachtete „Kinetik“ der Illitisierung etwas damit zu tun hat, wie „gut“ das beobachtete Reaktionsvolumen über lange Zeiträume hydraulisch an die geologische Umgebung angeschlossen war. Diesbezüglich

wird der Begriff der „Kinetik“ nicht immer sauber verwendet; es muss deshalb beachtet werden, ob mit diesem Begriff wirklich immer dasselbe gemeint ist.

Weitere Arbeiten /LEO 84/, /LYN 97/, /LI 97/, /RAS 97/, /ALT 97/ legen den Schluss nahe, dass die Illitisierung von Smektiten als milieuetragene, über unterschiedliche Reaktionspfade und zu unterschiedlichen Strukturen führende Reaktion betrachtet werden muss. In allen uns vorliegenden Arbeiten (s. Literaturverzeichnis) wurden jedoch stets einzelne Proben unter speziellen Randbedingungen untersucht, wobei viele von anderen Autoren als ebenso wichtig eingeschätzte Randbedingungen nicht betrachtet wurden.

Die in der Endlagerdiskussion des Öfteren herangezogene Pytte-Gleichung /PYT 82/, mit der Zeiträume für die Illitisierung quantifiziert werden, ist zur Beschreibung dieser Prozesse nicht geeignet. Sie lässt die erwähnten milieubedingten Faktoren außer Acht und geht unzulässiger Weise von der linearen Extrapolierbarkeit zeitabhängiger Reaktionsmechanismen aus. Andere Ansätze für Ratengleichungen /BET 86/ müssen noch auf ihre Haltbarkeit hin überprüft werden.

Die meisten der in der ausgewerteten Literatur vorgestellten Arbeiten sind unter sehr speziellen - für UTD und Endlagerung im Salz nicht repräsentativen - Bedingungen durchgeführt worden. Viele Informationen, die wichtig wären, um aus einzelnen Bruchstücken ein einheitliches Bild zu erhalten, fehlen.

Über die Illitisierung von Smektiten in hochsalinaren Umgebungen liegen nur wenig Untersuchungen vor /ERD 13/, /BOD 78/, /REG 80/, /BAR 91/, /BRO 83/, /BRA 92/, ENG 97/. Die Literaturangaben zur Beständigkeit des Montmorillonits sind dabei sehr widersprüchlich. In den Arbeiten von /BRA 92/, /WIT 94/, /ENG 97/ wird darauf hingewiesen, dass in den Zechsteinsalztönen keine Anteile quellfähiger Smektite mehr auftreten. Diese Aussage wird aber nicht durch Messungen eindeutig belegt. In durchaus ernst zu nehmenden älteren Arbeiten wird das Gegenteil behauptet. Welche Antwort auf diese für die Endlagerung so wichtige Frage richtig ist, sollte durch das in vorliegendem Vorhaben durchgeführte Untersuchungsprogramm geklärt werden. Vorstellbar ist, dass bei der Untersuchung von Einzelkörnern der Tonfraktion von Salztönen durchaus noch smektitische Anteile gefunden werden. Dieser Frage wurde bisher noch nicht systematisch nachgegangen.

3 Literaturstudie

Als Grundlage für die Literaturrecherche über die Langzeitstabilität von Bentoniten wurden aus den umfangreichen Publikationen zum Illitisierungsprozess insbesondere experimentelle Arbeiten herangezogen. Aus ca. 140 betrachteten Veröffentlichungen beinhalten lediglich 20 experimentelle Untersuchungen mit salinaren Lösungen.

Die bisher zugänglichen Literaturdaten unterscheiden sich sowohl bezüglich ihrer experimentellen Parameter als auch in den daraus folgenden Bewertungen der Autoren hinsichtlich der Kinetik und des Illitisierungsmechanismus, die zu unterschiedlichen Schlussfolgerungen führten. Dies wird zum Beispiel bei den Umwandlungszeiten für die Illitisierung deutlich, für die ganz erhebliche Spannweiten abgeleitet werden - zwischen 300 Sekunden bis 10^8 Jahren.

Die meisten Studien wurden jedoch unter erhöhten Temperaturen und Drücken ($T \sim 250$ °C, $p \sim 1$ kbar) durchgeführt, so dass sich hieraus für UTD-Bedingungen nur begrenzt verwertbare Erkenntnisse gewinnen lassen. Nur wenige Arbeiten wurden unter UTD-relevanten Druck- und Temperaturverhältnissen durchgeführt. Unter Berücksichtigung auch der Lösungszusammensetzung sind keine der bislang zugänglichen Literaturstellen als UTD-relevant zu betrachten (Tab. 3.1).

3.1 Festlegung der Gruppierungs-Parameter zur Bewertung der veröffentlichten Experimente

Bei der Betrachtung des generellen Prinzips der Umwandlung von Smektit zu Illit sind komplexe Wechselwirkungen als Einflussgrößen zu berücksichtigen. Als Unterstützung zur Strukturierung der zu bewertenden Arbeiten kann das nachfolgende simplifizierte Schema von /WHI 90/ herangezogen werden.

Diese Darstellung demonstriert folgende typische Einflussgrößen:

- Ausgangsmaterial
- Lösungssystem
- Transformationssystem
- Temperatur & Zeit

Tab. 3.1 Typisierte Übersicht der bislang erfassten Publikationen zu den experimentellen Parametern Temperatur und Lösungszusammensetzung

	Lösungszusammensetzung	
	Na-Dominanz in Gegenwart von K-Ionen	Untergeordnete bzw. fehlende Konkurrenzkatonen bei K-Verfügbarkeit
T < 120 °C	[UTD-relevantes Reaktionsfeld – hinsichtlich Temperatur und Lösungszusammensetzung]	/CUA 96/, /BAT 96/, /EBE 93/, /INO 83/
T 120 - 250 °C	/HOW 85/, /KOM 83/	/KAS 91/, KAS 92/, /ROA 98/, /INO 83/ /TSO 95/
T > 250 °C	/EBE 77/, KOM 83/, /EBE 78a/, /EBE 78b/	/HUA 87/, /EBE 77/, /ROA 98/, /ROB 81/, /HUA 93/, /INO 83/, /GÜV 91/, /EBE 78a/, /WHI 88/, /WHI 90/, /EBE 78b/, /TSO 95/, /LAH 80/

3.1.1 Ausgangsmaterial

Beim Ausgangsmaterial können sich für Smektit folgende Größen variabel gestalten: chemische Zusammensetzung (z. B. Beidellit vs. Montmorillonit), Kationenbelegung des Ausgangsmaterials, Beimengungen (Quarz, amorphe Phasen), Kristallinität und Kristallitgröße.

3.1.2 Lösungssystem

Hier sind insbesondere Aspekte des Lösungsmilieus bzgl. Konzentration, K alleinig in Lösung oder in Konkurrenzsituation mit anderen Kationen, Verhältnis Feststoff/Lösung, Gegenwart weiterer Ionen (Si, Al, Fe) und pH-Wert zu beachten.

3.1.3 Transformationssystem

Zwei Hauptmechanismen werden in der Literatur für die Umwandlung von Smektit zu Illit vorgeschlagen:

Das Modell der Auflösung und Rekristallisation (dissolution precipitation model) wird vorwiegend durch die die Transformation begleitenden morphologischen Wechsel (von wolkigen Aggregaten über Leistenformen zu blättchenförmigen Partikeln) oder durch hohe Werte für die Gleichgewichtskomponenten relevanter Reaktionen gestützt.

Der andere Mechanismus, die Festphasenumwandlung (solid state transformation), begründet sich aus den geologischen Beobachtungen der smektitischen und der illitischen Phase in den Intermediat-Aggregaten, aus dem Kenntnisstand zum Alter verschiedener wechselgelagerter I/S-Strukturen aus ehemaligen Tuffen.

3.1.4 Temperatur und Zeit

Bekanntermaßen sind auch Temperatur und Zeit direkte Einflussgrößen auf die Illitierung. Demgegenüber wird dem Parameter Druck nur eine untergeordnete Bedeutung zugeschrieben.

3.2 Gruppierung der veröffentlichten Experimente

Für die Auswertung der vorliegenden experimentellen Arbeiten wurden die behandelten Veröffentlichungen in zwei Gruppen gefasst (Tab. 3.2a+b). Die eine Gruppe umfasst die Arbeiten, in denen erkennbare Veränderungen der Mineralstruktur publiziert wurden (Tab. 3.2a). In die andere Gruppe sind die Studien eingeordnet, die zu keiner erkennbaren Veränderung des Ausgangsmaterials führten (Tab. 3.2b). Es sei dabei darauf hingewiesen, dass die Einschätzung zu reaktionsbedingten Veränderungen des Ausgangsmaterials meist lediglich auf Charakterisierung des Quellverhaltens basiert. Unklar bleibt es meistens, ob es sich bei den beobachteten Erscheinungen um eine partiell irreversible, durch Kalium bedingte Kontraktion der Schichten oder eine tatsächliche Illitisierung handelt.

Eine weitere Unterteilung der Gruppen (in Tab. 3.2a+b) erfolgte im Hinblick auf die Randbedingungen der Experimente. Dabei wurden die oben erläuterten vier Parameter herangezogen. Da bei verschiedenen Autoren mehrere Reaktionen betrachtet werden, sind einige Veröffentlichungen auch in beiden Tabellen enthalten.

Tab. 3.2a. Gruppe der Publikationen von Experimenten, in denen erkennbare Veränderungen der Mineralstruktur beschrieben wurden

Literatur	Ausgangsmaterial	Lösungssystem	Transformations-system	Temperatur & Zeit
/CUA 96/	Mixed-Layer clay mit 15 % Illit	KCl 0.025 – 1M	Festphasenumwandlung	60 - 200 °C bis 180d
/HUA 87/	K-Beidellit, K-Montmorillonit	dest. H ₂ O	k.A.	300 - 375 °C bis 147d
/BAT 96/	Na-Montmorillonit, Ca-Montmorillonit	KCl 0.01, 0.1M	k.A.	25 - 90 °C 30 min
/EBE 93/	Kinney clay: Montmorillonit Wyoming clay: Montmorillonit mit Beidellit	KOH 0 – 3M	Festphasenumwandlung	35, 60 °C 42, 118, 270d
/KAS 91/ /KAS 92/	Wyoming clay (SWy-1), K-gesättigt	KCl 0.05M	k.A.	250 °C 50d
/EBE 77/	Beidellit-Gläser, Wyoming K-Bentonit	Dest. H ₂ O	k.A.	250 - 490 °C 6h - 266d
/ROA 98/	Lower Tertiary clay (90 % Smektit, 3 % Illit, 5 % Quarz, 2 % Kaolinit)	KCl 0.01, 1M	Festphasenumwandlung	180 - 350 °C 1 - 3d
/ROB 81/	Montmorillonit (Polkville, Chambers)	K ⁺ (400ppm) (+ Na, Ca, Mg)	Festphasenumwandlung	270, 350 °C 12h - 105d
/HUA 93/	Wyoming clay (SWy-1) Na-gesättigt	KCl 0.01, 1M	k.A.	250, 300 °C 15h - 80d
/INO 83/	Vermiculit, Rektorit, IMII-geordnete Glimmer/Montmorillonite (K- oder Ca-gesättigt)	KCl 0.02, 1M	k.A.	25 - 300 °C 1 - 64d
/KOM 83/	Wyoming (SWy-1), Ca- & Na-gesättigt, Vermiculit, Zeolithe	gesättigte NaCl- Lösung, MgCl ₂ -Lösung	k.A.	200, 300 °C 4 Wochen
/GÜV 91/	Illitische Gele (mit und ohne Mg, Fe)	dest. H ₂ O	k.A.	300 °C 7 - 90d
/EBE 78a/	Wyoming Bentonit	Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba als Chloride (0.5, 1M), BeSO ₄	k.A.	300, 400 °C 7, 30d
/WHI 88/	Wyoming Bentonit, K-gesättigt	dest. H ₂ O	Umwandlungs- und Neubildungsmechanismus	250 - 450 °C bis 220d
/LAH 80/	Montmorillonit (Polkville, Chambers)	K ⁺ (400ppm) (+ Na, Ca, Mg)	k.A.	200 - 300 °C 12h - 105d
/WHI 88/	Montmorillonit, K-gesättigt	dest. H ₂ O	k.A.	250 - 400 °C bis 60d
/EBE 78b/	Nat. Saponite (K, Na, Ca, Mg) Gele (K- & Mg-Saponit) Wyoming Bentonit (K, Na, Ca, Mg) Gel (K-Montmorillonit)	dest. H ₂ O	Austausch von Si gegen Al in Tetraederschicht; Al wird durch Smektitauflösung geliefert	250 - 500 °C 7 - 34d
/TSO 95/	Wyoming Smektit (SWy-1), Tsukinuno Smektit (SKu-F), K-gesättigt	dest. H ₂ O	zwei Reaktionen erster Ordnung, (high- & low- temperature)	95 - 300 °C, bis 477d

Tab. 3.2b. Gruppe der Publikationen von Experimenten, in denen keine erkennbaren Veränderungen der Mineralstruktur beschrieben wurden

Literatur	Ausgangsmaterial	Lösungssystem	Transformationsystem	Temperatur & Zeit
/EBE 93/	Wyoming Montmorillonit mit Beidellit-Anteil	0.1M KOH		35 °C, 118d
	Wyoming Montmorillonit mit Beidellit-Anteil (K-gesättigt)	dest. H ₂ O		60 °C, 28d
/EBE 77/	Wyoming Na-Bentonit	dest. H ₂ O		250 °C, 167d
/HOW 85/	Wyoming Bentonit (SWy-1) Na-gesättigt	künstl. Basaltgrundwasser (Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺)		150, 250 °C 30 - 180d
/KOM 83/	Wyoming (SWy-1), Ca- & Na-gesättigt	gesättigte NaCl-Lsg., MgCl ₂ -Lösung		200, 300 °C 4 Wochen
/EBE 78b/	Wyoming Bentonit (Na, Ca, Mg)	dest. H ₂ O		300 °C, 30d

3.3 Auswertung der veröffentlichten Experimente

Der überwiegende Teil der Experimente wurde in abgeschlossenen Systemen durchgeführt. Die Komponenten wurden in definierten Verhältnissen zusammengegeben und im Autoklaven verschiedenen Temperaturen und Drücken ausgesetzt. Als Analysemethoden wurden vorwiegend XRD, FTIR, DTA/TG, NMR und nasschemische Analysen verwandt.

3.3.1 Parameter ‚Zusammensetzung des Ausgangsmaterials‘

In den betrachteten Publikationen kamen die unterschiedlichsten Tonminerale zum Einsatz, hauptsächlich jedoch Wyoming-Ton, daneben aber auch Mixed-Layer I/S, Vermikulit, Zeolith, Saponit sowie verschiedene synthetische Gele. Meist wurde die Fraktion < 2 µm eingesetzt.

Ein entscheidender Parameter für eine beschleunigte Umwandlung scheint die Verfügbarkeit von Kalium zu sein. Wesentliche Umwandlungen zu Illit wurden insbesondere dann beobachtet, wenn Kalium auch in der Zwischenschicht bereits verfügbar war. /INO 83/ publizierte bislang als einziger systematische experimentelle Arbeiten zum Einfluss des Ausgangsmaterials auf den Reaktionsverlauf. Außerdem kontrollierte er seine Reaktionsprodukte auf Irreversibilität der K-Fixierung. Danach wies ein Ca-belegter Montmorillonit bei gleichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, KCl-

Konzentration, pH-Wert und Zeit) eine wesentlich geringere Beeinflussung auf als derselbe, aber zuvor mit Kalium belegte Montmorillonit (Ca-Belegung: Quellvermögen sinkt von 100 % auf 90 %; K-Belegung: Quellvermögen sinkt von 100 % auf 40 %).

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Montmorillonit als reine Phase und in Form einer regelmäßigen Wechsellagerung von Illit-Smektit wird ebenfalls in dieser Arbeit dargestellt. Bei gleichen Reaktionsbedingungen einer solchen regelmäßigen Illit-Smektit-Wechsellagerungsstruktur (Quellungsvermögen: 20 %) und eines Montmorillonits, beide K-belegt, wird deutlich, dass das Quellvermögen des Montmorillonits bei niedrigen Temperaturen (150 °C) konstant bleibt (~100 %), bei Temperaturerhöhung auf 300 °C jedoch rapide abnimmt (auf 40 %). Beim I/S-Material wird das Quellvermögen von ~20 % im gesamten betrachteten Temperaturbereich nicht verändert. Das lässt darauf schließen, dass quellfähigen Schichten in geordneten I/S-Strukturen bei höheren Temperaturen stabiler sind als die des Montmorillonits /INO 83/. Ähnliches wird auch durch Arbeiten von /CUA 96/ an unregelmäßigen Illit-Smektit-Wechsellagerungen beobachtet. Bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen (KCl-Lösung, Temperatur) veränderte sich der Illit-Anteil nach 180 Tagen von ursprünglich 15 % auf 30 %. Die dort angegebenen Illit-Anteile sind zu bezweifeln. Die dort auch angegebene Mineralformel dieser Wechsellagerung belegt nach /SRO 92/ ein Illit-Anteil von 25 %. Dies resultiert nicht nur aus dem Gehalt an Al^{IV} in der Tetraederschicht, sondern auch akkurat aus der mit dem SRODON-Modell übereinstimmenden Höhe der angegebenen Zwischenschichtladung. In jedem Fall ist ein deutlich geringerer Reaktionsumfang als bei reinem Montmorillonit festzuhalten.

Auch innerhalb der dioktaedrischen Smektit-Gruppe sind unterschiedliche Reaktionspotentiale zu beobachten. Bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen ist die Illitierungsrate von K-Beidellit größer als die von K-Montmorillonit /HUA 87/. Dies ist insofern nachvollziehbar, da keine wesentlichen Änderungen in der Tetraederschicht vollzogen werden müssen, sondern nur noch in der Oktaederschicht (Al^{VI} -Substitution). Eine solche Al^{VI} -Substitution ist auch als natürlicher Prozess unter einem geringen energetischen Aufwand zu beobachten – Mg für Al im Verlaufe der Diagenese und Fe^{2+} für Al im Verlaufe von Verwitterungsprozessen.

Generell erwiesen sich unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen trioktaedrische Smektite stabiler als dioktaedrische Smektite /EBE 78b/. Aus hypersalinaren Sedimenten sind authigene Fe-Illite bekannt /BAK 97/. Aber der bei trioktaedrischen Smektiten dann erforderliche Austausch von Mg durch Al in der Oktaederschicht scheint die Um-

wandlungsgeschwindigkeit zu hemmen, obwohl trioktaedrische Smektite in der Tetraederschicht bereits eine höhere Si-Substitution durch Al aufweisen als die dioktaedrischen Smektite.

Die Schichtladung des Ausgangsmaterials scheint ebenfalls eine Einflussgröße bei der Illitisierung zu sein. /TSO 95/ stellten fest, dass bei Material mit geringer Schichtladung (Wyoming Smektit: 0.34) die Illitisierung langsamer fortschreitet als bei Material mit höherer Schichtladung (Tsukinuno Smektit: 0.49). Energetisch ist dies durchaus vor dem Hintergrund der Hydratationsenergie nachvollziehbar. Es könnte jedoch auch sein, dass Kristallinitätsunterschiede für das Reaktionsverhalten mit verantwortlich sind. Dies ist in dieser angeführten Arbeit nicht berücksichtigt worden.

Die vorliegenden Arbeiten ergeben keine weiteren Rückschlüsse zum Einfluss von Korngröße und Kristallinität der Ausgangssubstanzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

3.3.1.1 Fazit Parameter ‚Zusammensetzung des Ausgangsmaterials‘

Die Ermittlung der Quellfähigkeit war z. T. ungenau, da oft keine Unterscheidung zwischen reversibler und irreversibler K-Fixierung gemacht wurde. Die irreversible Quellfähigkeit war bei niedrigen Temperaturen geringer als bei höheren.

Es kann jedoch festgehalten werden, dass sofern Kalium verfügbar ist (nach Möglichkeit bereits in der Zwischenschicht des Smektits, ansonsten in der Lösung), sowohl lediglich eine Reduzierung der Quellfähigkeit (Partikel-Kontraktion) als auch tatsächlich eine Umwandlung zu Illit resultieren kann.

Montmorillonit in Wechsellagerungsstrukturen, nicht K-belegte Zwischenschichten, reduzierte Ladungen in der Tetraederschicht und trioktaedrische Smektite verzögern bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen eine Illitisierung.

3.3.2 Parameter ‚Zusammensetzung der Lösung‘

Der überwiegende Teil der Autoren hat Kaliumchloridlösung verschiedener Konzentration oder destilliertes Wasser eingesetzt. Weiterhin kamen auch KOH-, NaOH- und NaCl-Lösungen zum Einsatz sowie verschiedene Alkali- und Erdalkalitionen enthaltende Lösungen.

Veränderungen in der Quellfähigkeit wurden dann beobachtet, wenn im Reaktionsansatz eine Kaliumquelle vorhanden war, sei es die kaliumhaltige Lösung, die eingesetzt wurde, das K-gesättigte Ausgangsmaterial oder kaliumhaltige „Verunreinigungen“ wie K-Feldspat.

Beim Einsatz von Lösungen, die ein Übergewicht an Na, Ca oder Mg enthielten, wurde das Quellverhalten der Smekтите deutlich weniger beeinflusst und die Umwandlung zu Illit gehemmt /EBE 78a/. Das wird damit erklärt, dass diese Konkurrenz-Kationen höhere Hydratationsenergien als Kalium haben. Je größer die Hydratationsenergie der Zwischenschichtkationen ist, desto größer muss die Schichtladung der 2 : 1 Schichtsilikate sein, um das Kation zu dehydratisieren. Das wiederum heißt, dass für die Fixierung einer gleichen Menge von Na, Ca etc. gegenüber Kalium zunächst mehr Si^{4+} durch Al^{3+} substituiert werden muss, um eine höhere Schichtladung aufzubauen, was zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Denkbar sind bei Gegenwart anderer Kationen außer K, dass auch andere Umwandlungsprozesse vonstatten gehen (Vermikulitisierung, Palygorskit-Bildung bei Mg-reicher Lösung). Ein weiterer Faktor mag darin bestehen, dass Kalium unter Abgabe seines Hydratwassers dazu neigt, einen Zwischenschichtkollaps zu bewirken, der zu einer Verminderung der Quellfähigkeit führen kann. Für Na, Mg und Ca ist dies nicht bekannt.

Das Verhältnis von Feststoff zu Lösung wurde nur von einem Autoren ausführlich untersucht. /WHI 90/ schlussfolgerte, dass es in Systemen, die eine geringere Masse Flüssigkeit im Verhältnis zum Feststoff enthalten, zu einer „Behinderung“ der Illitisierungsreaktion kommt. Vermutlich ist hier der Begriff der „Behinderung“ jedoch nicht sauber gewählt. Von einem thermodynamischen Gesichtspunkt aus betrachtet, verläuft jede Reaktion solange, bis sich die Aktivitätenverhältnisse von Produkten und Edukten so verschoben haben, dass die Gleichgewichtsbedingung für diese Reaktion erfüllt ist. Wird mehr Lösung relativ zum Festkörper angeboten, ist folglich eine höhere Umsetzung des Festkörpers erforderlich, um die Gleichgewichtsbedingung (der Illitisierung) zu erfüllen. Der Befund, dass der Umsatzgrad von Smektit zu Illit durch eine Änderung

des Feststoff-Lösungsverhältnisses erhöht werden kann, könnte jedoch ein Hinweis darauf sein, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Illitisierung nicht die Reaktion selbst ist, sondern der An- und Abtransport von Edukten und Produkten.

In einigen Untersuchungen wurde die Freisetzung von SiO_2 gemessen /CUA 96/, /KAS 91/, /LAH 80/. Der Anstieg des $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ -Gehalts in der Lösung ist innerhalb der ersten 30 - 50 Tage sehr stark, erreicht danach aber ein Niveau, dem ein nur noch langsamer Anstieg folgt. Dieses Verhalten wird von einigen Autoren als Auflösung der Verunreinigungen beurteilt, andere gehen von einer Auflösung der smektitischen Struktur aus. /TSO 95/ stellten diese beiden unterschiedlichen Anstiege auch bei der Veränderung der Quellfähigkeit in einem ähnlichen Reaktionszeitraum fest. Sie leiteten daraus auch zwei unterschiedliche Reaktionsprozesse hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit ab.

Fast alle ausgewerteten experimentellen Untersuchungen fanden in geschlossenen Systemen statt. /KAS 91/ beobachteten Illitisierungsreaktionen in einer hydrothermischen Durchflussapparatur und stellten fest, dass der Illitisierungsgrad ihrer Versuche größer war als der anderer Veröffentlichungen für geschlossene Systeme. Im Lichte der oben gemachten Ausführungen über die Relevanz des An- und Abtransports von Edukten und Produkten ist dieser Befund erklärlich.

Nur eine Minderheit der Autoren hat keine Veränderungen des Ausgangsmaterials festgestellt (Tab. 3.2b). Dabei kamen vorrangig Na-dominante Lösungen mit keinem oder nur geringem K-Anteil zum Einsatz oder es wurde ein Na-Montmorillonit in Verbindung mit destilliertem Wasser als Ausgangsmaterial verwendet.

3.3.2.1 Fazit Parameter ‚Zusammensetzung der Lösung‘

Die Zusammensetzung der Lösung kann ebenfalls Einfluss auf den Prozess der Illitisierung nehmen. Auch hier wirkt sich eine Verfügbarkeit von Kalium positiv auf den Reaktionsverlauf aus. Die Anwesenheit anderer Kationen mit größerer Hydratationsenergie hemmt die Umsetzung von Smektit zu Illit.

Der Aspekt der gerade angeführten möglichen Zweistufigkeit der Umwandlungsreaktion wird bei der Betrachtung der Thermodynamik des Prozesses noch einmal näher in seinen Konsequenzen erläutert.

3.3.3 Parameter ‚Zeit‘

Dieser Parameter wurde unter dem Aspekt betrachtet, ob die zu erwartenden Veränderungen bei dem geplanten Experiment-Ansatz des Projektes von maximal 580 Tagen auch eine ausreichende thermodynamische Datengrundlage darstellen werden, um eine entsprechenden Gewährleistungszeitraum für die Barrierekonstruktion ableiten zu können.

Die einbezogenen experimentellen Untersuchungen umfassten Zeiträume von 30 Minuten bis 477 Tagen. Soweit dokumentiert, wurde jeweils ein asymptotischer Reaktionsverlauf ersichtlich. Ferner ergeben die verschiedenen Messungen von $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ und z. T. auch Al in den Lösungen sowie die Angaben von /TSO 95/ zur Quellfähigkeit Hinweise auf einen zweistufigen Reaktionsverlauf der Illitbildung bzw. der K-bedingte irreversible Schichtkontraktion (siehe auch Abschnitt Parameter ‚Zusammensetzung der Lösung‘).

Somit wird davon ausgegangen, dass die im Projekt vorgesehene Experimentdauer ausreichend sein wird.

3.3.4 Parameter ‚Temperatur‘

Aus den bislang ausgewerteten Literaturstellen lässt sich auf eine beschleunigte Umwandlung von Smektit zu Illit vor allem dann schließen, wenn, in Abhängigkeit von der Lösung, oberhalb von 250 °C gearbeitet wurde.

Wie oben bereits erläutert, gibt es Belege, dass bei Temperaturen unter 250 °C Änderungen des Quellverhaltens auftreten können. Sowohl /HOW 85/ als auch /TSO 95/ betonen die Existenz von unterschiedlichen Reaktionsmechanismen bei Hoch- und Tieftemperaturexperimenten hinsichtlich der jeweiligen erforderlichen Aktivierungsenergie. Dies könnte sich u. E. in unterschiedlichen Wachstumsmechanismen von Illit auswirken. Ferner wirken die bereits erwähnten beiden unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten im Zusammenhang mit dem asymptotischen Reaktionsverlauf.

Aus den bisherigen Arbeiten der Arbeitsgruppe um V. Šucha (Bratislava) kommt der Hinweis, dass bei niedrigen Temperaturen ($< 150\text{ °C}$) und Gegenwart salzhaltiger Lösungen eine Initial-Temperatur als Voraussetzung einer schnellen Illitisierung für erforderlich vermutet wird (siehe Kapitel 4).

Insgesamt lässt sich jedoch das Fazit ziehen, dass bei K-Verfügbarkeit höhere Temperaturen zu einer Verstärkung der Illitisierungsreaktion führen.

Werden Bentonite im Nahfeld eines Endlagers für wärmeentwickelnde Abfälle verwendet, sind Temperaturen von 150 °C nur dann zu erwarten, wenn der Bentonit in direktem Kontakt zur Oberfläche des Einlagerungsbehälters steht. Da die Einlagerung solcher Abfälle so geschehen wird, dass 150 °C nicht überschritten werden, ist mit den gesetzten Versuchstemperaturen von 25 , 90 und 150 °C der relevante Bereich abgedeckt.

3.3.5 Parameter ‚Umwandlungsmechanismus‘

Es werden in Abhängigkeit von der errechneten Aktivierungsenergie zwei unterschiedliche Umwandlungsmechanismen diskutiert - bei einer geringen Aktivierungsenergie eine Feststoffumwandlung und ansonsten eine Auflösung und nachfolgende Ausfällung. Dies wäre eine parallele Beobachtung zu der Diskussion zweier Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von Hoch- und Tieftemperaturbedingungen (s. o.).

Es wird allgemein angenommen, dass beide Mechanismen in Abhängigkeit von den externen Bedingungen auftreten. Bei hohen Temperaturen und großen Mengen an Zwischenschichtwasser erfolgen die Interpretationen häufig anhand des Modells der Auflösung und Rekristallisation. Bei UTD-relevanten Bedingungen wären demnach verstärkt Aspekte einer ‚solid-state-transformation‘ zu beachten.

3.3.6 Auswertung Analytik und Thermodynamik

Die erheblich unterschiedlichen Umwandlungszeiten zu Illit resultieren nicht nur aus den verschiedenen experimentellen Parametern, sondern auch aus häufig fehlenden bzw. unzureichenden phasenanalytischen Untersuchungen der Reaktionsprodukte. Zumeist wird nicht zwischen der bekannten Erscheinung der Kristallitkontraktion bei Kalium-Gegenwart (incl. der Einschätzung des reversibel/irreversibel-Verhältnisses dieser Kontraktion) und einer tatsächlichen Strukturumwandlung infolge der Illitisierung unterschieden. Somit geben die oben angeführten Zeiten keine Gewähr, dass tatsächlich eine irreversible Umwandlung bzw. irreversible Reduzierung der Quellfähigkeit des Tonmaterials vorliegt.

Auch eine unterschiedliche Betrachtungsweise von Smektit-, Illit- und Mixed-Layer-Strukturen wird ersichtlich (‘fundamental particle’ vs. ‘true interstratified illite’). Dadurch werden die Ergebnisse der Arbeiten nicht geändert, jedoch weitere analytische Möglichkeiten offenbart (HRTEM, AFM).

Thermodynamische Studien von Smektit und Mixed-Layer I/S führten ebenfalls zu gegensätzlichen Meinungen. Eine Anzahl von Autoren interpretiert Illit und Smektit als getrennte und thermodynamisch einheitliche Phasen /ROS 85/, /SAS 87/. Andere betonen die Existenz von vier thermodynamischen Phasen: Smektit, Illit und zwei Mixed-Layer I/S, definiert durch die Schichtanordnung /AJA 91a/, /AJA 91b/, /AJA 91c/.

Bei der Bewertung der Literatur ist festzustellen, dass der Fortschritt des Illitisierungsprozesses in Gegenwart von Kalium-Lösungen meist nur anhand der veränderten Quellfähigkeit des Produkts gegenüber dem Ausgangsmaterial beschrieben wurde. Unklar bleibt, ob es sich bei den beobachteten Erscheinungen um (partiell) irreversible Kalium-Fixierung oder tatsächliche Illitisierung handelt. In den meisten der erfassten Publikationen erfolgt die Berechnung der kinetischen Daten jedoch aus den Röntgendiffraktogrammen.

Die Kinetik der Illitisierung wurde sowohl in experimentellen Studien untersucht als auch aus Naturbeobachtungen abgeleitet. Die aus diesen Daten gewonnenen Umwandlungszeiten für 80 % des Smektitis reichen von 5000 bis 10^8 Jahren, sogar für ähnliche Temperaturen, obwohl sich die flüssigen Komponenten unterscheiden. Die für diesen Prozess berechneten Aktivierungsenergien liegen zwischen 3,5 und 35 kcal/mol.

Die Variation der einzelnen Parameter bei den experimentellen Untersuchungen ist in Tab. 3.2 ersichtlich.

Um ganzheitliche Aussagen treffen zu können, sind unserer Meinung nach eine Vielzahl von unterschiedlichen phasenanalytischen Untersuchungen notwendig. Als ein extremes, einseitiges Beispiel kann folgende Veröffentlichung angesehen werden. /BAT 96/ beschreiben Ergebnisse der Untersuchungen von Smektiten, die innerhalb von 300 Sekunden einer Umwandlung zu Illiten bei Einwirkung von Temperatur und Kaliumlösungen unterlegen haben sollen. Diese Aussagen beruhen nur auf Interpretationen von Röntgendiffraktogrammen. Im Gegensatz dazu konnte bereits in /WHI 88/ nachgewiesen werden, dass die Quellfähigkeit eines Kalium-gesättigten Bentonits bei hohen Temperaturen (250 - 450 °C) abnahm, allerdings durch Sättigung der Reaktionsprodukte mit Natriumlösung viele der kollabierten Schichten wieder aufgeweitet werden konnten. Dieses Verhalten zeigt, dass viele der 10 Å - Schichten nicht illitisch waren. Das Zwischenschichtkation Kalium war nicht fixiert.

Solche Widersprüche belegen, dass aus den verschiedenen experimentellen Daten unterschiedliche Schlussfolgerungen gezogen werden können. Also besteht ebenfalls die Gefahr einer Fehlinterpretation bezüglich der Auswertung von nur einer Analyse-methode.

4 Untersuchungen natürlicher Analoga

Die Klärung der Reaktionsmechanismen, die zur Bildung der heutigen Illite in den Zechsteinsalzformationen geführt haben, kann wertvolle Informationen zur Frage des Langzeitverhaltens von technischen Tonbarrieren in UTD's und Endlagern in Salzformationen liefern. Dies Ziel wurde über eine gezielte Charakterisierung von Tonmineralen unterschiedlicher Tonformationen /KAS 97/ verfolgt. Zur Charakterisierung gehören die Bestimmung der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung, der kristallographischen und mikrostrukturellen Eigenschaften, Informationen zu den Eh-pH-Bedingungen, unter denen die Illitisierung ablief, sowie Informationen zum Herkunftsgebiet und dem Chemismus der Ausgangsgesteine, die zur Bildung der Smekтите und später der Illite geführt haben.

Untersucht wurden:

1. 200 Mio. Jahre alte Salztone aus dem Zechsteinsalz des Salzbergwerks Bernburg
2. Tone aus dem Deckgebirge von Gorleben; Probe 5875 ein grüner Tertiärton aus der Tiefbohrung GoHy 1302, Probe 5876, bröselige schwarze Tone aus dem Lauenburger Ton, Probe 5877 aus dem Geschiebemergel am Kontakt Ton - Steinsalz - Hutgestein, aus dem Bereich des Kaliflözes Staßfurt, aus der gleichen Bohrung GoHy 1302, Probe 5878, Ton aus der flöznahen Brekzie, aus der Bohrung GoHy 515
3. Tone aus dem slovakischen Becken, aus unterschiedlichen Teufen und mit unterschiedlicher Zusammensetzung des Porenwassers
4. rezente umgewandelte Tone aus ca. 1000 Jahre alten Erdhügeln im Amazonasbecken.

4.1. Salztone aus Bernburg

Als Ergebnis der Untersuchungen an Salztönen sollten folgende Fragen beantwortet werden:

1. Wurden im Zechsteinmeer ausschließlich quellfähige Montmorillonite abgelagert oder wurden je nach Herkunftsgebiet der Tone Montmorillonite und/oder Mixed-Layer-Mineralen mit unterschiedlicher Quellfähigkeit sedimentiert?
2. Welche Illit-Modifikationen treten in den Salztönen bevorzugt auf? Sind es die 1M-Illite¹ mit niedrigerer Symmetrie, die sich zuerst bei niedrigen Temperaturen bilden oder die höhersymmetrischen 2M₁-Illite², die aus 1M-Illiten bei steigenden Temperaturen hervorgehen?
3. Treten in den Salztönen noch Reste quellfähiger Smektiten auf oder sind diese tatsächlich quantitativ in nicht mehr quellfähige Tone umgewandelt worden?

Belastbare Bestimmungen solcher Art an Salztönen gab es, wegen der Schwierigkeiten, die Polymorphismen in Gemengen verschiedener Tonminerale zu bestimmen, bisher noch nicht. Mit neuen Analysetechniken ist dies heute möglich /KAS 97/. Die detaillierten Untersuchungsergebnisse an einem Grauen Salzton, Probe TS2007 und einem Roten Salzton Probe TS2008 aus dem Salzbergwerk Bernburg wurden bereits im Abschlussbericht „Untersuchungen zur Quellung von Bentoniten in hochsalinaren Lösungen“ des BMBF-Vorhabens 02E8986 /HER 02/ vorgestellt. Hier sollen daher nur zusammenfassend die Schlussfolgerungen aus diesen Untersuchungen hervorgehoben werden.

Elektronenmikroskopisch konnten mittels Elektronenbeugung sowohl 1M- als auch 2M-Illite sowie Wechsellagerungsstrukturen nachgewiesen werden. Die 2M₁-Illite entsprechen Detritus, der in dieser Form bereits ins Zechsteinmeer gelangt sein dürfte. Die 1M-Illite sind entweder als solche ins Zechsteinmeer eingetragen worden oder, was wahrscheinlicher ist, aus den 2M₁ Polytypen hervorgegangen. Es kann nicht entschieden werden, ob die Umwandlung diagenetisch kurz nach der Sedimentation, oder lang-

¹ 1Md-Modifikation, Tieftemperaturmodifikation des Illits; 1 = Elementarzelle bestehend aus Dreischicht(TOT)-Verband, M = Symmetrie der Elementarzelle ist monoklin, d = „disorder“, d. h. geringer kristallographischer Ordnungsgrad.

fristig im Laufe der 200 Mio. Jahre erfolgte. Insoweit war die Untersuchung der Salztone im Hinblick auf die Fragestellung nach den Umwandlungsreaktionen und deren Kinetik nicht so ergiebig wie erhofft. Anders allerdings als in der bisherigen Literatur, berichtet /WIT 94/, treten im Grauen Salzton auch quellfähige Illit/Montmorillonit-Wechselagerungen mit einem Montmorillonitanteil von ca. 40 bis 50 % auf. Die Anteile dieser Wechselagerungen am Gesamtmineralbestand des Salztons sind jedoch so niedrig, dass sie einen Quelldruck und damit eine Dichtwirkung nicht aufbauen können.

4.2 Tone aus dem Deckgebirge des Salzstocks Gorleben

4.2.1 Aufgabenstellung und Präparation

Als natürliches geologisches Referenzmaterial zur Charakterisierung des Einflusses von natürlichen Salzlösungen auf den Illitisierungsprozess wurden vier Proben des Raumes Gorleben ausgewählt (5875, 5876, 5877, 5878). Eine gezielte phasenanalytische Charakterisierung sollte hierfür mögliche Indizien zur Einflussnahme von Salzlösungen auf den detritischen Mineralbestand und vor allem auf die Illitisierung überprüfen. Vor allem sollte die Frage berücksichtigt werden, ob überhaupt noch quellfähige Schichtsilikate in Salztönen nachweisbar sind.

Da für solche Prozesse insbesondere Umwandlungen und/oder Neubildungen im Korngrößenbereich $< 2 \mu\text{m}$ zu erwarten sind, wurde diese Fraktion vor allem transmissionselektronenmikroskopisch untersucht. Dabei standen die qualitative Erfassung des Tonmineralbestandes, die Ermittlung der jeweiligen Mineralformeln anhand von TEM-EDX-Analysen und die Interpretation der ermittelten Mineralformeln, insbesondere der Tonminerale aus dem Illitisierungsprozess, hinsichtlich einer Einschätzung des Diagenesegrades zueinander im Vordergrund.

² 2M-Modifikation, Hochtemperaturmodifikation des Illits, stabil zwischen 200 - 350°C; 2 = zwei Dreischichtverbände(TOT-Schichten) je Elementarzelle, gegeneinander versetzt, mit monokliner Symetrie /VEL 63/.

Die Proben 5876, 5877 und 5878 wurden zuvor mittels Dithionit-Behandlung von Fe-Oxiden und -hydroxiden befreit, so dass eine bessere Dispergierfähigkeit der Tonminerale erreicht werden konnte. Die Suspension mit der Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$ wurde in einer sehr verdünnten Konzentration auf 3,5 mm Cu-Netze für die Transmissionselektronenmikroskopie aufgebracht.

4.2.2 Mineralbestand der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$

Nachfolgend ist der in der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ der Proben 5875 ... 5878 erkennbare Mineralbestand zusammengefasst:

Probe 5875:

Es dominieren beidellitische Phasen $>$ Montmorillonit und Illit-Smektit-Wechselagerungen $>$ Vermikulit und Wechsellagerungen von meist dioktaedrischem Smektit mit trioktaedrischem Vermikulit. Darüber hinaus enthält die Feinfraktion auch Quarz, amorphe Si-O-Phasen (Opal CT ?), Kalifeldspat und in Spuren auch Titanoxide (Rutil bzw. Anatas) und Apatit.

Der Anteil der beidellitischen Phasen ist im Vergleich mit den anderen drei Proben hier sehr auffällig.

Probe 5876:

In dieser Probe herrschen insbesondere Illit-Smektit-Wechsellagerungen (Abb. 4.2) und Montmorillonit vor. Beidellit tritt untergeordnet auf. Vermikulitische Strukturen konnten nicht nachgewiesen werden. Ferner wurden Quarz, amorphe Si-O-Phasen (Opal CT ?), alterierter Kalifeldspat und trotz vorheriger Dithionit-Behandlung auch noch verschiedene Fe-reiche Phasen (Pyrit, Hydroxide, Fe-Montmorillonit) detektiert.

Probe 5877:

Montmorillonit und Illit-Smektit-Wechsellagerungen sind die Hauptphasen dieser Probe. Außerdem enthält diese Probe auch signifikante Anteile an Saponit, Vermikulit und Wechsellagerungen von meist dioktaedrischen Smektit mit trioktaedrischem Vermikulit. Beidellitische Strukturen wurden nur in Spuren erfasst. Quarz, amorphe Si-O-Phasen

(Opal CT ?) und bislang nicht näher identifizierte Mg-Silikate sind darüber hinaus auch in dieser Probe vereinzelt enthalten. Die Zusammensetzung der angetroffenen Mg-Silikate ist sehr variabel, so dass von verschiedenen Formen auszugehen ist. Dabei könnten Mg-Oxide, stark Mg-betonter Augit und ein nahezu reiner Mg-Chlorit vermutet werden. Dies wäre innerhalb der vier untersuchten Proben der einzige Hinweis auf Chlorit.

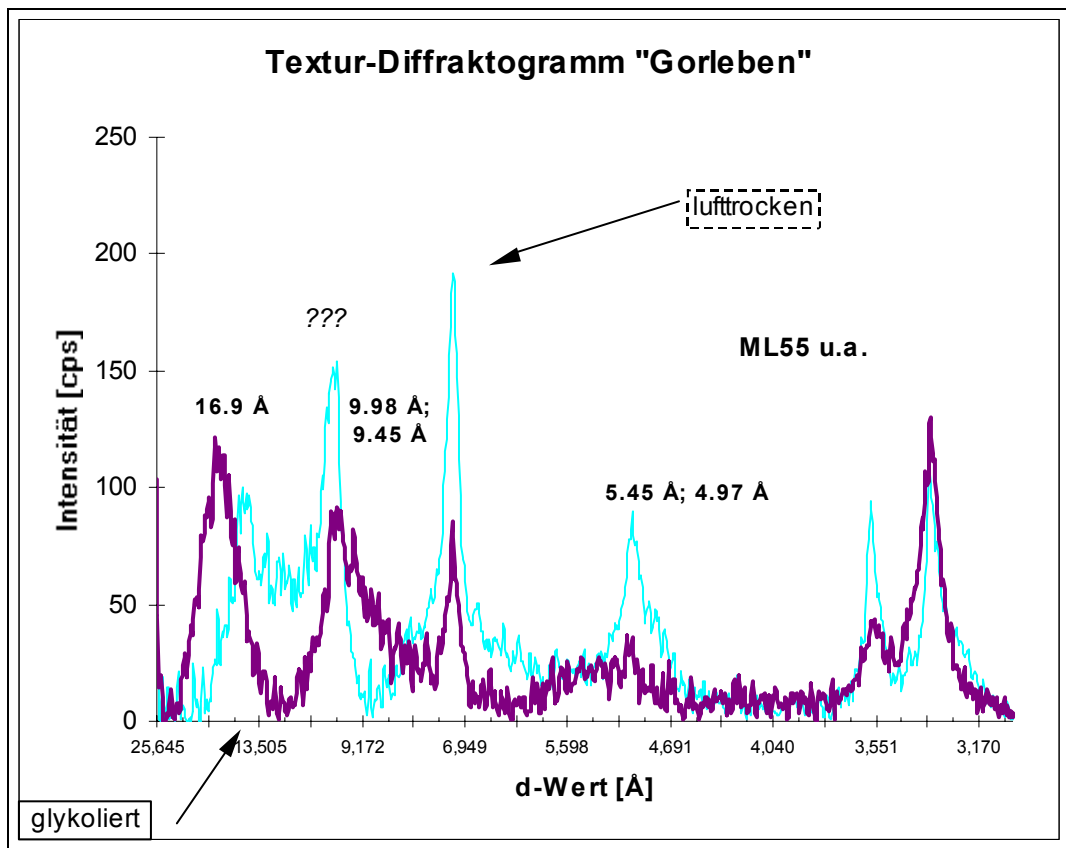


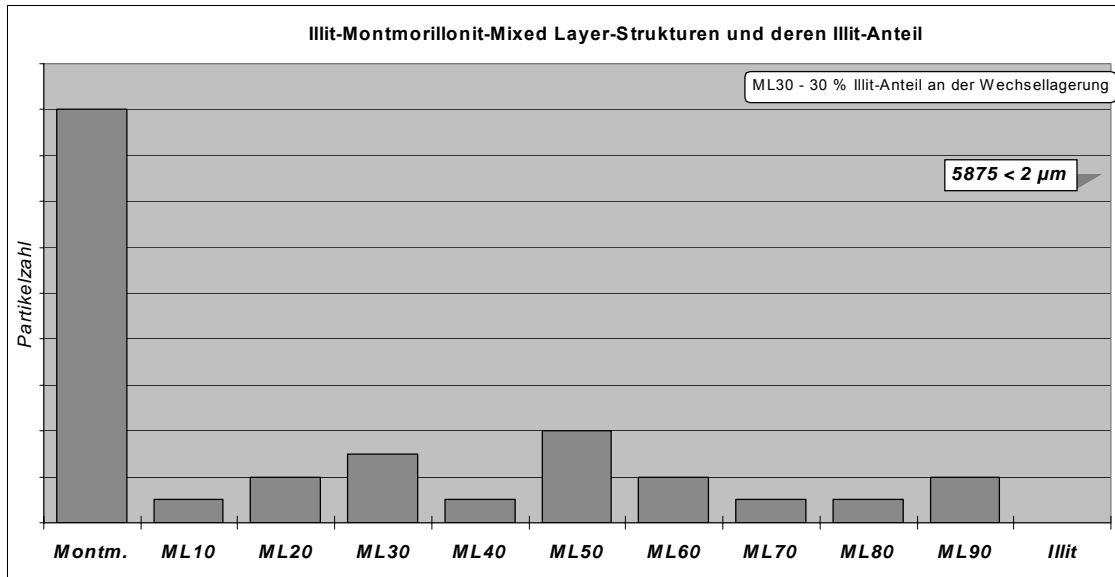
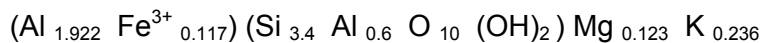
Abb. 4.1 Röntgendiffraktogramm eines Texturpräparates der Fraktion < 2 µm der Gorleben-Deckgebirgsprobe 5878

Das Röntgendiffraktogramm in Abb. 4.1 zeigt die Aufnahme einer lufttrockenen und ethylenglykol-gesättigten Probe mit Co-Strahlung. Sie ist ein deutlicher Beleg für das Vorhandensein quellfähiger Schichtsilikate (Peak bei 16,9 Å). Anhand der Position der 2. (9,45 Å) und 3. Interferenzzuordnung (5,45 Å) ist eine Illit-Smektit-Wechselagerung mit einem dominierenden Illit-Anteil von 55 % nachweisbar.

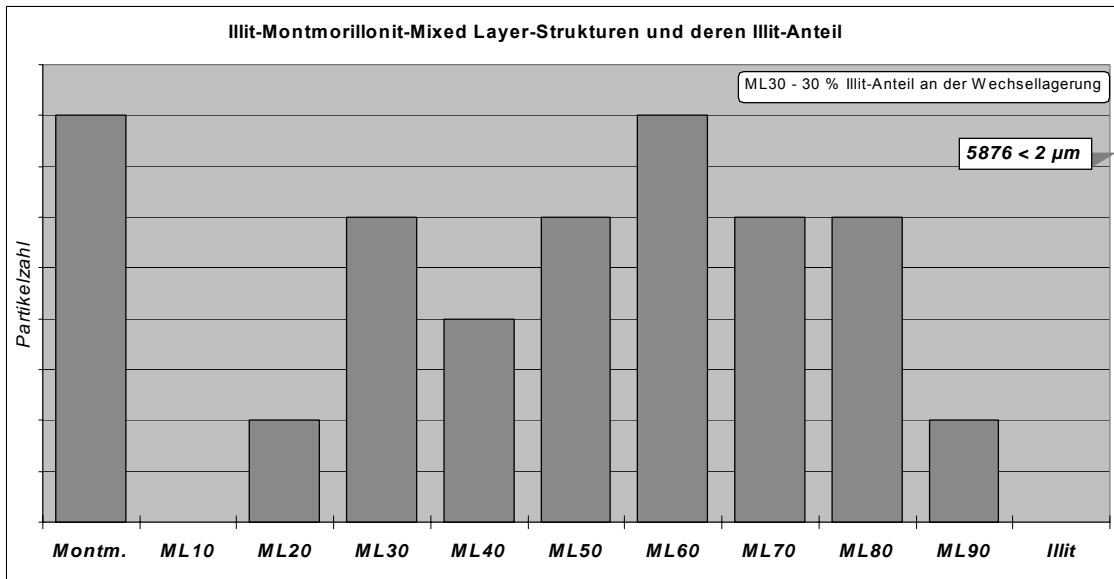
Probe 5878:

Diese Probe enthält ebenfalls Montmorillonit und Illit-Smektit-Wechselagerungen, (siehe Abb. 4.2) Vermikulit und Wechselagerungen von meist dioktaedrischem Smektit mit trioktaedrischem Vermikulit und gerinfügig mehr als in der Probe 5877 beidellitische Phasen. Nur in dieser Probe ist für die Fraktion < 2 µm auch Illit elektronenmikroskopisch nachweisbar. Quarz, amorphe Si-O-Phasen (Opal CT ?) und nicht näher charakterisierbare Mg-Silikate gehören ebenso wie Apatit und alterierter Kalifeldspat zum Mineralbestand dieser Probe (z. T. nur in Spuren).

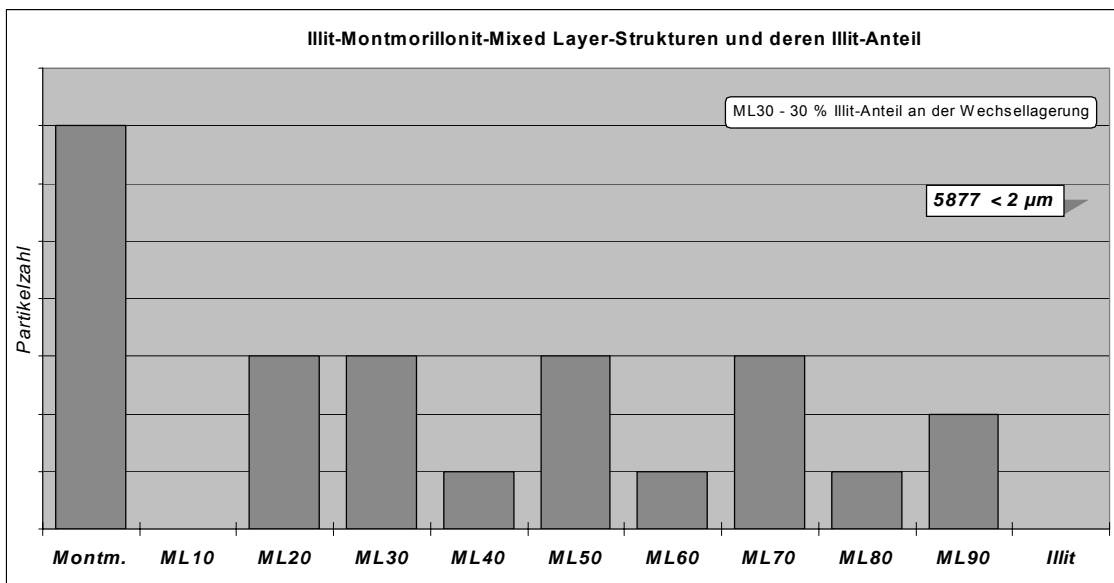
Eine EDX-orientierte Entscheidung zwischen Beidellit und strahlungsempfindlichem Kaolinit ist nicht unproblematisch. Jedoch weisen Morphologie und ständige Mg- Beimengungen auf das Vorkommen von Beidellit hin. Die Zusammensetzung von Beidellit, beispielsweise der Probe 5875, kann wie folgt angegeben werden:



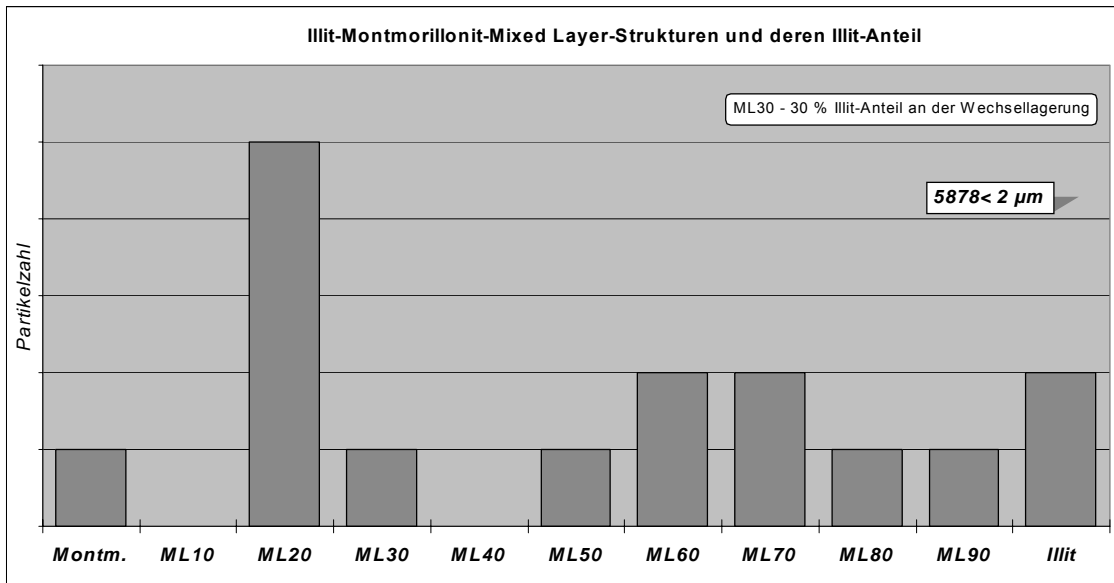
- **Probe 5875**



- Probe 5876



- Probe 5877



- **Probe 5878**

Abb. 4.2 Charakterisierung der Muskovit-Montmorillonit-Wechsellagerungsstrukturen in den Proben 5875, 5876, 5877 und 5878 hinsichtlich des Illitschichtanteiles dieser Wechsellagerungen (Differenzierung mittels TEM-EDX)

4.2.3 Charakterisierung der dioktaedrischen Wechsellagerungsstrukturen

Die Probe 5875 Abb. 4.2 weist einen hohen Anteil an Montmorillonit auf. Der Illitschicht-Anteil der Illit-Montmorillonit Mixed-Layer-Strukturen ist bis auf das Fehlen von reinem Illit gleichermaßen auf die gesamte Bandbreite verteilt.

Im Gegensatz dazu dominieren in der Probe 5876 die Wechsellagerungsstrukturen in der Summe gegenüber Montmorillonit. Auch hier ist in den Wechsellagerungsstrukturen nahezu die gesamte Bandbreite der Illit-Anteile beteiligt. Jedoch scheint es einen Schwerpunkt bei einem Illit-Schichtanteil in diesen Wechsellagerungen von ca. 60 % zu geben.

Die Probe 5877 weist zur Probe 5875 eine ähnliche Montmorillonit und Muskovit-Montmorillonit-Wechsellagerungscharakteristik auf. Jedoch erscheint der Anteil an Wechsellagerungsstrukturen in der Probe 5877 höher zu sein.

In der Probe 5878 tritt Montmorillonit nur untergeordnet auf. Dafür ist erstmals in diesem Korngrößenbereich < 2 µm Illit nachweisbar. Hinsichtlich der Illit-Schichtanteile in den Wechsellagerungsstrukturen scheint eine bimodale Verteilung erkennbar zu werden: (i) ein Schwergewicht bei einem Illit-Schichtanteil bei 20 % und (ii) ein weiteres Schwergewicht bei 70 % Illit-Schichtanteil.

Eine Einschätzung zum Illitisierungsgrad aus diesen Darstellungen (Abb. 4.2) setzt gleiche stratigrafische und lithofazielle Positionen der Proben voraus und bedarf der Kenntnis solcher Einflussgrößen, wie:

- Charakterisierung des Primärmaterials (Montmorillonit und/oder Wechsellagerungen bereits als Detritus)
- Charakterisierung der früheren Temperatur- und Druckverhältnisse

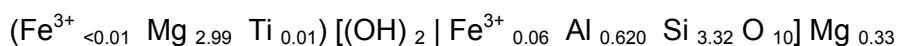
Nur wenn die Geologie diese Voraussetzungen für alle vier Proben gleichermaßen bestätigen kann, wäre ein geringfügig zunehmender Illitisierungsgrad von 5875 & 5877 < 5876 < 5878 annehmbar.

4.2.4 Charakterisierung der vermikulitischen Strukturen

Während in der Probe 5876 keine vermikulitischen Phasen nachweisbar waren, erfolgte dies signifikant für die anderen drei Proben in Form von Mg-Vermikulit und Wechsellagerungen von meist dioktaedrischem Smektit mit Vermikulit. Besonders häufig treten diese Phasen in der Probe 5877 auf, wo auch weitere Mg-Silikate vorliegen (dies auch in 5878).

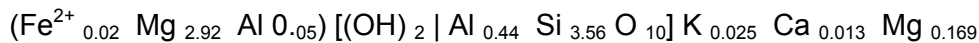
Vermikulit ist in diesen drei Proben trioktaedrisch ausgebildet und natürlich nahezu ausschließlich Mg-belegt.

Mg-Vermikulit der Probe 5877:



Anhand der Zwischenschichtladung und der Tetraederschichtbesetzung sind auch Übergänge zum Saponit erkennbar.

Saponit der Probe 5877:



Andere Partikel lassen bei der Modellierung der Mineralformel aus den TEM-EDX-Ergebnissen nur eine Oktaederbesetzung im Bereich $n = 2 \dots 3$ zu. Sie sind also weder rein di- noch rein trioktaedrisch ausgebildet. Die Tetraederschichtbesetzung durch Si bzw. Al belegt Werte zwischen typischem dioktaedrischem Smektit und trioktaedrischem Vermikulit. Durch Modellierungen einer Wechsellagerungsstruktur von dioktaedrischem Smektit mit trioktaedrischem Vermikulit wurden je nach betroffenem Partikel ein Smektit-Anteil zwischen 40 bis 90 % ermittelt. Damit weist auch diese vermutliche Wechsellagerung eine ebenso breite Spannweite auf, wie die Muskovit-Montmorillonit-Wechsellagerungen.

Insgesamt ließe sich der Anteil deutlich Mg-haltiger Mineralbildungen wie folgt charakterisieren: 5876 << 5875 < 5878 < 5877. Inwieweit der Vermikulitisierungsprozess durch Mg aus dem Detritus und/oder durch Lösungszufuhr gesteuert wurde bedarf profunder Kenntnisse der geologischen Situation.

Das durchgängige Vorhandensein von quellfähigen Schichtsilikaten auch in den untersuchten Salzionen wird durch Abb. 4.2 verifiziert. Dabei beschränkt sich das Spektrum der quellfähigen Phasen nicht nur auf Illit-Smektit-Wechsellagerungen. Auch Saponit und Beidellit verfügen über eine vollständige Quellfähigkeit auf 17 Å bei Ethylenglykol-Sättigung. Auch Vermikulit ist eine quellfähige Phase.

4.3 Tone aus dem slowakischen Becken – Alter und Dauer der Illitisierung

Als natürliches, geologisches Referenzmaterial boten sich Bentonite aus dem Ostslowakischen Becken an (Abb. 4.3). Diese Bentonite stammen aus Vulkanoklastika und sind teilweise in Kontakt mit NaCl-reichen Lösungen. Untersuchungen der slowakischen Partner dokumentieren bei den mit salzhaltigen Wässern durchströmten Bentoniten eine Veränderung der Illitisierung.

4.3.1 Einleitung

Die Umwandlung von Smektit zu Illit ist wahrscheinlich die häufigste mineralogische Reaktion in Sedimentbecken. Das Ostslowakische Becken ist für solche Untersuchungen prädestiniert. Es ermöglicht ein Studium der Illitisierung in verschiedenen lithologischen Typen, die durch mehrere Bohrungen hinreichend dokumentiert sind. Der hohe Wärmefluss (bis zu 120 mW m^{-2}) erlaubt die Beobachtung des gesamten Verlaufs einer Illitisierung in relativ geringen Teufen. Das nächste interessante Merkmal des Beckens ist die Anwesenheit von Evaporit-Komplexen. Aus früheren Arbeiten /SUC 93/ wurde bereits ersichtlich, dass ein kontinuierlicher Verlauf der Illitisierung in den häufigen Gesteinstypen (Schiefer, Tonsteine, Vulkanoklastika) zu erkennen war. Dagegen wurden in salzigem Milieu diskontinuierliche Reaktionen erkannt, die von extremen und plötzlichen Temperaturänderungen begleitet waren. Die Abb. 4.4 vergleicht den Illitisierungs-Verlauf in salzigen und nicht-salzigen Bentoniten. Der Unterschied im Illitisierungsgrad kann bis zu einer Teufe von ca. 1000 m deutlich verfolgt werden. Salzhaltige Bentonite waren im Teufenbereich vom 1000-2000 m nicht vorhanden.

4.3.2 Chemische Analyse der salzhaltigen Bentonite

Die Anwesenheit von den Salzen kann mittels Röntgenbeugung an Pulverpräparaten belegt werden. Halit ist danach das Hauptmineral, das den Salzgehalt der Proben begründet. Die Ergebnisse der quantitativen Analysen der Eluate sind in Tab. 4.1 dargestellt. Die chemische Zusammensetzung der Eluate wurde hauptsächlich durch zirkulierende Grundwässer kontrolliert, die auch die Evaporit-Komplexe durchströmten (Auflösung und Umverteilung von Natrium, Chlorid und verwandten Elementen). Natrium und Chlorid sind die häufigsten vorhandenen Ionen. Die Beziehung zwischen der Gesamtmenge von Ionen und Quellfähigkeit der Minerale ist nicht eindeutig.

Es gibt mehrere Publikationen, die eine beschleunigte Illitisierung in Salzseen konstatieren. Das gemeinsame Merkmal dieser Arbeiten ist, dass das Vorkommen von stark illitischen IS-Wechsellagerungen bzw. reinem Illit nicht infolge diagenetischer Prozesse erklärt werden kann. Dafür wird ein alkalisches, hypersalines Milieu ohne große Absenkungen zugrunde gelegt. Allerdings ist für das Ostslowakische Becken eine zeitliche Zuordnung der Illitisierung mit einem Einfluss der Evaporite während der Se-

dimentation bzw. unmittelbar danach ausgeschlossen. Demnach müssen auch diagenetische Prozesse eine Rolle gespielt haben. K-Ar-Datierungen ergaben für die Proben Bánovce 13/12 ein Alter von 14.5-12.5 Ma und für Senné 45 1/5 ein Alter von 9.2-7.5 Ma. Somit wären die Illite in diesen beiden Proben jünger als das stratigraphische Alter dieses Horizontes mit 16-15.5 Ma.

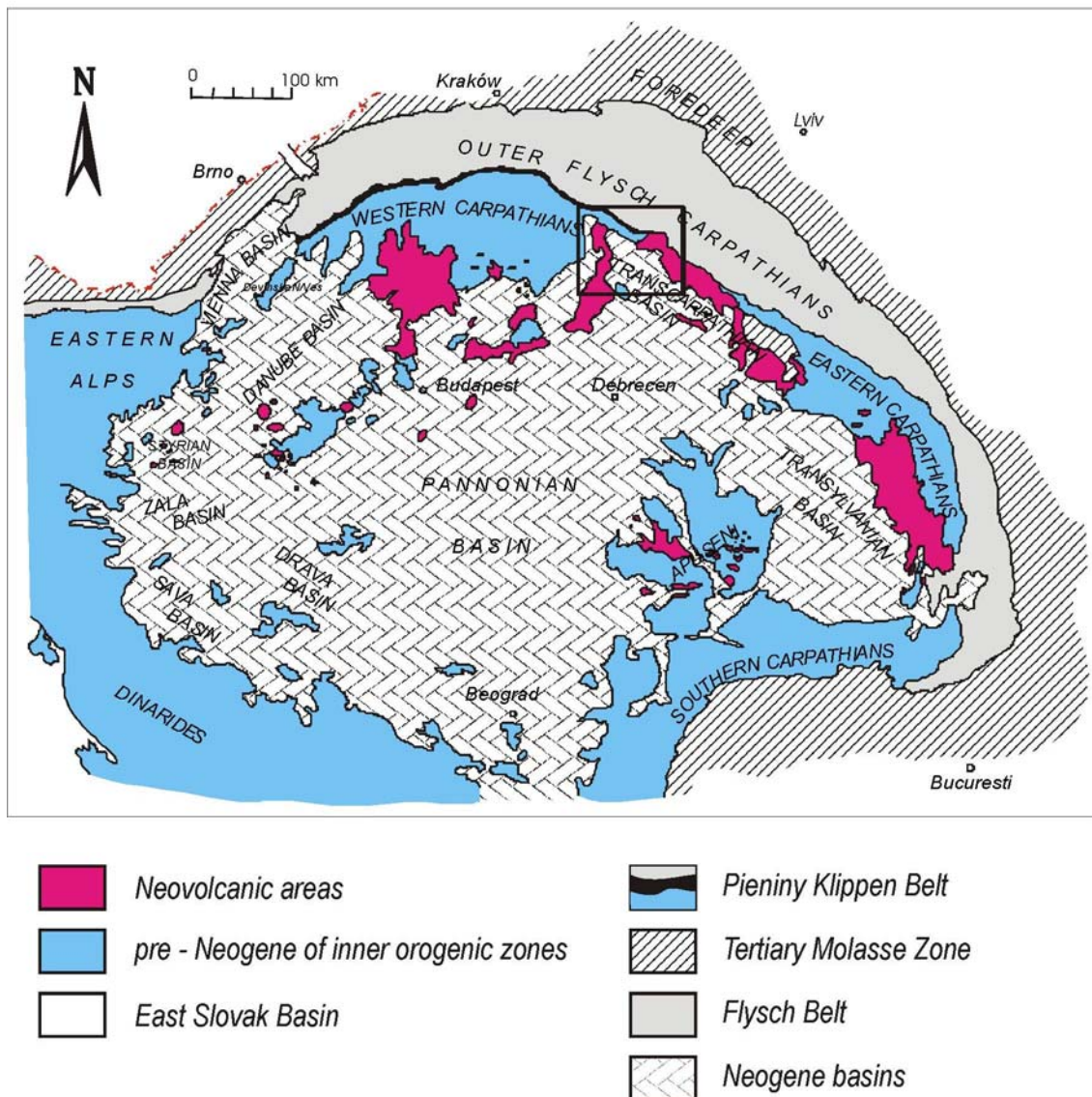


Abb. 4.3 Lage des Ostslowakischen Beckens innerhalb des Pannonischen Systems des Neogen-Beckens

Das Zeit/Temperatur-Modell des Absenkungsverlaufs der Probe Senné 45 1/5 (Abb. 4.5) verdeutlicht, dass die die Illitisierung kontrollierende Temperatur in ähnlicher Höhe auch bei den nicht-salzigen Vulkanoklastika vorgelegen haben muss. Durch das Vorkommen von vollständig quellfähigen Tonmineralen auch im oberen Teil des Beckens wird impliziert, dass das salzige Milieu ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf das Einstellen der noch nicht bekannten Temperatur haben muss. Auch /SRO 84/ fand eine beschleunigte Illitisierung in einem salinaren Milieu der tieferen Bereiche der miozänen Karpaten-Vorsenke.

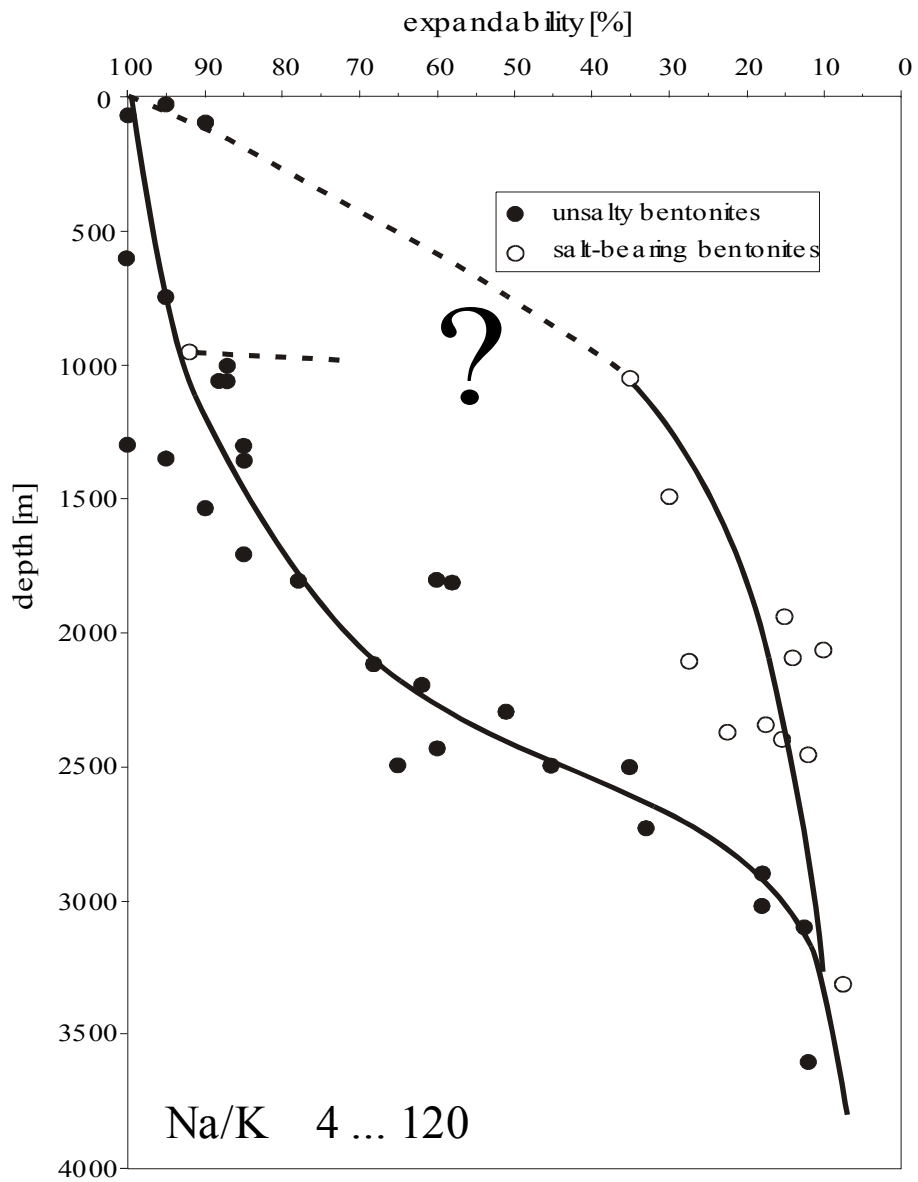


Abb. 4.4 Quellfähigkeit in Abhängigkeit von der Versenkungsteufe in salinaren (offene Kreise) und salzfreien Bentoniten (geschlossene Kreise) aus verschiedenen Bohrungen aus dem Ostslowakischen Becken /SUC 93/

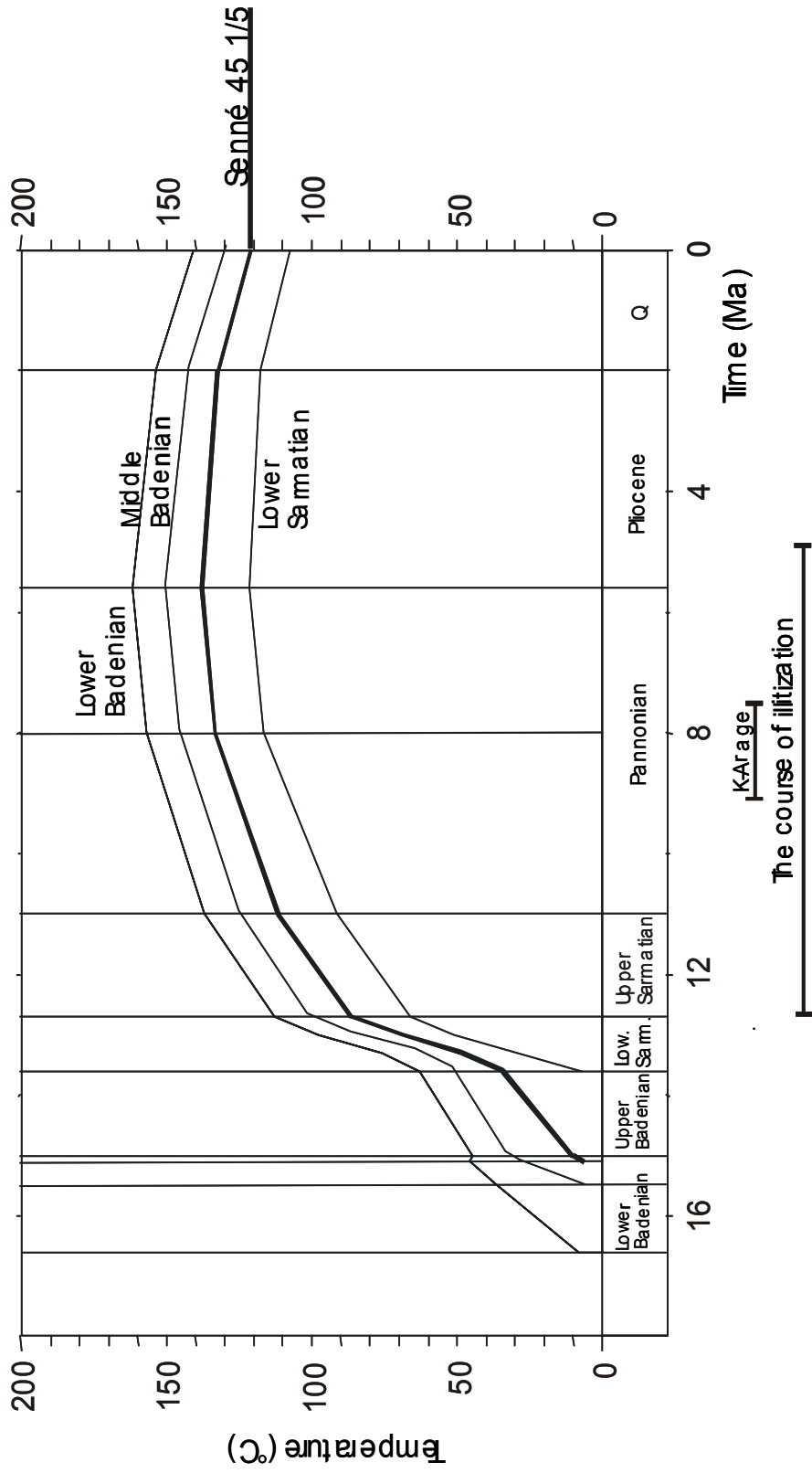


Abb. 4.5 Berechnetes Modell der Zeit/Temperatur – Abhängigkeit der Tonprobe Senné 45 1/5

Tab. 4.1 Chemische Zusammensetzung der Bentonit-Eluate aus dem Ostslowakischen Becken

	Na [g.kg ⁻¹]	K [g.kg ⁻¹]	Mg [ppm]	Cl ⁻ [g.kg ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [g.kg ⁻¹]
Ptrukša 47 9/7					
Upper	4,500	0,310	-	4,859	-
central	3,600	0,375	5,5	2,950	<0,5
lower	2,975	0,250	-	2,672	-
Hrušov 1 3A/1	7,400	0,050	1,5	5,206	<0,5
Pavlovce 1 7	4,850	0,350	44,0	3,644	0,965
Senné 13 5A	2,300	0,265	0,5	3,470	<0,5
Senné 45 1/2	4,050	0,405	1,5	4,512	<0,5
Bánovce 13/12	2,050	0,525	49,5	5,553	«0,5
Lesné 2 1A/1	4,253	0,382	-	6,990	-
Lesné 2 1A/3	4,300	0,380	36,0	6,594	«0,5
Lesné 2 1A/4	5,050	0,480	-	8,500	-

4.3.3 Zum Illitisierungsmechanismus in den Proben Senné 45 1/5 und Bánovce 13/12

Ein oberflächen-kontrolliertes und offenes System im Sinne von /EBE 98a/ scheint der Wachstumsmechanismus für die Probe Senné 45 1/5 zu sein. Dies wird aus der log-normalen Partikelhöhenverteilung der 'fundamental particles' und aus den K-Ar-Datierungen geschlossen. Die feinste Fraktion wies ein höheres Alter als die beiden größeren Fraktionen auf. Damit wären die feinsten Partikel die Ältesten und sie würden mit zunehmender Größe jünger. Die K-Ar-Daten von den Fraktionen aus der Probe Bánovce 13/12 zeigen demgegenüber eine gegenteilige Entwicklung. Die feinsten Partikel sind die Jüngsten. Aus dieser Sicht heraus erscheint eine vollständige Neubildung ('nucleation') von Partikeln in den letzten Stadien der Illitisierung als mögliche Variante. Die log-normale Form der Partikelhöhenverteilung weist auf den gleichen Wachstumsmechanismus hin wie für die Probe Senné 45 1/5. Als Erklärung für die erkennbaren Unterschiede wird davon ausgegangen, dass der Wachstumsmechanismus variabel durch eine kontinuierliche Neubildung ('nucleation') und Wachstum bzw. durch ein oberflächen-kontrolliertes Wachstum ohne Neubildung gesteuert wurde. Die K-Ar-Isotopendaten sollten Aussagen zur Illitisierungsrate in den salzhaltigen Bentoniten ermöglichen. Es wurden Bentonit-,Paare' (salzhaltig, salzfrei) aus derselben Teufe und dem gleichen stratigraphischen Alter ausgewählt, um das Illitisierungs-Alter in „normalen“ und salz-beeinflussten Bentoniten zu vergleichen.

Dazu wurden hier die feinsten Fraktionen mittels Zentrifugation separiert. Die Datierung

an den verschiedenen Kornfraktionen (unterschiedliche Partikel-Generationen) sollte die Fragen beantworten, wie schnell sich die Illitisierung vollzog und welche minimale Temperatur für die Beschleunigung der Illitisierung erforderlich war. Interessant hierfür war der Altersunterschied zwischen den Fraktionen $< 0.02 \mu\text{m}$ und $0.2 - 0.02 \mu\text{m}$. Es wurden so zwei Proben datiert. Jedoch reicht diese Anzahl noch nicht aus, um endgültige Schlussfolgerungen zu ziehen. Die Probe Senné 45 1/5 weist hier mit einem Zeitraum von 1 Ma die schnellste Illitisierung auf.

Tab. 4.2 K-Ar-Datierung zweier salzhaltiger Bentonite aus dem Ostslowakischen Becken. S_{XRD} – Smektit-Anteil nach XRD

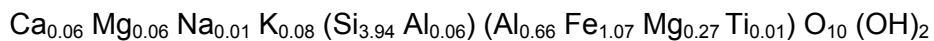
	Senné 45 1/5 2347 m $S_{\text{XRD}} = 20 \%$	Bánovce 13/12 3313 m $S_{\text{XRD}} = 5 \%$
$< 0.02 \mu\text{m}$	$9.2 \pm 1.1 \text{ mil.}$	$12.5 \pm 0.6 \text{ mil.}$
$0.02 - 0.2 \mu\text{m}$	-	$12.5 \pm 0.8 \text{ mil.}$
$0.1 - 0.2 \mu\text{m}$	$7.8 \pm 0.6 \text{ mil.}$	-
$0.2 - 2 \mu\text{m}$	$7.5 \pm 0.4 \text{ mil.}$	$14.5 \pm 0.9 \text{ mil.}$

4.4 Rezente salzlösungsinduzierte Tonmineralumwandlungen im Amazonasgebiet

Im Boden prähistorischer indianischer Siedlungshügel des Paraná-Gebietes (Brasilien) ist der Tonmineralbestand vorwiegend durch Fe-Beidellit, Illit-Montmorillonit-WL (Illit = 20...40%), Montmorillonit-dioctaedrischer Vermikulit-WL und dioctaedrischer Vermikulit gekennzeichnet. Vereinzelt treten auch Beidellit, Fe-Montmorillonit und Nontronit auf.

In diesen Böden sind zumeist nur schwer durchstrahlbare xenomorphe Blättchen mit einer Fe³⁺-Besetzung in der Oktaederschicht von > 0.3 aufgrund einer nahezu vollständig fehlenden Substitution von Si in der Tetraederschicht als Fe-Montmorillonit (Si^{IV}: ~ 4) zu betrachten. Solche Verbindungen kommen als reine Phase nur untergeordnet auf. Es deuten sich jedoch in Ternärdarstellungen nach /KÖS 77/ zwei Linienzüge an (Abb. 4.6), die auf eine Wechsellagerung von Fe-Montmorillonit mit Illit und eine weitere Wechsellagerung von Fe-Montmorillonit mit Fe-reichen dioktaedrischen Vermikulit hindeuten. Diese Fe-Betonung der genannten Phasen wird aus der Zusammensetzung der Oktaederschicht ersichtlich (Al^{VI}-Substitution durch Fe³⁺).

Mineralformel Fe-Montmorillonit:



Morphologisch unterscheidet sich der Fe-Beidellit nicht vom Beidellit. In den Böden der indianischen Siedlungshügel stellt Fe-Beidellit eine Hauptkomponente des Tonmineralbestandes dar. Vom Beidellit wird er durch einen Fe³⁺-Anteil in der Oktaederschicht > 0.3 differenziert, während ab einem Fe³⁺-Anteil in der Oktaederschicht > 1.0 von einem Nontronit ausgegangen wird, sofern die Zwischenschichtladung < 0.6 beträgt und die Tetraederschichtladung mehr als 50 % zur Gesamtladung des Partikels beiträgt.

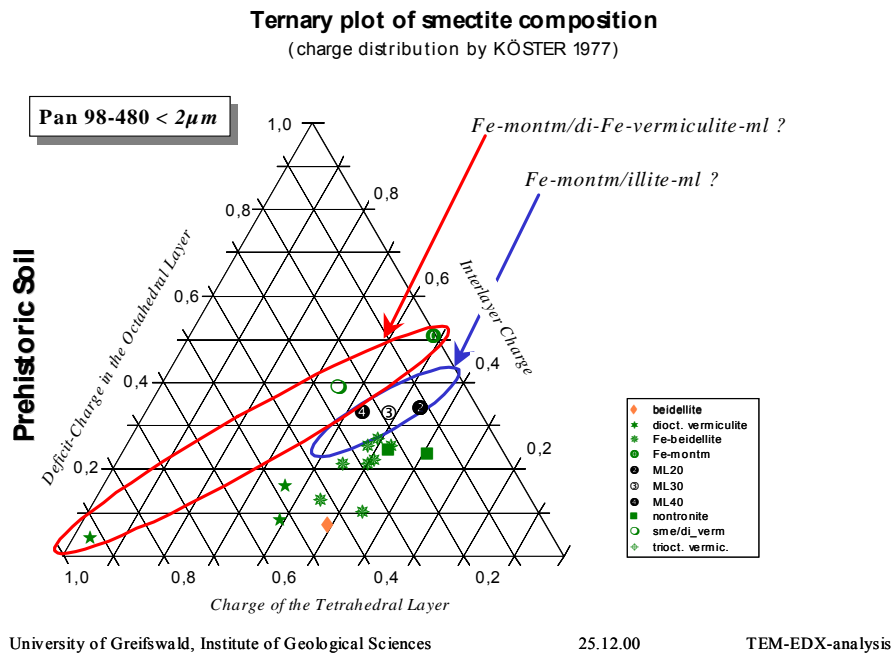
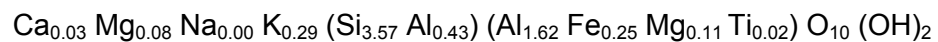


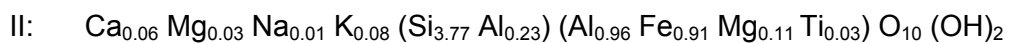
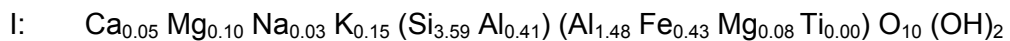
Abb. 4.6 Ternärdarstellung der Ladungsverteilung in smektitischen Komponenten in Böden indianischer Siedlungshügel (Probe Anterro 1; Darstellung in Anlehnung an /KÖS 77/; Abb. aus /KAS 01/)

In den Proben deuten sich zwei Gruppen innerhalb der Fe-Beidellit-Reihe an, die sich durch einen oktaedrischen Al-Anteil > 1.1 bzw. < 1.1 unterscheiden.

Mineralformel Beidellit:



Mineralformeln Fe-Beidellit:

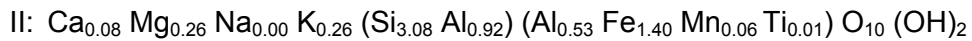


Während die bisher angeführten Phasen eher der dioktaedrischen Al- bzw. Fe-betonten Reihe von Tonmineralen zuzuordnen sind, traten in den Böden der indianischen Siedlungshügel mit Zwischenstufen auch mehr trioktaedrische Mg-betonte Phasen auf.

Morphologisch sind diese Wechsellagerungen aus dioktaedrischem Vermikulit mit Montmorillonit nicht von den reinen, dioktaedrischen Vermikuliten zu differenzieren. Solche Wechsellagerungen sind jedoch in allen Proben mittels TEM-EDX analysiert worden. Aufgrund des variablen Anteils der smektitischen Komponente können hier keine zusammenfassenden Mineralformeln angegeben werden. Jedoch sind in den Proben zwei Typen erkennbar, die sich im Al : Fe-Verhältnis in der Oktaederschicht unterscheiden. Außer dem unterschiedlichen Ausmaß der Al^{VI}-Substitution durch Fe³⁺ ist in dieser Probe auch eine generelle Mg^{VI}-Reduzierung in der Oktaederschicht zu erkennen. In einigen Proben liegt nur eine Al^{VI}-arme Spezifikation dieser Wechsellagerung vor, wobei hier Al^{VI} nicht nur durch Fe³⁺, sondern auch durch Mg (erhöhte Werte in der Oktaederschicht) substituiert sein muss. Die Al^{VI}-reichen Spezifikationen sind in der Zwischenschicht meist K-betont belegt.

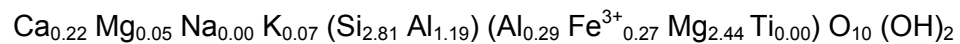
Eine Zwischenschichtladung $\gg 0.5$, eine reduzierte K-Verfügbarkeit gegenüber vergleichbaren Illit-Montmorillonit-Wechsellagerungen /SRO 92/, eine Oktaederbesetzung von 2 und eine erhöhte Substitution von Si^{IV} aus der Tetraederschicht durch Al^{IV} sind typische Kennzeichen für dioktaedrische Vermikulite bzw. deren Wechsellagerungen mit Montmorillonit. Derartige Phasen sind in allen Proben als xenomorphe Blättchen angetroffen worden. Auch bei diesen Strukturen sind vergleichbar zu den Fe-Beidelliten zwei Gruppen zu erkennen, die sich anhand der Al:Fe-Relation in der Oktaederschicht unterscheiden lassen. Bei der dioktaedrischen Vermikulit-Gruppe I handelt es sich aufgrund des Si^{IV}-Anteils in der Tetraederschicht eher um 'beidellitische' Strukturen (Al-Fe-Endglied), jedoch liegt ihre Ladung bis geringfügig oberhalb von 0.6 (dem Entscheidungskriterium entsprechend der Internationalen Tonmineral-Klassifikation). Der Mg-Gehalt in der Oktaederschicht ist reduziert, dafür sind deutliche Mg-Anteile in der Zwischenschicht erkennbar. In der Gruppe II ist in der Oktaederschicht außer einer Al^{VI}-Substitution durch Fe³⁺ auch eine vollständige Reduzierung von Mg^{VI} zu beobachten (lediglich geringfügiger Ersatz durch Mn²⁺). Dieses ehemals oktaedrisch fixierte Mg erscheint nun zum Ladungsausgleich in der Zwischenschichtbelegung.

Mineralformeln 'dioktaedrischer' Vermikulit:



Nur vereinzelt wurde auch Ca-belegter trioktaedrischer Mg-Vermikulit detektiert. Bei einer Besetzung der Oktaederschicht von 3 dominiert dort Mg^{VI} .

Mineralformel 'trioktaedrischer' Vermikulit:



Insgesamt ist diese Tonmineralzusammensetzung als typische „playa“-Fazies zu betrachten. Dieses Salinar-Millieu wird wohl durch hohe Salzgehalte in den oberen Siedlungshügeln infolge klimatisch bedingter Transpiration zu Zeiten der saisonalen Überschwemmungen bedingt sein.

Aufgrund von archäologischen Befunden wird diesen Siedlungshügeln ein maximales Alter von 1000 Jahren zugesprochen.

5 Experimentelles Programm

In einem experimentellen Laborprogramm sollte die Umwandlung von quellfähigen Montmorilloniten in 1Md-Illite unter UTD-relevanten Bedingungen (pH, Salzgehalt der Lösungen, realistisches K-, Si-, Al-, Fe-Angebot, bei einem realistischem Feststoff/Lösungsverhältnis und bei drei Temperaturen, 25, 90 und 150 °C) verfolgt werden.

5.1 Vorgehensweise

Bei den Versuchen wurde die Tonfraktion $< 2\mu\text{m}$ des Bentonits MX-80 eingesetzt, die vorwiegend aus Montmorillonit besteht. In speziellen Reaktionsgefäßen wurde das Montmorillonit über einen Zeitraum von 580 Tagen mit zwei UTD-relevanten Salzlösungen, einer NaCl-reichen Halit-Anhydrit gesättigten Lösung und einer MgCl_2 -reichen IP21-Lösung, in Kontakt gebracht.³ Eine erste Versuchsserie wurde mit den beiden Salzlösungen ohne weitere Zusätze angesetzt. Eine zweite Serie wurde ebenfalls mit den genannten beiden Salzlösungen und mit Eisenchloridzugabe durchgeführt, wodurch der pH-Wert herabgesetzt wurde. In einer dritten Serie wurden zu den Salzlösungen Salzbeton zugegeben, was zu einer Erhöhung des pH-Wertes führte. Alle Versuchsserien wurden bei 25, 90 und 150 °C durchgeführt, um das Verhalten von Smektiten auch im Temperaturfeld eines HAW-Endlagers zu klären. Aus den Versuchsserien wurden nach 2, 10, 50, 53, 100, 122, 214, 307, 402 und 580 Tagen Proben gezogen und folgende Parameter gemessen und auf Veränderungen untersucht:

- die Lösungszusammensetzung
- die Zusammensetzung der eingesetzten Smektite
- die Stapelsequenzen, d. h. die Partikelhöhe bzw. die Schichten der Partikel
- die Morphologie der Partikel
- die Struktur, der Ordnungsgrad, die Polytypie der Smektite

³ Zu 10 g Montmorillonit wurden 10 ml Salzlösung zugegeben. Die Untersuchungen wurden bei diesem Feststoff – Lösungsverhältnis (F/L) durchgeführt, weil es dem F/L-Verhältnis von kompaktierten Bentoniten, deren Porenraum vollständig von Lösung erfüllt ist, nahe kommt. Noch höhere F/L-Verhältnisse lassen sich experimentell nicht mehr handhaben.

- die Zwischenschichtabstände
- die Schichtladung
- das mögliche Auftreten von Mehrkomponenten-Wechselagerungen
- die Si-Gehalte in den Si-Tetraedern

Um eine bessere Vergleichbarkeit des Materials vor und nach der Reaktion zu erzielen, wurde dieses vor der Reaktion (immer) und vor den obengenannten Untersuchungen (wo es ging) mit Na belegt und ggf. (Röntgendiffraktometrie) mit Ethylenglykol geweitet.

Ursprünglich wurde eine geochemische Modellierung der Versuchsergebnisse nach dem Modell von /WAN 86/ angestrebt, um die Ergebnisse auf die UTD- und endlager-relevanten Feststoff/Lösungsverhältnisse, die experimentell nicht ganz eingestellt werden können, zu extrapolieren. Nach Vorlage der Versuchsergebnisse und einem Vergleich mit den Modellierungsergebnissen wurde deutlich, dass die geochemische Modellierung nicht in der Lage ist, die experimentellen Ergebnisse nachzuzeichnen.⁴

Darum wurde auf die Darstellung der Modellierungsergebnisse in diesem Bericht verzichtet. Als Ergebnis des angestellten Vergleichs lässt sich jedoch festhalten, dass für eine belastbare Modellierung sowohl das Verständnis um die Vorgänge bei der Illitisation als auch die thermodynamische Datenbasis erweitert werden müssen. Zur Verbesserung des Systemverständnisses tragen die erzielten Ergebnisse, über die im Weiteren berichtet wird, sowohl die Ergebnisse aus der Untersuchung der natürlichen Analoga, als auch die der Experimente, bei.

⁴ In der Literatur gibt es eine grobe Bandbreite von Löslichkeitskonstanten von Montmorillonit-, Beidellit-, Kaolinit-, Pyrophyllit-, Illit. Diese thermodynamischen Daten variieren stark, weil sie von der chemischen Zusammensetzung der Mineralphasen aber auch von der Korngröße abhängen. Geochemische Modelle, die wichtige Tonmineralgruppen wie die der Montmorillonite als feste Lösungen mit entsprechend variablen Löslichkeitskonstanten betrachten, müssen noch entwickelt und experimentell abgesichert werden. Ein weiteres entscheidendes Handicap für eine Modellierung der uns interessierenden Wechselwirkungen von Montmorillonit mit hochsalinaren Lösungen ist das Fehlen von thermodynamischen Daten (Pitzerkoeffizienten) für Si und Al. Solche Daten werden zur Zeit erst in den Projekten 02 C 0912 „Geochemische Modellierung des Langzeitverhaltens von silikatischen und aluminosilikatischen Materialien (Kurztitel: SiAl)“ und 02 C 0993 „Geochemische Modellierung des Langzeitverhaltens von silikatischen und aluminosilikatischen Materialien im Temperaturbereich 30 °C bis 90 °C (Kurztitel: SiAl-T90)“ von der GRS experimentell bestimmt. Orientierende Modellierungsversuche ohne diese Daten konnten nur für salzarme Lösungen durchgeführt werden und sind nicht übertragbar.

5.2 Untersuchte Proben und eingesetzte Lösungen

5.2.1 Feststoffe

5.2.1.1 Ausgangsmaterial – Bentonit MX-80

Das Ausgangsmaterial für die Stabilitätsuntersuchungen ist ein MX-80-Ton /HER 02/. Im Rahmen der Konditionierung des Ausgangsmaterials wurde die 2- μ m-Fraktion vom MX-80 abgetrennt und durch wiederholtes ‚Waschen‘ mit 1 molarer NaCl-Lösung vollständig mit Na-belegt. Anschließend wurde das fraktionierte Material bei 60 °C getrocknet und in Polyäthylenflaschen zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

Tab. 5.1 Chemische Analyse des Original MX-80 (GRS-Laboranalyse 18007)

Elemente	[mg/kg]	mol/kg
Al	81784,3	3,03
Ca	7041,4	0,18
Fe	23246,3	0,42
K	2477,3	0,06
Mg	11656,0	0,48
Na	14523,0	0,63
Si	261200,0	9,30
SO ₄	2860,0	0,03

Aufgrund gemeinsamer Vorarbeiten zur mineralogischen Charakterisierung mehrerer Bentonite wurde für die Experimente als typischer Na-Bentonit das Industrieprodukt MX-80 ausgewählt. Dieses Produkt wird aus Wyoming-Bentonit hergestellt und wurde bereits in den siebziger Jahren ausführlich charakterisiert /MAD 98/.

Die Fraktionierungsergebnisse der Probe MX-80 sind in Tab. 5.2 dargestellt. Unter Berücksichtigung des Materialverlustes von 4 % ergibt sich für die Atterberg-Fraktionierung eine vergleichbare Korngrößenverteilung, wie sie /MAD 98/ publizierte. Die Literaturdaten beruhen auf Pipettierung. Es sei zumindest auf die bekannten Schwierigkeiten der direkten Vergleichbarkeit der verschiedenen Korngrößentrennungsverfahren hingewiesen.

Die Untersuchungen an der Gesamtprobe, den Fraktionen > 63 µm, 20 - 63 µm, 6,3 - 20 µm, 2 - 6,3 µm und < 2 µm (Korngrößenverteilung s. Tab. 5.2) dokumentieren folgenden prinzipiellen Phasenbestand:

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

Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Phasen insbesondere die Montmorillonit-Charakterisierung kann /KAS 98a/ sowie /KAS 98b/ entnommen werden. Eine Übersicht zur semiquantitativen Zusammensetzung insbesondere der Ausgangsfraktion für die Experimente (< 2 µm) ist mit Tab. 5.2 gegeben.

Im ursprünglichen Handelsprodukt MX-80 ist Montmorillonit transmissionselektronenmikroskopisch anhand von Morphologie und chemischer Zusammensetzung in zwei Typen differenzierbar /KAS 98a/ /KAS 98b/:

Tab. 5.2 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
KASBOHM & HENNING (1998)	4 %	3 %	5 %	4 %	80 %
MADSEN (1998)*	4,2 %	3,9 %	6,0 %	5,0 %	77,6 %

Ergänzung:

* die korrekte Fraktionierungsgrenzen zwischen 2 und 20 µm waren: 20 - 10 µm, 10 - 5 µm und 5 - 2 µm

Tab. 5.3 Semiquantitativer Mineralbestand der Probe MX-80 (Gesamtprobe und Fraktion < 2 µm) nach Röntgendiffraktometrie, Differentialthermoanalyse und Transmissionselektronenmikroskopie (%)

	Fraktion	KG-Anteil	Quarz	Albit	Calcit	Pyrit	Crist.	Mont	Andere Miner.
KASBOHM / HENNING (1998)	Gesamt	100 %	4 %	2%	< 2 %	< 1 %	< 2 %	90 %	
	< 2µm	84 %	2 %	-	< 2 %	-	< 2 %	96 %	
MADSEN (1998)	Gesamt	100 %	15 %	5-8 %	1,4 %	0,3		76 %	2 %

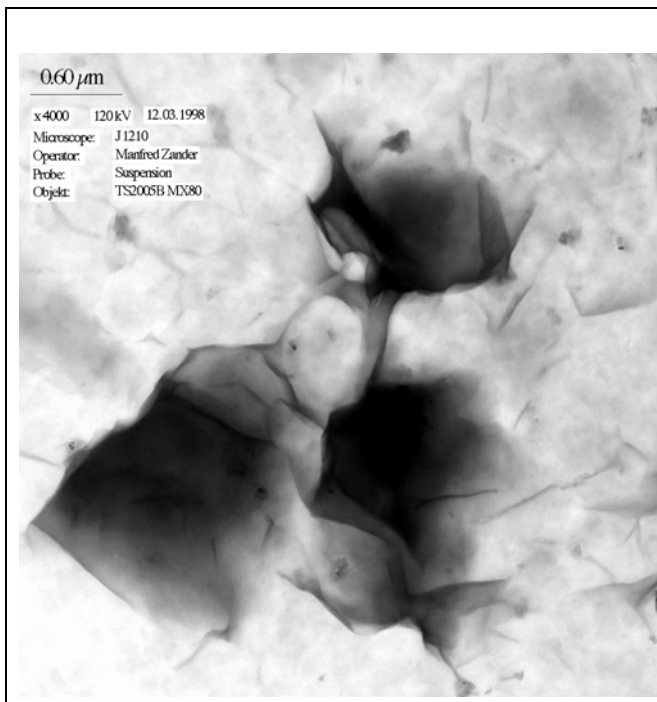


Abb. 5.1a:

0,5 - 2 μm große xenomorphe flocken- bis blättchenartige Aggregate mit deutlichen Quellungsmerkmalen, aufgrund der großen Aggregathöhe z. T. nur schwer durchstrahlbar

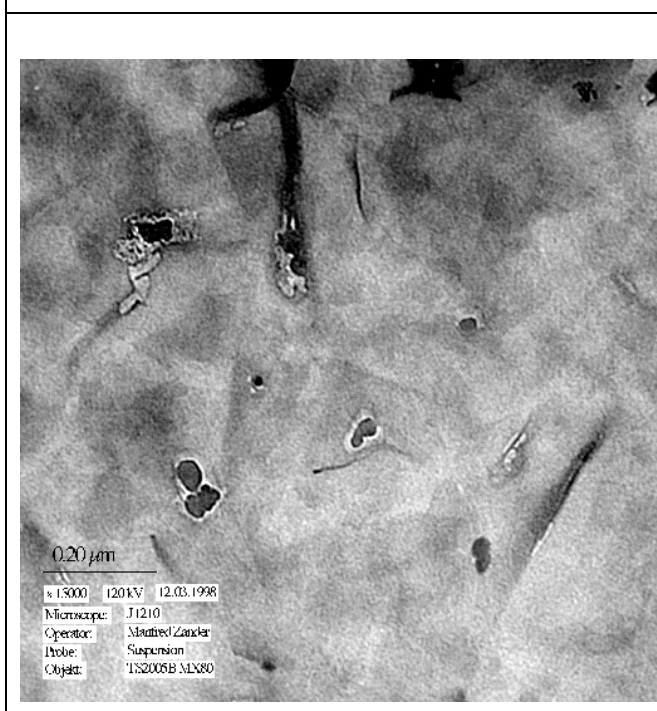
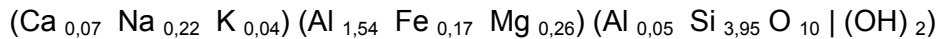


Abb. 5.1b:

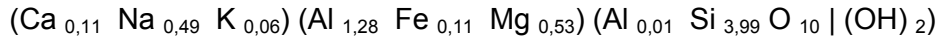
sehr dünne xenomorphe blättchen- bis leistenartige Partikel in Form einer sehr feinen, filmartigen Matrix

Abb. 5.1 Transmissionselektronenmikroskopisch-morphologische Typisierung von Montmorillonit im MX-80

(A) MX-80 Montmorillonit (*xenomorphe, flockenförmige Aggregate; Abb. 5.1a*)



(B) MX-80 Montmorillonit (*filmartige Matrix; Abb. 5.1b*)

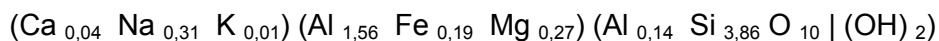


Literaturvergleich:

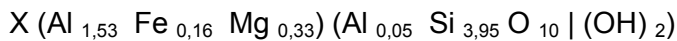
MX-80 Montmorillonit (/MAD 98/ *nass-chemische Analyse*)



MX-80 Montmorillonit (/SCH 92/: *SEM-EDX*)



MX-80 Montmorillonit /LEE 90/



Während Korngrößenverteilung und chemische Zusammensetzung von Montmorillonit mit den bisherigen publizierten Daten hinreichend übereinstimmen, sind zu den Angaben des Mineralbestandes, vor allem zur Zusammensetzung der Gesamtfraction signifikante Unterschiede hervorzuheben. Quarz ist im Ausgangsmaterial für die Experimente wesentlich geringer enthalten (damit ist jetzt ein höherer Montmorillonitgehalt zu belegen; s. Tab. 5.2). Dafür tritt durchweg nun auch Cristobalit auf. Vor allem der letzte Sachverhalt spricht für eine variable Zusammensetzung der Bentonit-Chargen in Abhängigkeit vom jeweiligen Abbau-Regime in Wyoming (USA).

5.2.1.2 Zuschlagstoff Zement

Als zusätzlicher Feststoffanteil wurde dem MX-80 Salzbeton vom Typ M2 zugeschlagen (BfS/IBMB⁵-Zement). Vor dem Versuch wurde der Salzbeton mit dem Backenbrecher zerkleinert und die Fraktion kleiner 355µm abgesiebt /MET 03/.

5.2.2 Versuchslösungen

Als Versuchslösungen wurden eine Halit- und Calciumsulfat-gesättigte Lösung und eine MgCl₂-reiche IP21-Lösung eingesetzt. Für parallele Versuchsreihen mit niedrigeren pH-Werten wurde FeCl₃ als zusätzliche Komponente den Lösungen zugegeben. Aufgrund der Kationenaustauschkapazität des MX-80 von ca. 0,7 mol/kg wurde eine FeCl₃-Zugabe von 0,23 mol / l vorgegeben. Die Zusammensetzung der Ausgangslösungen ist in der nachstehenden Tab. 5.4 zusammengestellt.

Tab. 5.4 Rezeptur für die eingesetzte Halit- und Calciumsulfatgesättigte Lösung

Einwaage	[g]	[mol]	[mol kg ⁻¹ H ₂ O]	[mol kmol ⁻¹ H ₂ O]
NaCl	474,9	8,13	6,77	122,00
Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O	16,2	0,05	0,04	0,75
CaCl ₂	5,6	0,05	0,04	0,76
H ₂ O	1200,0	66,61	55,51	1000,00
	1696,8			
Komponente				
Na	189,1	8,23	6,86	123,50
Ca	2,0	0,05	0,04	0,76
SO ₄	4,8	0,05	0,04	0,75
Cl	291,7	8,23	6,86	123,51
H ₂ O	1209,0	67,11	55,93	1007,52
Gesamt	1696,7			

⁵ IBMB – Inst. für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz, BS

6 Methoden

Für die Untersuchung der Stabilität von MX-80 im Sinne einer ‚Illitisierung‘ in einem salinaren Umfeld wurden chemische und mineralogische Untersuchungsmethoden angewendet, die qualitative Aussagen über mögliche zeitabhängige irreversible Veränderungen der quellfähigen montmorillonitischen Tonmineralien erlauben (Abb. 6.1).

Konditioniertes MX-80, das hochsalinaren Lösungen und gleichzeitig unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt war, wurde mittels röntgenographischer Textur- und Phasenanalyse hinsichtlich mineralogischer und struktureller Veränderungen sowie Neubildungen untersucht (XRD-, SEM-, und EDX-, HRTEM-Analysen).

Indirekten Hinweisen auf eine Beeinflussung der Stabilität der Minerale wurde durch die chemische Analyse der Reaktionslösungen nachgegangen (ICP-OES-Analyse). Durch die Analyse der Reaktionslösungen wurde die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung der Lösungen ermittelt, die mit der 2- μm -Fraktion des konditionierten MX-80-Tones im statischen Kontakt standen.

6.1 Versuchsdurchführung

Das Schema der Versuchsdurchführung ist in Abb. 6.2 dargestellt. Nach der Zusammenführung der Feststoffphasen und der Flüssigphasen in Reaktionsbehälter wurden diese ohne eine zusätzliche weitere Durchmischung der Phasen in vortemperierten Klimaschränken aufgestellt. Für die 25 °C - Versuchsreihe wurden Behälter aus Polypropylen und für die bei 90 °C und 150 °C temperierten Versuchsreihen Teflongefäße (Abb. 6.3) verwendet.

Entsprechend der vorgegebenen Beprobungsintervalle von 2 bis 580 Tagen erfolgte die Abtrennung der Kontaktlösung unmittelbar (im ‚heißen Zustand‘) nach der Entnahme der Reaktionsbehälter aus den temperierten Klimaschränken mittels Zentrifugation bei 3000 r min^{-1} über einen Zeitraum von 30 Minuten durch ein integriertes Filtersieb (Bereich 1 μm).

Eine Rückwägung der Behälter ermöglichte eine Massenbilanz für die eingewogenen Phasen. Anschließend wurde das Zentrifugat bei <120 °C eingedampft (Evaporat), um das Wasser als einzige flüchtige Komponente zu entfernen.

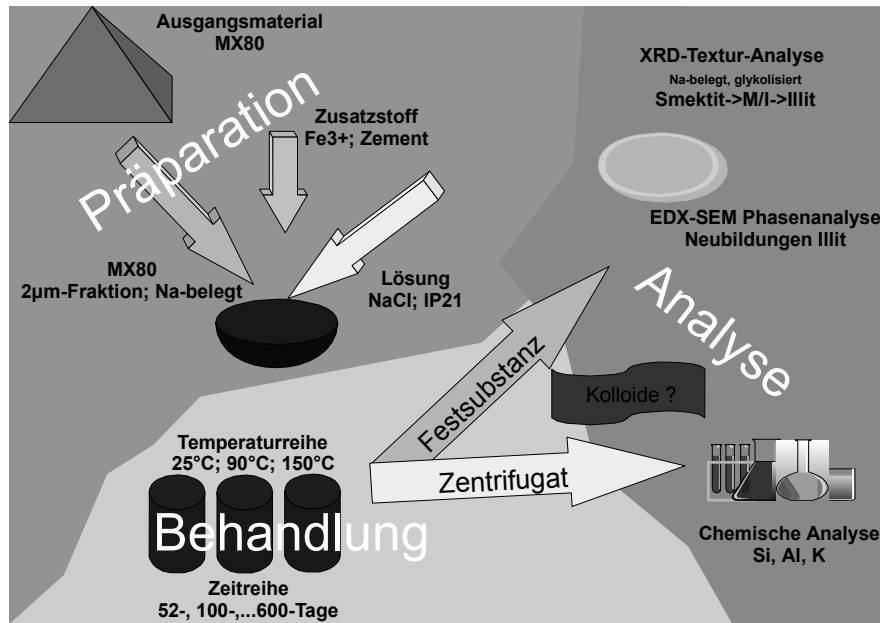


Abb. 6.1 Methodik und Versuchsdurchführung. Probenaufbereitung, -behandlung und Analytik

Für die quantitative chemische Analyse der Inhaltstoffe wurde vom Evaporat ein aliquoter Gewichtsanteil aufgeschlossen (Karbonataufschluss). Beim Karbonataufschluss werden die schwerlöslichen Hydroxid- und Silikat-Verbindungen im Evaporat unter Beimengung von Na₂CO₃ bei 850 °C aufgeschmolzen und in leichtlösliche Karbonate überführt.

Durch anschließende Auflösung der Karbonate in Bidestwasser unter Zugabe von 37%-iger Salzsäure (pH-Wert <2) wurden diese Verbindungen - mit Ausnahme von Silizium, das als Siliziumdioxid vorliegt - wieder vollständig gelöst.

Die Trennung des Siliziumdioxids von den übrigen, jetzt gelösten Inhaltsstoffen, erfolgte durch Filtration (Filterresiduat) über ein Weisbandfilter. Nach ‚Ausglühen‘ des Filterresiduats bei 600 °C wurde das als Kieselgel/ -säure (SiO₂) vorliegende Silizium gravimetrisch bestimmt.

Einem Teil vom Filtrat wurde Fluss-Säure und Schwefelsäure zugegeben, um nachzuweisen, dass alles Silizium als Filterresiduat erfasst wurde.

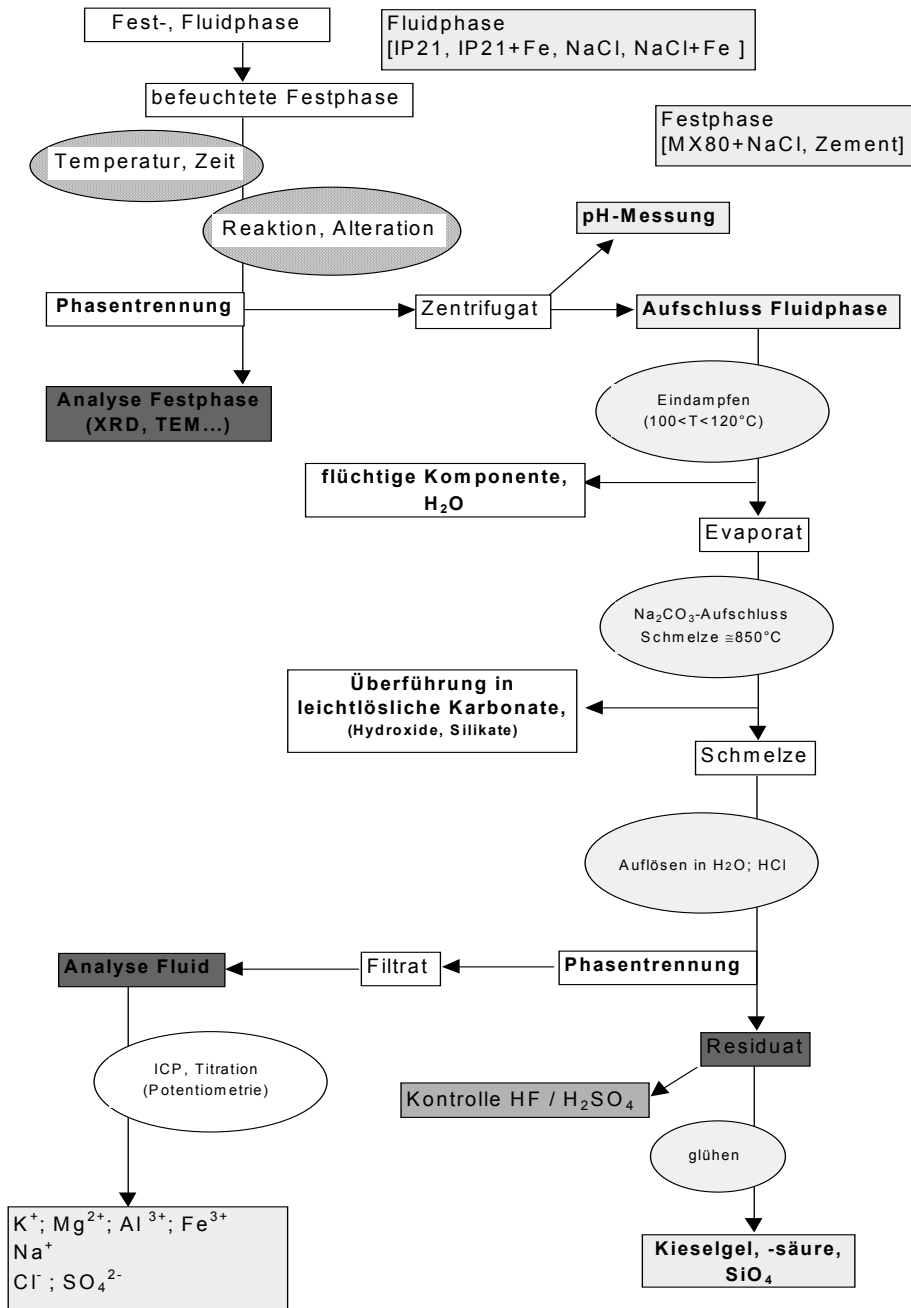


Abb. 6.2 Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung

Anschließend erfolgte die Bestimmung der Konzentrationen der ausgewählten, im Filtrat gelösten Inhaltsstoffe mittels ICP-Analyse.

Der Versuch, das Zentrifugat direkt mittels Fluss-Säure aufzuschließen und den Siliziumgehalt im Zentrifugat durch Abrauchen direkt zu bestimmen, führte nicht zum gewünschten Erfolg, da das dabei entstandene reaktionsträge Gel keine weiteren Aufschlüsse ermöglichte.

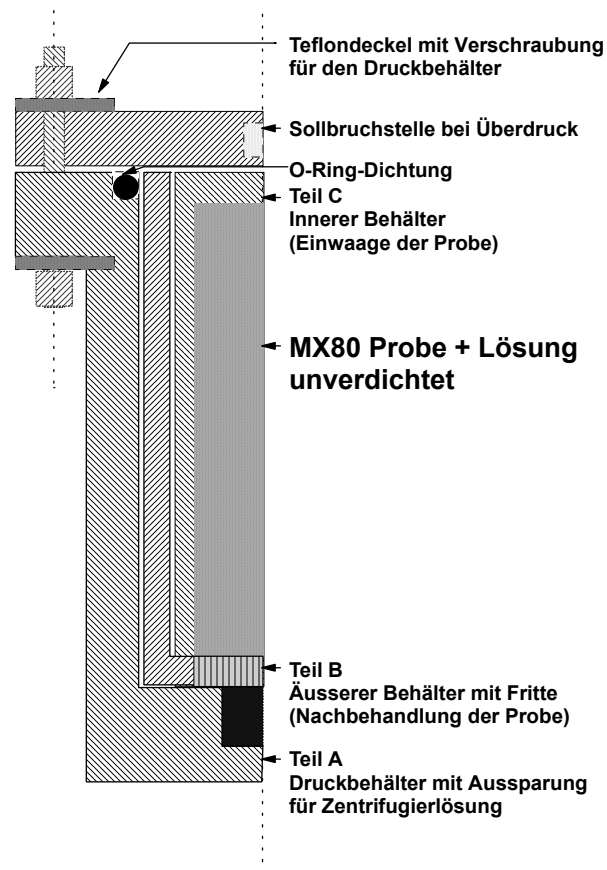


Abb. 6.3 Schematische Darstellung eines Probenbehälters im Anschnitt

6.2 Chemische Analysen

Die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ist eine Messtechnik zum Nachweis und zur Bestimmung von Elementen in wässrigen Lösungen. Die Lösung wird zerstäubt und das Aerosol mit Hilfe eines Trägergases in ein induktiv gekoppeltes Plasma transportiert. Dort werden die Komponenten zur Lichtemission angeregt. Das Licht wird im Spektrometer zerlegt und die Intensität der emittierten Lichtspektren, die spezifisch für die Elemente sind, gemessen.

Bei der Analyse der aufgeschlossenen, verdünnten Zentrifugatlösungen wurde ein Gerät vom Typ JY 50 P von ISA Jobin Yvon mit einem argongespülten Polychromator und einem zusätzlichen Monochromator verwendet. Die Stabilität der Plasma- und Zerstäuberbedingungen wurde durch die ständige Messung der Plasmaemission auf der Argonlinie 355,400 nm kontrolliert. Störungen durch ungleichmäßigen Massentransport, Änderung der elektrischen Einkoppelungseffizienz und Ioneninterferenzen können so erkannt und durch weitere Verdünnung der Lösungen oder durch Matrixanpassung der Proben- und Bezugslösung vermieden werden. Für alle quantitativen Messungen wurden Dreifach-Bestimmungen durchgeführt.

Für die Messung der Komponenten Aluminium, Kalium, Magnesium, Calcium, Eisen und Sulfat in einer Matrix von Chlorid wurden Kalibrationsgeraden aufgenommen, die den Einfluss der Verdünnung auf 1 : 250 berücksichtigen.

6.3 Beschreibung des phasenanalytischen Methodeninventars

6.3.1 Aufbereitungstechniken

Die in einer Suspension befindlichen Reaktionsprodukte wurden visuell beurteilt und die Leitfähigkeit gemessen. Bei Tests erwies sich die Dialyse als wirksamere Entsalzungsmethode gegenüber Auswaschung mittels Zentrifuge (Tab. 6.1). Salzanteile in der Suspension verhindern weitgehend eine vollständige Dispergierung. Auch die hygroskopischen Eigenschaften von Salzen in den Tonen reduzieren die analytischen Möglichkeiten von Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie.

Der eingesetzte Dialyseschlauch besteht aus regenerierter Zellulose und hat eine Molekülgewichtsausschlussgrenze von 12000-14000 Dalton, das entspricht einer Porengröße von ca. 25Å. Das Material ist für einen pH-Bereich zwischen 2 und 12 geeignet. Die Temperaturgrenze liegt bei 60 °C. Die Dialysierate wird herstellerseitig mit „sehr hoch“ angegeben.

Zur Leitfähigkeitsmessung wurde das Universal-Taschenmessgerät MultiLine P4 verwendet. Als Kalibrierlösung diente 0.01M KCl-Lösung. Die Kalibrierung erfolgte laut Bedienungsanleitung des Messgerätes.

Nach Abfüllen der Suspensionen in Dialyseschläuche, wobei Proben gleicher Salzlösung zusammen in einem Gefäß dialysiert wurden, wurden die Proben auf einer Schüttelmaschine mit ca. 50 Bewegungen/min bis zur Leitfähigkeitskonstanz gehalten. Täglich wurde die Leitfähigkeitsmessung (im Gefäß) erfasst und ggf. erfolgte auch ein Wasserwechsel.

Nach Abschluss der Dialyse wurden ca. 50 % der Suspension gefriergetrocknet und der Röntgendiffraktometrie (Pulver) zugeführt. Ca. 10 ml der verbleibenden Suspension blieben für die röntgendiffraktometrischen Texturaufnahmen (mit 10 ml 0.01n NH₄OH – Lösung 24 h lang dispergiert).

Tab. 6.1 Gegenüberstellung Zentrifugation und Dialyse (1 S = 1 A/V)

	Lösung	spezif. Leitfähigkeit [μS/cm]	Temperatur [°C]
Vergleichsmessung	Bidest. H ₂ O	5	18,8
	Dest. H ₂ O	23	18,7
	Leitungswasser	778	18,2
	0.01M KCl	1438	19,2
Zentrifugation MX-80-Lösung I	1x zentrifugiert	4530	15,2
	5x zentrifugiert	1152	15,2
Dialyse MX-80-Lösung II	Anfang	13860	19,3
	Ende nach 164 h 30 min	195	20,2

6.3.2 Röntgendiffraktometrie

Vergleichbar zu den bereits vorliegenden Arbeiten wurde als grundlegende Methode zur Bestimmung des Mineralbestandes die Röntgendiffraktometrie an Pulver- und Texturpräparaten genutzt.

Pulverpräparate

Die vereinzelt Aggregate der Reaktionsprodukte wurden zuvor jeweils auf < 63 µm handgemörsert und gesiebt.

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°/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	

Alternativ zu den Festblenden wurde auch mit variablen Blenden gearbeitet, um eine konstante Probenausleuchtungslänge von 20 mm zu gewährleisten. Es wird 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“ über eine CD-ROM zugegriffen werden konnte.

Pulverpräparate wurden durch die lose Schüttung des trockenen Mineralgemenges in einen 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.

Zur weiteren Charakterisierung der Peakform sowie zur Entfaltung von Koinzidenzen kam das Programm WinFit /KRU 94/ zum Einsatz.

Texturpräparate

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

Für die Tonmineralanalyse kommen Texturpräparate auf Si-Objektträgern zum Einsatz. Bei diesen Objektträgern handelt es sich um (001)-Si-Wafer oder solche, die parallel zur (001)-Fläche des Einkristalls in einem Winkel von 6° geschnitten waren. Zur Identifizierung und Charakterisierung der Tonminerale an Texturpräparaten wird die Suspension 24 h Dispergierung in 0.01 n NH_4OH -Lösung und Ultraschallbehandlung auf diese Objektträger aufgetragen. Zur qualitativen Tonmineralanalyse wird jedes Texturpräparat im luftgetrockneten, im glykolierten und im bei 550°C getemperten Zustand analysiert. Generell erfolgen die Messungen bei Raumtemperatur und -feuchtigkeit.

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

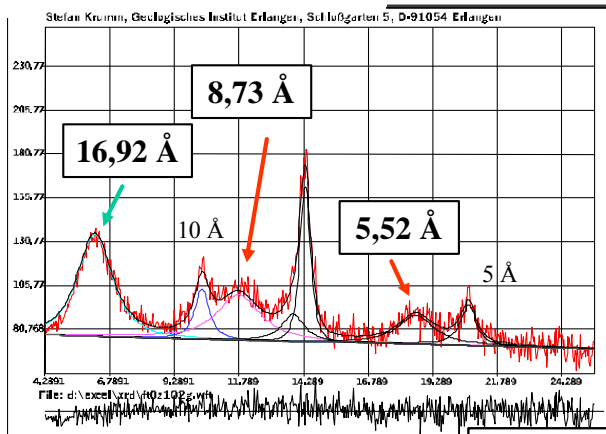
Strahlung:	Co-K α	WL: 1,79021 Å
Spannung:	30 kV	
Stromstärke:	30 mA	
Divergenzblende:	1,09 mm	
Sollerspalt:	0,5/25	
Streustrahlblende:	6,00 mm	
Zählrohrblende:	0,35 mm	
Proportionalzählrohr		

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. Auch hier kamen die Entfaltungsprozeduren von Peaküberlagerungen mittels des Programm WinFit /KRU 94/ zum Einsatz.

Peakentfaltung und Illit-Montmorillonit-Wechselagerungscharakterisierung

Eine Möglichkeit zur Einschätzung des Grades der Beeinflussung des MX-80 in den Experimenten ist die Erfassung von Übergängen in Form von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen sowie dann die Charakterisierung deren quellfähigen Anteils. Ein wichtiges Instrument stellt dafür die Röntgendiffraktometrie mittels Fitting-Prozeduren z. B. nach /MOO 97/ dar. Die Röntgendiffraktometrie kann jedoch in diesem Fall nahezu nur Summeneffekte erfassen. Eine Differenzierung, z. B. in der Verteilung der Montmorillonitschichtanteile, bedarf eines partikel-orientierten Ansatzes, wie er beispielsweise durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (an Ultramikrotomschnitten von in Harz eingebetteten Tonen) und TEM-EDX an den Tonmineralen prinzipiell gegeben ist.



Aus dem Abstand der (001)/(002)- und (002)/(003)-Interferenzen resultiert ein ML-Typ mit:

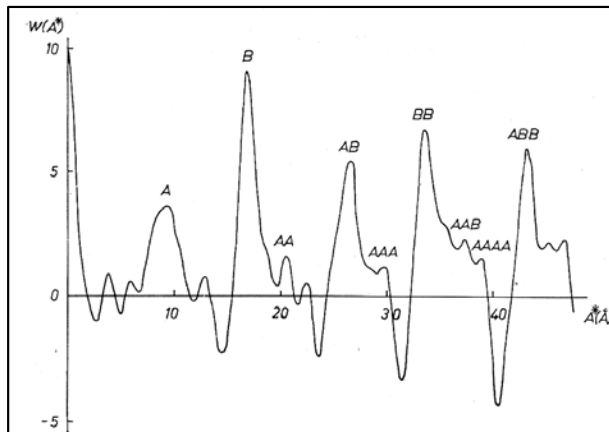
Illit 29 %
Montmorillonit 71 %

FT0Z102G

Friedländer Ton < 2 µm,
ethylglykoliert

Moore & Reynolds (1997)		001/002		002/003		° Δ2θ
% Illite	Reichweite	d(Å)	° 2θ	d(Å)	° 2θ	
10	0	8,58	10,31	5,61	15,80	5,49
20	0	8,67	10,20	5,58	15,88	5,68
30	0	8,77	10,09	5,53	16,03	5,94
40	0	8,89	9,95	5,50	16,11	6,16
50	0	9,05	9,77	5,44	16,29	6,52
60	1	9,22	9,59	5,34	16,60	7,01
70	1	9,40	9,41	5,28	16,79	7,38
80	1	9,64	9,17	5,20	17,05	7,88
90	3	9,82	9,01	5,10	17,39	8,38

Abb. 6.4 Kombination von Fitting-Prozeduren mit Newmode-Modellierung von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen aus /MOO 97/ am Friedländer Ton < 2 µm



Tab. 2. Aus den Fourierdiagrammen berechnete Wahrscheinlichkeitskoeffizienten

Koeffizient	Mg ²⁺	Na ⁺
P _A	0,29	0,31
P _B	0,71	0,69
P _{AA}	0,24	0,29
P _{AB}	0,76	0,71
P _{BA}	0,31	0,32
P _{BB}	0,69	0,68

A = 10-Å-Schichtabstand; B = 17-Å-Schichtabstand

Abb. 1. Darstellung der Fouriertransformation der Basisserie des Glykolkomplexes des Mg²⁺-belegten Muskovit-Montmorillonit-Mixed-Layer-Mineral
A = 10-Å-Schichtabstand; B = 17-Å-Schichtabstand

Abb. 6.5 Ermittlung der Illit-Montmorillonit-Verteilung im Friedländer Ton aus Fourierdiagrammen durch /LAH 80/

Um die Leistungsfähigkeit des röntgendiffraktometrischen Ansatzes - Kombination von Fitting-Prozeduren mit Newmode-Modellierung von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen aus /MOO 97/ - zu überprüfen, erfolgte ein Test (Abb. 6.4) an dem mit anderen Methoden bereits untersuchten Friedländer Ton (< 2 µm). Nach der Entfaltung ergibt sich ein Illit-Montmorillonitverhältnis in dieser Wechselagerung von 29 % : 71 %.

/LAH 80/ ermittelten bereits aus Fourieranalysen das gleiche Verhältnis (Abb. 6.5).

„Coherent Scattering Domains“

Auf der Grundlage der Publikationen von /SRO 94/, /ŠUC 96/, /EBE 96/, /CLA 97/ /EBE 98a/, /DRI 96/ und SRODON et al. (im Druck) verweist ŠUCHA (schriftliche Mitteilung, 1999) auf das Potential der Analytik der Partikelgrößenverteilung zur Beschreibung temperaturabhängiger Illit-Wachstumsprozesse. In Fortführung dieser Differenzierung der temperaturabhängigen Wachstumsmechanismen zeigen neue Techniken für die Bestimmung der mittleren Partikelgrößen⁶ (Partikeldicken) in Ableitung von „Coherent Scattering Domains“ (CSD) eine sehr enge Beziehung zwischen der CSD-Verteilungsform und den Kristallwachstumsmechanismen /EBE 98b/.

$$I(\Theta) = [G^2(\Theta)][\Phi(\Theta)][Lp(\Theta)]$$

Abb. 6.6 XRD-Profilanalyse zur Bestimmung der ‚Coherent Scattering Domains‘ (CSD) mittels BWA-Interferenzfunktion und MudMaster /EBE 96/

Das Intensitätsprofil eines Peaks kann als Produkt aus Strukturfaktor F^2 (für Tonminerale Schichtfaktor G^2), Interferenzfunktion Φ und Lorentz-Polarisationsfaktor (Lp) beschrieben werden (Abb. 6.5). Somit ist die CSD-Verteilung nach Division der Peak-Intensitätsfunktion mit dem LP-Faktor und dem Schichtfaktor per Fourier-Analyse ermittelbar.

⁶ Die Gleichsetzung von ‚CSD‘ mit der mittleren Partikeldicke ist fallweise mit anderen Methoden zu verifizieren. Beugungskoherente Schichtpakete könnten auch durch Dislokationen innerhalb eines Kristallits abgegrenzt werden.

6.3.3 Elektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde für die morphologische und analytische Beschreibung der Minerale der Korngrößenfraktion $< 2 \mu\text{m}$ genutzt. Diese ergibt einerseits Informationen zur Identifizierung insbesondere der Tonminerale und andererseits für genetische Schlussfolgerungen.

Als Gerät wurde ein Transmissionselektronenmikroskop vom Typ JEM1210 der Firma Jeol mit CeB6-Kathode genutzt. Mit Hilfe einer ASID-Rastereinheit und einem Detektor für Sekundärelektronen (SEI) konnte dieses Gerät auch als „Scanning Transmission Electron Microscope“ (STEM) eingesetzt werden. Damit kann u.a., wie bei einem Rasterelektronenmikroskop, auch ein Eindruck zur Oberflächenmorphologie der Partikel gewonnen werden.

Zur Bestimmung der Elementverteilung per Punkt- oder Mapping-Messreihen stand am JEM1210 ein Link-EDX-System mit S-ATW-Detektor zur Verfügung. Dieses STEM hat somit folgende Hauptparameter:

Anregungsspannung:	bis 120 kV
Auflösung:	Linie 0,2 nm / Punkt 0,34 nm
Aufzeichnung:	digital mittels Gatan MultiScanCamera Modell 694 mit 1024 x 1024 Pixelfläche und 14 bit Digitalisierungsrate der Grauwertauflösung

Die Präparation erfolgte nach /HEN 86/ und umfasst die Herstellung von Präparaten für die Direktabbildung von Mineralpartikeln und Durchstrahlungspräparaten. Für eine Oberflächenabbildung, insbesondere von Partikeloberflächen, wird die oben erwähnte ASID-Rastereinheit und Detektion der Sekundärelektronen eingesetzt.

Durchstrahlungspräparate

Für die Durchstrahlungspräparate wurden die Proben mit 0.01 n NH₄OH und Ultraschall dispergiert und stark verdünnt. Ein Suspensionstropfen wird mit einer Mikropipette auf einen befilmten Netzobjektträger (i. d. R. 3,05 mm Cu-Netz) des TEM aufgebracht. Hierbei wurden überwiegend mit Kohlenstoff befilmte Netzobjektträger benutzt. Die Teilchenmorphologie wurde für die vorliegenden Untersuchungen unter den oben genannten Aspekten nach der Nomenklatur von /HEN 86/ 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 Wechsellagerungsstrukturen über. Jedoch sind die $00l$ -Reflexe und die uneinheitlichen Basisabstände aufgrund der Anordnung 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 $|c|$ nur die kinematische Näherung ein. Unter dieser Voraussetzung berechnete /ZÖL 93/ zur Unterscheidung von 1M- und 2M₁-Polytypen von Schichtmineralen eine Klassifizierungsmöglichkeit anhand des Verhältnisses der unmittelbar am Zentralstrahl liegenden reziproken Gitterpunkte $|110|/|020|$:

$$|110|/|020| < 1 \quad 1\text{M-Polytyp} ; |110|/|020| > 1 \quad 2\text{M}_1\text{-Polytyp};$$

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. über 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 Gesamtmesszeit von jeweils 20 Sekunden orientieren. Die Probe wird durch Kippung auf ca. 28° nahezu senkrecht zum EDX-Detektionskopf positioniert.

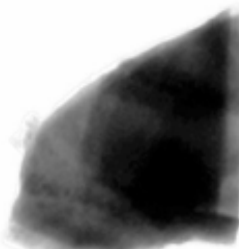
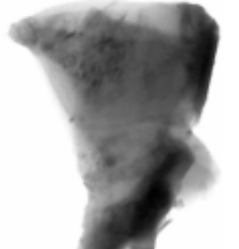
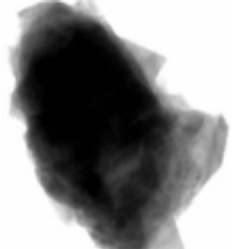
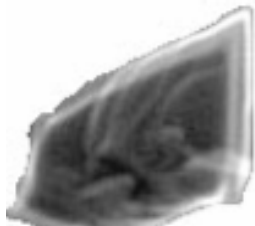

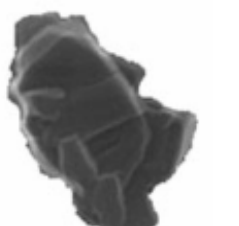
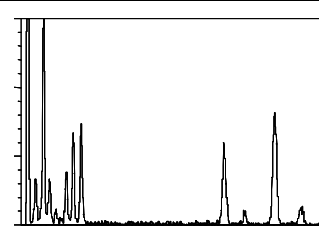
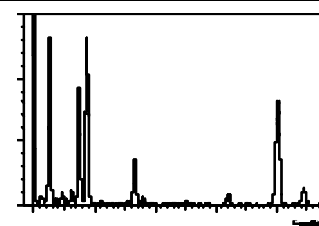
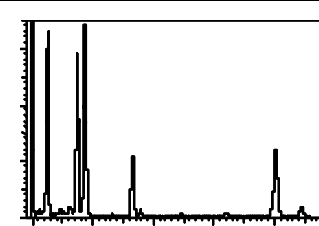
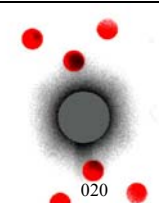
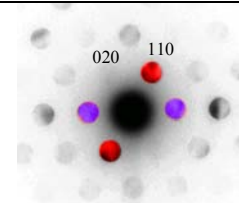
In Anlehnung an /KÖS 77/ können aus den atomaren Gewichtsprozenten der EDX-Punktanalysen jeweils Mineralformeln iterativ modelliert werden. Hierbei ist jedoch festzuhalten, dass keine analytisch fundierte Unterscheidung zwischen Fe^{3+} und Fe^{2+} erfolgen kann und der Modellierung keine anderweitige 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, Mn)]
- Oktaederschichtladung [VI - Al, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg, Mn, Ti]
- Tetraederschichtladung [IV - Al, Fe^{3+} , 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 Fe^{3+} und Fe^{2+} . Ebenso können bei niedrigen Werten der kalkulierten Oktaederschichtbesetzung [n^{VI}] bei dioktaedrischen Schichtmineralen mit $2 < n^{\text{VI}} < 2,2$ auch Mg-Anteile in der Zwischenschicht erwartet werden. Berechnete Oktaederschichtbesetzungen mit $2,8 < n^{\text{VI}} < 3$ lassen auf trioktaedrische Phasen schließen.

Der Smektit-Anteil in Illit-Montmorillonit Mixed-Layer-Phasen kann in Anlehnung an /SRO 92/ aus der Höhe der sogenannten „fixen Kationen“ (nicht mehr austauschbares K und Na) und aus dem Al^{IV} -Wert der Tetraederschicht bestimmt werden. Ein weiterer Kontrollparameter bietet sich dabei im Vergleich der theoretischen Zwischenschichtladung mit der TEM-EDX-ermittelten Zwischenschichtladung. Die Grundlage dafür geben /SRO 92/ mit dem Beleg, dass Illit in solchen Wechsellagerungsstrukturen eine Zwischenschichtbelegung von 0,89 und Montmorillonit von 0,4 aufweist.

Tab. 6.2 Beispiel für eine komplexe Phasenanalyse mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Partikel A	Partikel B	Partikel C
Morphologie (TEI) [TEM - Transmissions-Abbildung mit Gatan-MultiScanCamera]		
		
xenomorph	xenomorph	xenomorph
Morphologie (SEI) [TEM - Sekundärelektronen-Detektion mit ASID-Unit]		
		
'hohes' Aggregat	blättchenförmiges Aggregat	blättchenförmiges Aggregat
Elementverteilung [TEM-EDX mit S-ATW-Detektor des ISIS-Link-Systems]		
		
Chlorit	Illit (mit 5 % Montm. nach /SRO 92/)	Illit
$(\text{Si}_{2.86} \text{Al}_{1.14}) (\text{Fe}_{2.55} \text{Mg}_{1.68} \text{Al}_{1.56}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	$\text{K}_{0.85} (\text{Si}_{3.16} \text{Al}_{0.84}) (\text{Al}_{1.59} \text{Fe}_{0.23} \text{Mg}_{0.27}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	$\text{K}_{0.85} \text{Na}_{0.06} (\text{Si}_{3.1} \text{Al}_{0.9}) (\text{Al}_{1.79} \text{Fe}_{0.05} \text{Mg}_{0.15} \text{Ti}_{0.04}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
Elektronenbeugung [TEM im Convergent-Beam-Mode]		
		
	1M-Polytyp	2M ₁ -Polytyp

6.3.4 Wasseraufnahmefähigkeit

Die Erfassung der Wasseraufnahmefähigkeit der Reaktionsprodukte erfolgte mittels eines Eigenbaus in Anlehnung an das Enslin-Verfahren. An einem Trichter, dessen perforierter Boden mit Filterpapier belegt wurde, war waagrecht eine Pipette befestigt. Trichter und Pipette waren mit bidest.-Wasser gefüllt. Das Filterpapier war angefeuchtet. Ein Schüttkegel des gefriergetrockneten Materials wurde kegelförmig auf das Filterpapier aufgetragen. Die Messung erfolgte per Ermittlung des aufgesogenen Wassers an der Pipettenskala. Um weitere Fehlerquellen zu reduzieren, wurde jeweils ca. 500 mg Probenmaterial eingesetzt. Die verbrauchte Wassermenge wurde in ml/g umgerechnet.

Die Versuchsergebnisse waren reproduzierbar. Sie sind in Verlaufsform und Endwert jedoch nur tendenziell mit Enslin-Messungen vergleichbar. Typisch bleibt die langsam ansteigende Verlaufsform für quellfähige Tonminerale und die schnell ansteigende und dann konstant bleibende Form von sandigen Proben (Test an Standard-Proben).

6.3.5 BET-Messungen

BET-Messungen erfolgten im Auftrag durch die Firma Synaptec GmbH (Greifswald) nach Brunauer-Emmet-Teller.

Gemessen wird eine Druckdifferenz. Dazu wird ein evakuiertes Probengefäß in den mit einem inerten Adsorbensgas (N_2) gefüllten Messraum gebracht und der sich einstellende Druck ermittelt. Danach wiederholt sich die gleiche Prozedur mit einem mit der Probe (Pulver) gefüllten Probengefäß, wobei die Probe 60 min auf 300 °C erhitzt und evakuiert wird. Es wird davon ausgegangen, dass das Gas auf allen äußeren und inneren (Porenräume) Oberflächen als eine monomolekulare Schicht adsorbiert wird. Aus der Druckdifferenz der beiden Messungen lässt sich eine Isobare (BET-Isobare) ermitteln, mit deren Hilfe die spezifische Oberfläche (m^2/g) ermittelt wird.

Es ist davon auszugehen, dass auf diese Weise an den Tonen nur die äußeren Oberflächen bestimmt werden können (keine Zwischenschicht-Oberflächen).

An der Referenztonprobe Plessa ergab die Messung eine Oberfläche von 12,82 m^2/g (Soll: 12,6 m^2/g), beim MX-80 (unbehandelt) 35,90 m^2/g und für MX-80 (< 2 μm , unbehandelt) 41,40 m^2/g .

TAFELN I - XVIII

Zusammenstellung der Röntgendiffraktogramme an Pulverpräparaten

Reaktionsprodukte nach 2, 10, 53, 122, 214, 307, 402 bzw. 580 Tagen

Experimentdauer

(Cu-K α -Strahlung)

TAFEL I:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung	25 °C
TAFEL II:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung	90 °C
TAFEL III:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung	150 °C
TAFEL IV:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-FeCl ₃ -Lösung	25 °C
TAFEL V:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-FeCl ₃ -Lösung	90 °C
TAFEL VI:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-FeCl ₃ -Lösung	150 °C
TAFEL VII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung & Zement	25 °C
TAFEL VIII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung & Zement	90 °C
TAFEL IX:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung & Zement	150 °C
TAFEL X:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung	25 °C
TAFEL XI:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung	90 °C
TAFEL XII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung	150 °C
TAFEL XIII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-FeCl ₃ -Lösung	25 °C
TAFEL XIX:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-FeCl ₃ -Lösung	90 °C
TAFEL XV:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-FeCl ₃ -Lösung	150 °C
TAFEL XVI:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung & Zement	25 °C
TAFEL XVII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung & Zement	90 °C
TAFEL XVIII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung & Zement	150 °C

7 Ergebnisse

7.1 Entwicklung der Lösungszusammensetzung

Die chemische Analyse der im Zentrifugat gelösten Inhaltsstoffe wurde aufgrund von Überlegungen durchgeführt, die von einer langfristigen chemischen Veränderung innerhalb der Tonfraktion ausgehen. Dies hätte Verschiebungen in den Konzentrationen zur Folge, die Rückschlüsse auf die Kinetik der Illitisierung wie nachstehend aufgeführt erlauben:

- Auflösung der Struktur
 - Silizium und Aluminium
- Substitution im Schichtgitter
 - Aluminium, Magnesium, Calcium und Eisen
- Austauschreaktionen und Belegung der Zwischenschichten
 - Kalium, Eisen, Magnesium
- Fällungsreaktionen
 - Sulfat

Für die Diskussion und Bewertung der nachstehenden Analysenergebnisse, ist die in Kapitel 6.1 und 6.2 beschriebene Probenbehandlung und Versuchsdurchführung zu berücksichtigen.

Die Ergebnisse lassen nur semi-quantitative Aussagen über die langfristige Entwicklung der Inhaltsstoffe im Zentrifugat zu. Die Gründe werden zum einen in der Rückrechnung der Analysenergebnisse auf eine nur theoretisch vorhandene absolute Wassermenge gesehen und zum anderen in der hohen Salzkonzentration und den beobachteten Salzausfällungen. Trotzdem kann davon ausgegangen werden, dass durch die sonst vollständige Gleichbehandlung der Probensysteme die relativen qualitativen Veränderungen der Konzentrationen über die Zeit und mit der Versuchstemperatur Hinweise auf die Entwicklungen der Inhaltsstoffe zulassen und deshalb für eine weitreichende Interpretation herangezogen werden können.

7.1.1 NaCl-Lösung

7.1.1.1 Tendenzielle Entwicklungen von Komponenten im NaCl-System

Die chemischen Bedingungen der drei untersuchten NaCl - Systeme unterscheiden sich durch ihre unterschiedlichen pH-Werte und deren Entwicklung. Im reinen System, d. h. ohne weitere Additive, liegt der pH-Wert im Zentrifugat zwischen 5,9 und 7,2. Mit erhöhter Temperatur zeichnet sich ein leichter Anstieg ab. Die Zugabe von Eisen-III-Chlorid zur Lösung erniedrigte den pH-Wert mit abnehmender Tendenz auf unter 2 (1,6 bis 0,8). Das System mit Zement zeigt auffällige Schwankungen des pH-Wertes (2,3 und 7,3). Mit steigender Temperatur fällt der pH-Wert auf unter 6, was nicht mit dem erwarteten, pH-erhöhenden Einfluss von Zement korreliert.

Die Entwicklung von Gehalten von Inhaltsstoffen in den Kontaktlösungen, die ausschließlich aus der Tonfraktion stammen können, weist auf eine differenzierte, nicht eindeutige Reaktionskinetik hin, die nicht allein von der Temperatur und der Kontaktzeit beeinflusst wird.

- Im NaCl - System ohne Zusätze wird Fe in allen Proben mobilisiert; die langfristige Abnahme könnte auf den Einbau in die Zwischenschichten und / oder durch die Bildung von Fe-Phasen (Hämatit) erklärt werden. Die höheren Mg-Gehalte könnten auf die Auflösung von Mg-Oktaedern zurückgeführt werden.
- Im NaCl - System mit Eisenzusatz wird Kalium nur bei 150°C mobilisiert. Da die eingesetzte Lösung kein Kalium enthielt, und auch Ton durch die Vorbehandlung ausschließlich mit Na belegt war, ist dieser Befund so zu deuten, dass das aufgefundene Kalium aus kollabierten, vorher der Lösung nicht zugänglichen Anteilen der Zwischenschicht stammt: durch die gewählten Reaktionsbedingungen wurde der Ton quasi „aufgeschlossen“. Dies bedeutet theoretisch eine Zunahme der Quelfähigkeit, was im Rahmen dieses Vorhabens aber noch nicht nachgeprüft wurde. Die Mg-Gehalte sind niedriger als im vorherigen System – die Si-Gehalte dagegen höher. Möglicherweise führt der niedrige pH-Wert zur frühzeitigen Auflösung der Tetraeder und damit zur Bildung von amorphen Si-Phasen. Zu allen Zeiten wurde bei 150°C eine Fe-Komponente festgestellt.

- Im NaCl-System mit Zementzusatz ist insgesamt keine auffällige Entwicklung in der Zusammensetzung der Lösungen zu erkennen. Die gleichartige Entwicklung von Kalium und Calcium lässt auf eine Mobilisierung aus dem Zement schließen, während das Auftreten von Magnesium, Aluminium (Oktaeder) und Silizium (Tetraeder) auf die Partikelanlösung und Bildung von Mixed-Layern zurückgeführt werden könnte.

7.1.1.2 Silizium im NaCl-System

Silizium, wie auch Aluminium, wurde mit Beginn der Beprobung nach 2 Tagen in allen drei Reaktionslösungen nachgewiesen. Die Konzentrationen bewegen sich zwischen 10^{-3} und 10^{-2} mol kg⁻¹. Einzelmessungen ergaben Werte im Bereich von 10^{-4} mol kg⁻¹ und 10^{-1} mol kg⁻¹. Eine Systematik innerhalb der Einzelwerte, war nicht zu erkennen.

Im Reaktionssystem mit Eisen als Zusatz ist die mittlere Siliziumkonzentration um eine Größenordnung höher als in den beiden anderen Systemen, was auf den niedrigeren pH-Wert zurückgeführt wird.

Über die Versuchszeit von 580 Tagen zeigen die Si-Gehalte im Zentrifugat eine abnehmende Tendenz - diese liegen innerhalb einer Größenordnung - die am deutlichsten in der 150 °C-Versuchsreihe im Eisen-System zu erkennen ist.

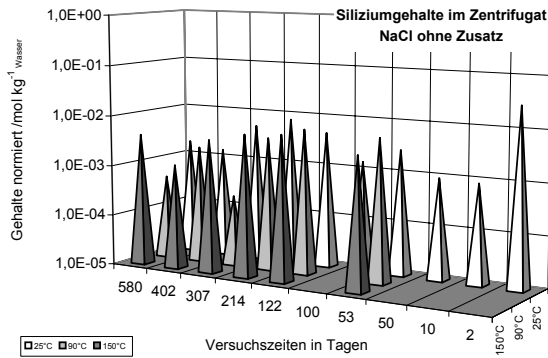
Die Temperatur scheint keinen Einfluss auf die Si-Gehalte im Zentrifugat zu haben.

Bei allen Ansätzen zur Interpretation der Gehalte bleibt zu berücksichtigen, dass, obwohl keine kolloidale Tonfraktion im Zentrifugat nachgewiesen werden konnte, nicht filtrierbare Nano-Partikel für die relativ stabilen Siliziumgehalte verantwortlich sein können.

Tab. 7.1 Siliziumgehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

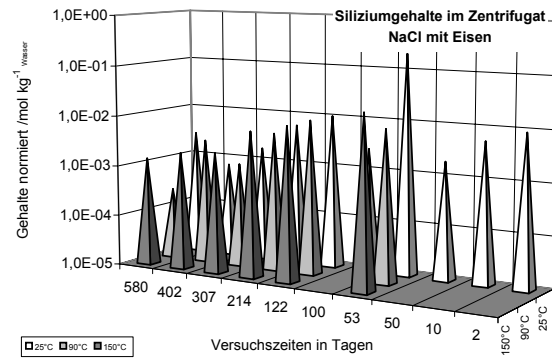
Si Darstellung des NaCl-Systems ohne Zusatz

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	2,92E-02		
10	8,83E-04		
50	9,46E-04		
53	2,85E-03	6,19E-03	3,70E-03
100	1,47E-03		
122	4,75E-03	6,82E-03	6,74E-03
214	7,78E-03	4,07E-03	5,97E-03
307	5,15E-03	2,41E-04	4,12E-03
402	1,45E-03	2,03E-03	1,12E-03
580	1,91E-03	4,37E-04	4,04E-03



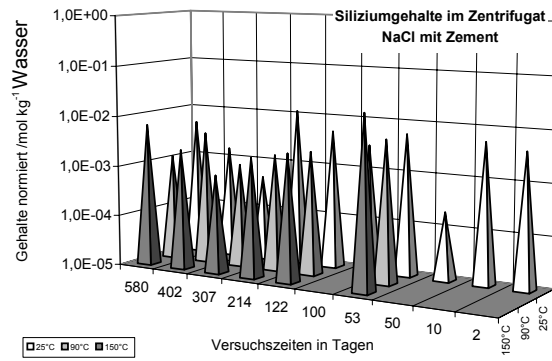
Si Darstellung des NaCl-Systems mit Eisen

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	9,35E-03		
10	5,64E-03		
50	2,01E-03		
53	2,10E-01	9,23E-03	2,29E-02
100	2,67E-03		
122	1,05E-02	1,04E-02	1,01E-02
214	6,02E-03	5,10E-03	6,91E-03
307	1,80E-03	1,08E-03	2,32E-03
402	7,16E-04	2,84E-03	2,02E-03
580	2,90E-03	2,44E-04	1,36E-03



Si Darstellung des NaCl-Systems mit Zement

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	4,20E-03		
10	5,55E-03		
50	2,13E-04		
53	5,98E-03	5,90E-03	2,26E-02
100	3,15E-03		
122	5,21E-03	2,60E-03	3,05E-03
214	1,19E-02	1,93E-03	2,17E-03
307	4,67E-04	1,07E-03	8,44E-04
402	1,59E-03	4,06E-03	2,33E-03
580	5,01E-03	1,22E-03	6,48E-03



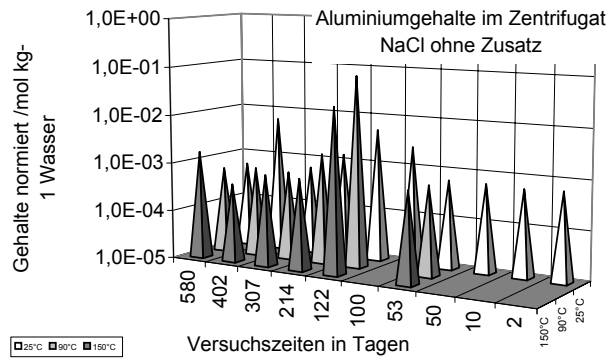
7.1.1.3 Aluminium im NaCl-System

Wie bereits das Silizium wurde Aluminium mit Beginn der Beprobung in allen drei Reaktionslösungen nachgewiesen. Die Konzentrationen bewegen sich in der Größenordnung von 10^{-4} und 10^{-2} mol kg^{-1} . Die Abweichungen in den Einzelwerten und die Streuung der Messungen sind innerhalb des Systems mit Eisen am größten. In diesem Reaktionssystem ist die mittlere Aluminiumkonzentration um eine Größenordnung höher als in den beiden anderen Systemen, was wie beim Silizium auf den niedrigeren pH-Wert zurückgeführt wird. Eine zeitabhängige oder eine temperaturabhängige Veränderung der Al-Gehalte im Zentrifugat war in keinem der drei Systeme zu erkennen.

Tab. 7.2 Aluminiumgehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

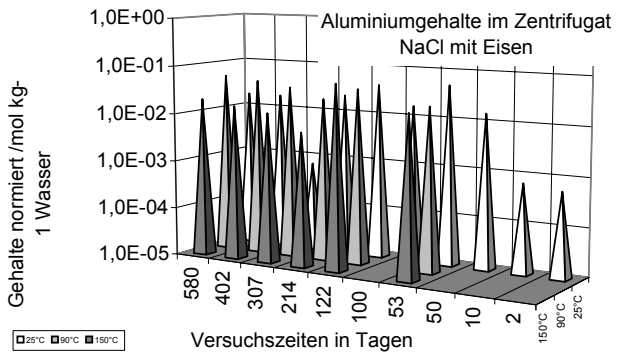
Aluminium Darstellung des NaCl-Systems ohne Zusatz

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	6,34E-04		
10	5,90E-04		
50	6,32E-04		
53	6,34E-04	6,62E-04	7,06E-04
100	2,60E-03		
122	5,16E-03	7,89E-02	2,29E-02
214	1,37E-03	1,78E-03	7,26E-04
307	6,26E-04	6,43E-04	7,34E-04
402	6,14E-03	6,78E-04	4,04E-04
580	5,68E-04	5,84E-04	1,65E-03



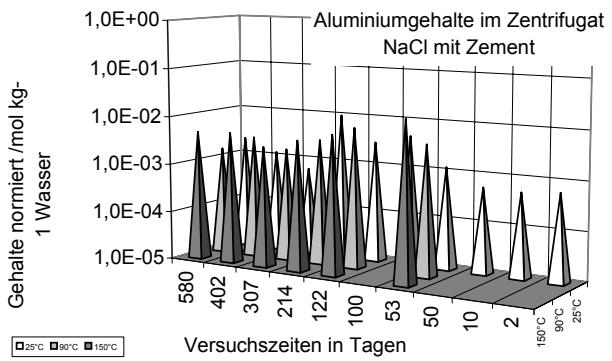
Aluminium Darstellung des NaCl-Systems mit Eisen

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	5,55E-04		
10	6,85E-04		
50	1,50E-02		
53	5,02E-02	2,23E-02	2,02E-02
100	1,70E-02		
122	4,15E-02	4,02E-02	6,17E-02
214	2,28E-02	2,27E-02	5,70E-03
307	6,87E-04	3,59E-02	1,25E-02
402	1,85E-02	4,51E-02	1,58E-02
580	1,85E-02	5,30E-02	2,00E-02



Aluminium Darstellung des NaCl-Systems mit Zement

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	6,23E-04		
10	5,29E-04		
50	5,69E-04		
53	1,25E-03	4,53E-03	1,80E-02
100	4,70E-03		
122	3,03E-03	7,50E-03	6,83E-03
214	9,91E-03	3,72E-03	4,53E-03
307	6,24E-04	2,07E-03	2,92E-03
402	1,26E-03	3,24E-03	5,03E-03
580	2,23E-03	1,63E-03	4,67E-03



7.1.1.4 Kalium im NaCl-System

Kalium wurde im Zentrifugat der drei Reaktionslösungen in unterschiedlichen Konzentrationen gefunden. Im System ohne Zusatz wurde Kalium nicht mobilisiert. Alle Messwerte liegen mit Ausnahme der 402-Tage-Probe im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze für Kalium.

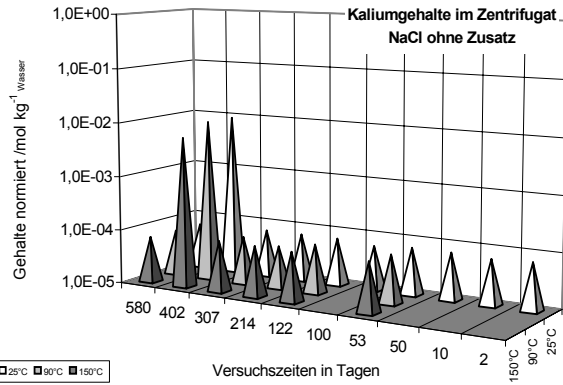
In dem System mit Eisen-Zugabe zeigt sich, dass in den Zwischenschichten fixiertes Kalium bei Temperaturen von 150 °C mobilisiert wird (K-Konzentration von 10^{-3} mol kg⁻¹). Die Mobilisierung von Kalium rührt vermutlich von der Aufweitung der Zwischenschichten her, die vorher kollabiert waren. Die Aufweitung beeinflusst vermutlich auch die Quellfähigkeit des MX-80. Auch in diesem System weicht die 402-Tage-Probe deutlich von den anderen Proben ab.

Die gleichmäßig relativ hohen Kaliumkonzentrationen ($1,7 \cdot 10^{-1}$ mol kg⁻¹) im System mit Zement werden auf die Korrosion des Zementes zurückgeführt. Die Werte zeigen weder eine Zeitabhängigkeit noch einen erkennbaren Einfluss der Reaktionstemperatur.

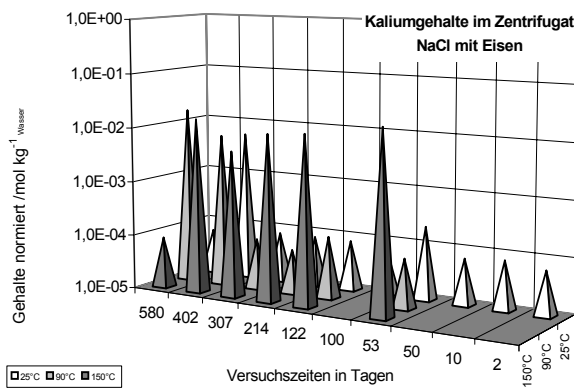
Ein Einfluss des niedrigeren pH-Wertes auf die Mobilisation von Kalium ist dagegen nicht festzustellen, ebenso zeigen sich keine Hinweise auf eine zeitabhängige Entwicklung in den festgestellten Kaliumkonzentrationen

Tab. 7.3 Kaliumgehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

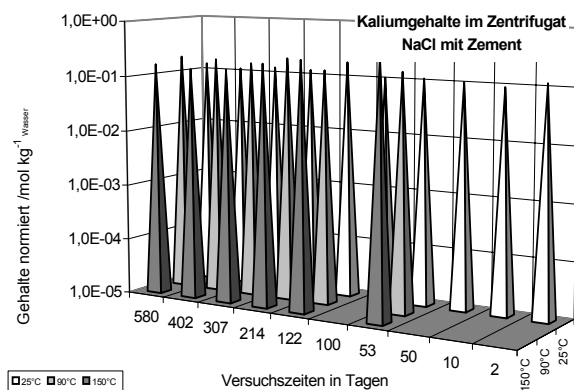
Kalium Darstellung des NaCl-Systems ohne Zusatz			
Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	7,29E-05		
10	6,79E-05		
50	7,27E-05		
53	7,29E-05	7,61E-05	8,12E-05
100	6,43E-05		
122	7,30E-05	7,76E-05	7,97E-05
214	7,25E-05	5,96E-05	8,34E-05
307	7,19E-05	7,40E-05	8,44E-05
402	9,27E-03	9,32E-03	5,77E-03
580	6,53E-05	6,71E-05	6,90E-05



Kalium Darstellung des NaCl-Systems mit Eisen			
Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	6,39E-05		
10	7,88E-05		
50	6,86E-05		
53	2,18E-04	7,88E-05	2,05E-02
100	6,32E-05		
122	8,07E-05	1,34E-04	1,22E-02
214	8,04E-05	6,27E-05	1,08E-02
307	7,90E-05	8,30E-05	4,59E-03
402	5,52E-03	6,36E-03	1,56E-02
580	6,37E-05	1,73E-02	8,38E-05



Kalium Darstellung des NaCl-Systems mit Zement			
Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	1,20E-01		
10	9,44E-02		
50	1,07E-01		
53	1,13E-01	1,68E-01	3,43E-01
100	1,07E-01		
122	1,86E-01	1,52E-01	2,64E-01
214	1,26E-01	2,30E-01	2,11E-01
307	1,29E-01	1,74E-01	1,52E-01
402	1,14E-01	1,92E-01	1,44E-01
580	1,32E-01	1,99E-01	1,63E-01



7.1.1.5 Magnesium im NaCl-System

Magnesium wurde im Zentrifugat der drei Reaktionslösungen in unterschiedlichen Konzentrationen nachgewiesen. Im System ohne Zusatz wechseln die Gehalte stark zwischen der analytischen Bestimmungsgrenze und den ermittelten Konzentrationen im Bereich von (10^{-2} mol kg⁻¹). Die Schwankungen treten dabei sowohl innerhalb der Zeitreihen als auch zwischen den Temperaturbereichen auf.

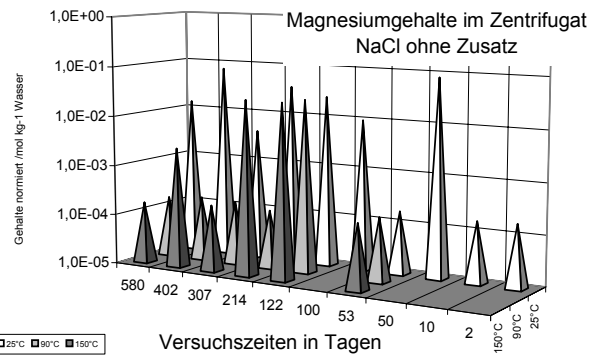
In dem System mit Eisen-Zugabe sind die Konzentrationen insgesamt stark erhöht (10^{-2} mol kg⁻¹), was sowohl mit dem niedrigen pH-Wert als auch mit höheren Eisenkonzentrationen in der Lösung zusammenhängen kann. Wie beim Kalium bei höheren Temperaturen wird eine Mg-Mobilisierung aus vorher kollabierten Zwischenschichten vermutet. Eine Temperaturabhängigkeit ist in der Versuchsreihe nicht zu erkennen.

Im System mit Zement zeigen die ermittelten Magnesiumkonzentrationen eine ähnliche Entwicklung wie im System ohne Zusatz. Es ist daher davon auszugehen, dass allein die Wechselwirkung der Lösung mit der Tonfraktion zur Mobilisierung von Magnesium in der Lösung führt.

Tab. 7.4 Magnesiumgehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

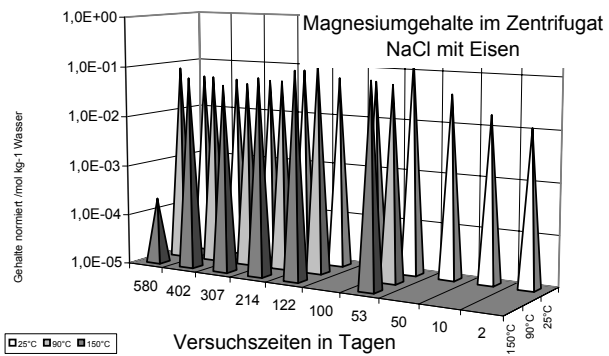
Magnesium Darstellung des NaCl-Systems ohne Zusatz

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	1,76E-04		
10	1,64E-04		
50	8,32E-02		
53	1,76E-04	1,84E-04	1,96E-04
100	9,79E-03		
122	2,55E-02	2,69E-02	2,83E-02
214	3,73E-02	1,44E-04	2,87E-02
307	4,10E-03	1,78E-04	2,04E-04
402	7,39E-02	1,88E-04	2,44E-03
580	1,39E-02	1,62E-04	1,66E-04



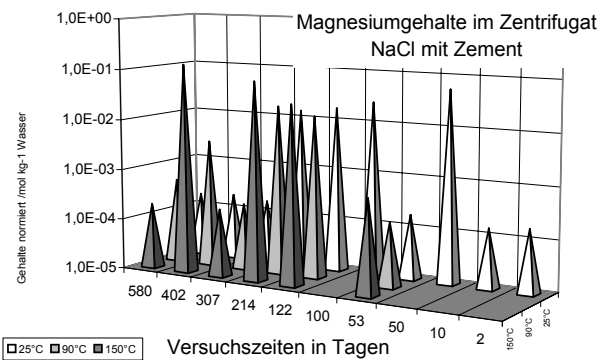
Magnesium Darstellung des NaCl-Systems mit Eisen

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	1,14E-02		
10	1,81E-02		
50	3,95E-02		
53	1,67E-01	6,49E-02	9,04E-02
100	5,82E-02		
122	6,20E-02	1,33E-01	1,17E-01
214	8,12E-02	5,64E-02	7,67E-02
307	4,57E-02	4,61E-02	4,98E-02
402	4,41E-02	5,74E-02	6,33E-02
580	4,71E-02	7,93E-02	2,02E-04



Magnesium Darstellung des NaCl-Systems mit Zement

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	1,73E-04		
10	1,47E-04		
50	5,60E-02		
53	1,85E-04	1,82E-04	6,97E-04
100	2,59E-02		
122	1,78E-02	1,47E-02	3,02E-02
214	1,42E-02	2,05E-02	7,47E-02
307	1,73E-04	1,98E-04	2,09E-04
402	1,97E-04	3,21E-03	1,32E-01
580	1,77E-04	4,53E-04	1,92E-04



7.1.1.6 Calcium im NaCl-System

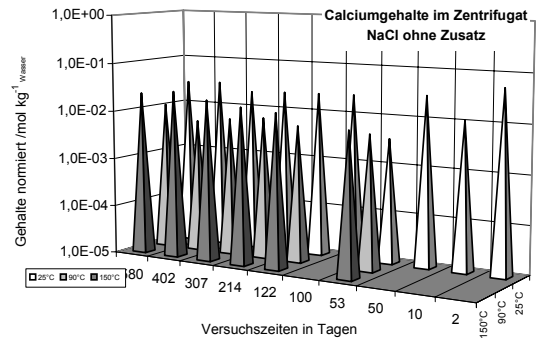
Aufgrund der Calciumgehalte ($4 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$) in der NaCl - Ausgangslösung findet Ca sich in allen Zentrifugat - Proben wieder ($10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ bis $10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$). Auffällige Zeit- oder Temperaturabhängigkeiten zeichnen sich in den grafischen Darstellungen nicht ab. Eine Ausnahme ist eine gleich bleibend erniedrigte Konzentration von Calcium in der 90 °C-Temperaturreihe im System ohne Zusatz.

In dem System mit Eisen-Zugabe sind die Konzentrationen in allen Versuchsreihen relativ gleichmäßig ($10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$) hoch. Im System mit Zement zeigen sich insgesamt die höchsten Konzentrationen mit der weitesten Streuung, die auf eine zusätzliche Wechselwirkung der Lösung mit dem Zement hinweisen.

Tab. 7.5 Calciumgehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

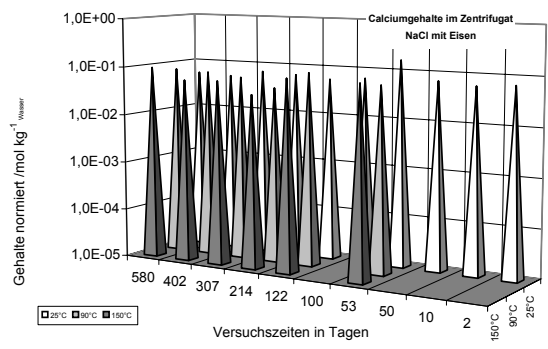
Calcium Darstellung des NaCl-Systems ohne Zusatz

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H2O]		
2	5,28E-02		
10	1,11E-02		
50	3,01E-02		
53	3,57E-03	5,59E-03	8,34E-03
100	2,52E-02		
122	2,40E-02	6,29E-03	1,43E-02
214	2,31E-02	8,11E-03	1,65E-02
307	2,15E-02	6,83E-03	2,04E-02
402	3,09E-02	5,51E-03	2,77E-02
580	2,93E-02	1,10E-02	2,31E-02



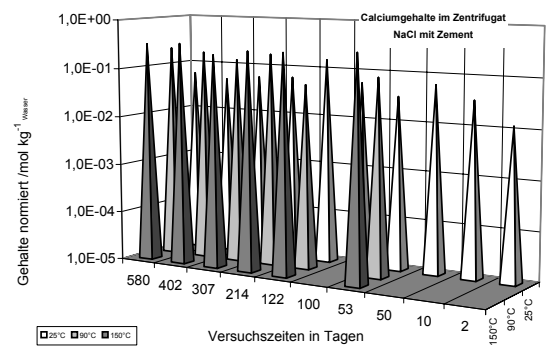
Calcium Darstellung des NaCl-Systems mit Eisen

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H2O]		
2	6,81E-02		
10	6,06E-02		
50	6,92E-02		
53	1,67E-01	6,08E-02	7,85E-02
100	6,49E-02		
122	5,72E-02	8,98E-02	8,10E-02
214	6,54E-02	4,02E-02	3,48E-02
307	6,98E-02	6,03E-02	5,94E-02
402	5,18E-02	7,12E-02	5,64E-02
580	5,62E-02	7,69E-02	9,50E-02



Calcium Darstellung des NaCl-Systems mit Zement

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H2O]		
2	1,22E-02		
10	3,47E-02		
50	6,37E-02		
53	3,36E-02	9,41E-02	3,22E-01
100	5,74E-02		
122	1,56E-01	5,59E-02	2,79E-01
214	6,24E-02	2,12E-01	2,77E-01
307	5,83E-02	1,53E-01	2,18E-01
402	4,84E-02	2,02E-01	3,42E-01
580	5,98E-02	2,33E-01	3,19E-01



7.1.1.7 Eisen im NaCl-System

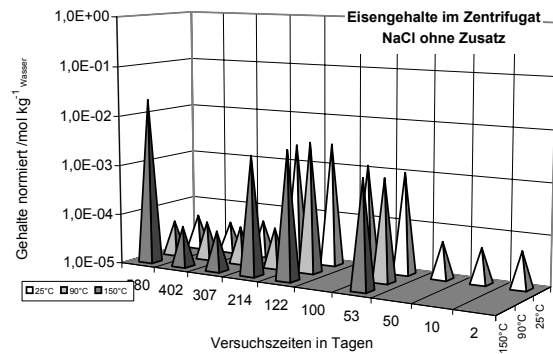
Eisen findet sich in den Systemen ohne Eisenzugaben in wechselnden Konzentrationen wieder. In der Mehrzahl der Proben gehen die Konzentrationen nicht über die Bestimmungsgrenze ($10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$) hinaus. Im System ohne Zusätze treten erhöhte Konzentrationen ($10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$) in den 53-, 122-, 214-Tage-Proben auf - ohne einen Hinweis auf eine Temperaturabhängigkeit.

Im System mit Eisenzusatz in der Ausgangslösung liegen die Konzentrationen im Bereich von ($10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$). Die relativ niedrigen Werte in der 150 °C-Versuchsreihe deuten auf eine temperaturabhängige endotherme Fällungsreaktion hin.

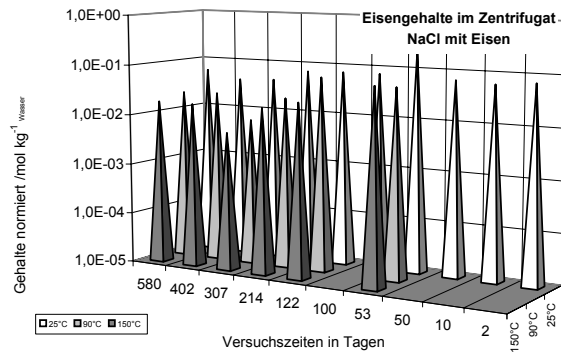
Im System mit Zement ist die Entwicklung der Eisenkonzentration im Zentrifugat sehr heterogen. Die Konzentrationen steigen zu unterschiedlichen Zeitpunkten über die Bestimmungsgrenze, was möglicherweise mit dem schwankenden pH-Werten zu erklären ist.

Tab. 7.6 Eisengehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

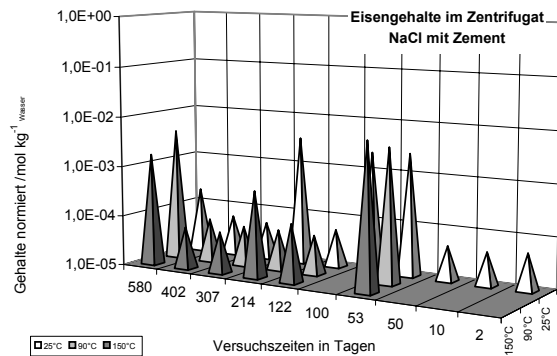
Eisen	Darstellung des NaCl-Systems ohne Zusatz		
Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	5,36E-05		
10	4,99E-05		
50	5,34E-05		
53	1,02E-03	1,06E-03	1,39E-03
100	1,23E-03		
122	2,84E-03	3,87E-03	3,49E-03
214	2,37E-03	6,26E-05	2,35E-03
307	5,29E-05	5,44E-05	6,21E-05
402	4,09E-05	5,74E-05	6,33E-05
580	4,80E-05	4,94E-05	2,10E-02



Eisen	Darstellung des NaCl-Systems mit Eisen		
Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	7,13E-02		
10	6,20E-02		
50	6,77E-02		
53	2,28E-01	5,33E-02	6,69E-02
100	7,54E-02		
122	7,36E-02	6,81E-02	2,63E-02
214	7,06E-02	2,39E-02	1,87E-02
307	4,39E-02	7,78E-03	5,29E-03
402	4,02E-02	2,44E-02	1,76E-02
580	5,88E-02	2,32E-02	1,79E-02



Eisen	Darstellung des NaCl-Systems mit Zement		
Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	5,27E-05		
10	4,47E-05		
50	4,81E-05		
53	2,57E-03	4,31E-03	7,27E-03
100	2,34E-03		
122	5,50E-05	5,88E-05	1,38E-04
214	3,47E-03	6,23E-05	4,99E-04
307	5,27E-05	6,05E-05	6,36E-05
402	6,01E-05	7,06E-05	6,57E-05
580	1,92E-04	4,11E-03	1,68E-03



7.1.1.8 Sulfat im NaCl-System

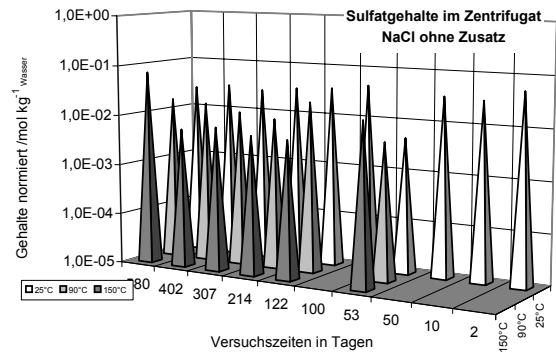
Aufgrund der Sulfatgehalte in der NaCl - Ausgangslösung findet sich Sulfat, wenn auch in geringen Konzentrationen, in allen Zentrifugat - Proben wieder ($10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ bis $10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$). Das grafische Erscheinungsbild der Entwicklung der Sulfatkonzentrationen ist der des Calciums ähnlich. Im Gegensatz zum Calcium ist jedoch eine relative temperaturabhängige Erniedrigung der Konzentrationen in den 150 °C-Versuchsreihe angedeutet.

In dem System mit Eisen-Zugabe sind die Konzentrationen in allen Versuchsreihen relativ gleichmäßig ($10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$) hoch, die auf einen Einfluss des niedrigeren pH-Wertes bzw. auf die höhere Eisenkonzentration in der Versuchslösung hinweisen.

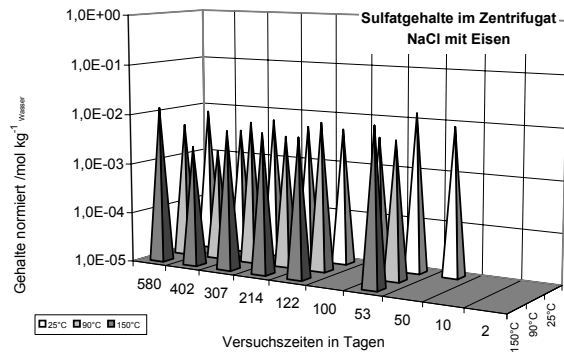
Im System mit Zement zeigen sich insgesamt die höchsten Konzentrationen mit der weitesten Streuung, die auf eine zusätzliche Wechselwirkung der Lösung mit dem Zement hinweisen.

Tab. 7.7 Sulfatgehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

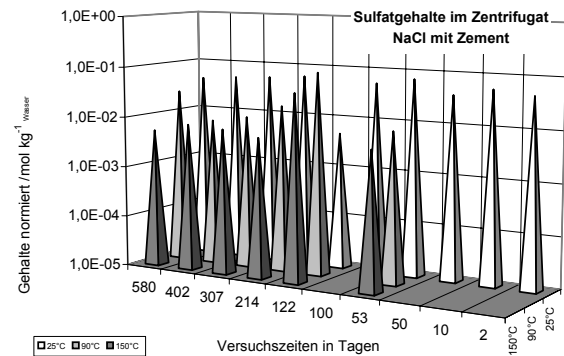
Sulfat		Darstellung des NaCl-Systems ohne Zusatz		
Temperatur	25°C	90°C	150°C	
Tage	mol / [kg H ₂ O]			
2	5,30E-02			
10	3,16E-02			
50	3,44E-02			
53	4,77E-03	4,97E-03	1,59E-02	
100	4,55E-02			
122	3,66E-02	2,29E-02	5,21E-03	
214	3,31E-02	9,55E-03	5,45E-03	
307	2,76E-02	1,16E-02	7,04E-03	
402	3,17E-02	1,58E-02	5,68E-03	
580	2,64E-02	1,74E-02	7,16E-02	



Sulfat		Darstellung des NaCl-Systems mit Eisen		
Temperatur	25°C	90°C	150°C	
Tage	mol / [kg H ₂ O]			
2				
10				
50	8,63E-03			
53	1,42E-02	5,15E-03	1,24E-02	
100	4,13E-03			
122	5,27E-03	8,74E-03	5,64E-03	
214	5,25E-03	4,10E-03	6,04E-03	
307	6,39E-03	6,92E-03	5,83E-03	
402	3,42E-03	1,61E-03	2,46E-03	
580	7,60E-03	4,91E-03	1,33E-02	



Sulfat		Darstellung des NaCl-Systems mit Zement		
Temperatur	25°C	90°C	150°C	
Tage	mol / [kg H ₂ O]			
2	4,61E-02			
10	5,54E-02			
50	3,88E-02			
53	7,07E-02	8,67E-03	4,90E-03	
100	5,39E-02			
122	4,89E-03	9,25E-02	4,43E-02	
214	6,19E-02	1,84E-02	5,46E-03	
307	5,44E-02	1,00E-02	6,98E-03	
402	5,01E-02	7,66E-03	7,70E-03	
580	4,43E-02	2,71E-02	5,21E-03	



7.1.2 MgCl_2 – Lösung – (IP21-Lösung)

Das chemische Milieu der drei untersuchten MgCl_2 -Systeme ist durch unterschiedliche pH-Werte und deren Entwicklung gekennzeichnet. Im reinen System, d. h. ohne weitere Additive, liegt der pH-Wert im Zentrifugat zwischen 5,9 und 3,1. Wie im NaCl - System fallen die pH-Werte bei erhöhter Temperatur. Im System mit FeCl_3 -Zugabe erniedrigt sich der pH-Wert (0,5 bis 1,4). Das System mit Zement zeigt wiederum auffällige Schwankungen des pH-Wertes (3,4 und 5,4). Mit anhaltender Kontaktzeit fällt der pH-Wert auf unter 6, was nicht mit dem erwarteten neutralisierenden Einfluss von Zement korreliert.

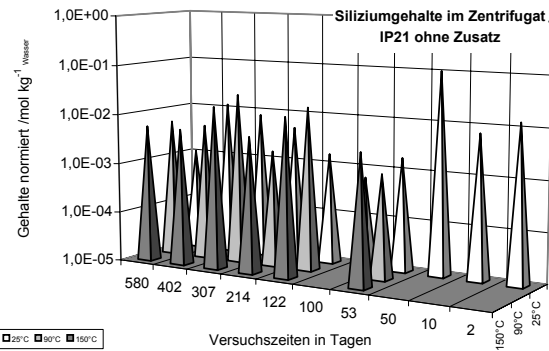
- Im MgCl_2 -System ohne Zusatz ist die Abnahme von Sulfat vermutlich auf Ausfällung zurückzuführen; die Magnesium und Kalium Gehalte zeigen einen stärkeren Abfall, als er durch einen Austauschprozess zu erwarten wäre. Bei einem pH-Wert von 4,5 ist die Bildung von Brucit-Schichten unwahrscheinlich. Die Aluminium- und Siliziumgehalte fallen allgemein niedriger als im NaCl - System aus.
- Im MgCl_2 -System mit Zusatz von Zement sind die Gehalte an Aluminium und Calcium auf den Zement zurückzuführen.

7.1.2.1 Silizium im MgCl_2 - System

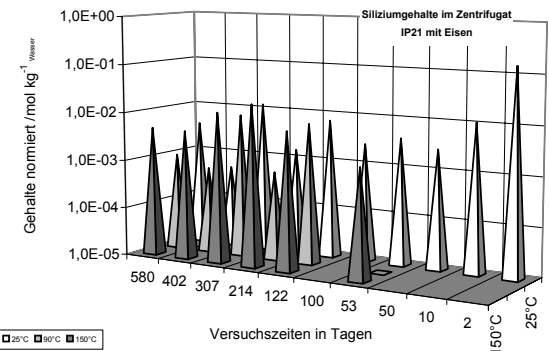
Silizium ist in allen drei Reaktionslösungen bereits mit der ersten Beprobung nach 2 Tagen in Konzentrationen zwischen 10^{-3} und 10^{-2} mol kg^{-1} präsent. Eine Systematik innerhalb der Einzelwerte, die auf eine fortschreitende Entwicklung hinweist, ist aufgrund der großen Streu- und Schwankungsbreite der Werte - wie bereits im NaCl-System - nicht zu erkennen. Allein im Reaktionssystem mit Eisen als Zusatz sind in der 90°C -Versuchsreihe die Siliziumkonzentration relativ verringert.

Tab. 7.8 Siliziumgehalte im Zentrifugat der $MgCl_2$ -Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

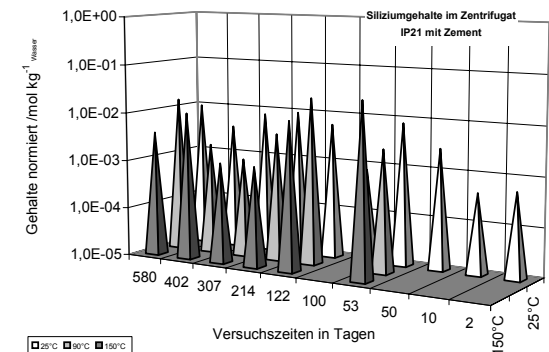
Silizium		Darstellung des IP21-Systems ohne Zusatz		
Temperatur	25°C	90°C	150°C	
Tage	mol / [kg H ₂ O]			
2	1,34E-02			
10	7,33E-03			
50	1,04E-01			
53	1,84E-03	1,14E-03	3,85E-03	
100	6,42E-04			
122	1,65E-03	1,75E-02	1,40E-02	
214	5,01E-03	2,05E-03	5,02E-03	
307	8,16E-03	2,55E-02	1,74E-02	
402	1,21E-02	5,30E-03	5,40E-03	
580	1,11E-03	5,71E-03	5,59E-03	



Silizium		Darstellung des IP21-Systems mit Eisen		
Temperatur	25°C	90°C	150°C	
Tage	mol / [kg H ₂ O]			
2	1,49E-01			
10	1,08E-02			
50	2,73E-03			
53	3,97E-03	1,75E-06	1,74E-03	
100	2,64E-03			
122	7,11E-03	7,52E-03	6,59E-03	
214	1,51E-03	6,49E-04	2,01E-02	
307	1,24E-02	8,87E-03	1,22E-02	
402	4,74E-04	5,87E-04	4,46E-03	
580	3,87E-03	9,87E-04	4,67E-03	



Silizium		Darstellung des IP21-Systems mit Zement		
Temperatur	25°C	90°C	150°C	
Tage	mol / [kg H ₂ O]			
2	5,44E-04			
10	4,33E-04			
50	2,87E-03			
53	8,16E-03	3,05E-03	3,45E-02	
100	7,91E-04			
122	5,94E-03	2,52E-02	1,07E-02	
214	9,37E-03	4,07E-03	1,11E-03	
307	7,74E-03	1,06E-03	1,12E-03	
402	3,73E-03	1,89E-03	1,06E-02	
580	9,71E-03	1,55E-02	3,71E-03	



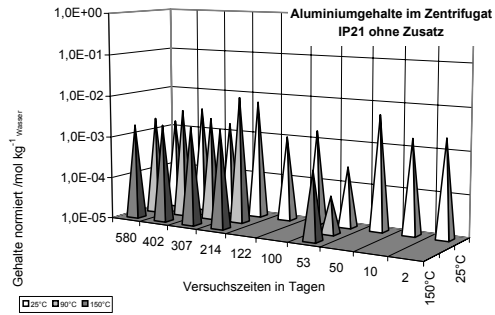
7.1.2.2 Aluminium im MgCl₂ - System

In den Zentrifugatlösungen tritt Aluminium in allen Systemen mit schwankenden Einzelwerten aber in gleich bleibender Größenordnung von $10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ auf. Verschiedentlich scheinen die Konzentrationen von der Versuchstemperatur beeinflusst zu sein. Diese einzelnen Tendenzen heben sich aber gegenseitig auf, da sie zu anderen Zeitpunkten andersartige ständig wechselnde Verläufe zeigen. Eine langfristige einseitig ausgerichtete Entwicklung kann aus der Änderung der Konzentrationen nicht abgeleitet werden.

Tab. 7.9 Aluminiumgehalte im Zentrifugat der MgCl₂ - Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

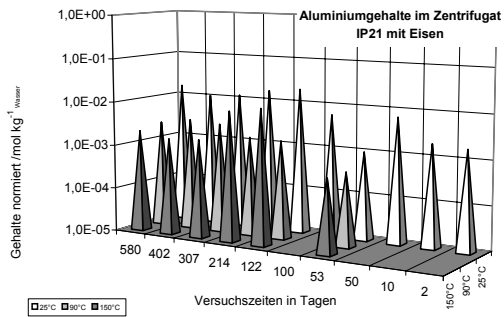
Aluminium Darstellung des IP21-Systems ohne Zusatz

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	2,11E-03		
10	1,78E-03		
50	5,47E-03		
53	2,73E-04	7,60E-05	4,12E-04
100	1,72E-03		
122	1,05E-03		
214	6,57E-03	1,04E-02	2,23E-03
307	1,68E-03	2,83E-03	2,21E-03
402	3,46E-03	3,91E-03	2,13E-03
580	1,48E-03	2,18E-03	1,87E-03



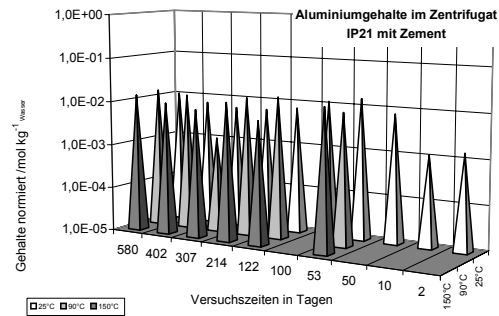
Aluminium Darstellung des IP21-Systems mit Eisen

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	1,81E-03		
10	2,05E-03		
50	6,86E-03		
53	1,00E-03	4,67E-04	4,61E-04
100	6,06E-03		
122	2,04E-02	1,67E-03	1,12E-02
214	1,71E-02	1,74E-03	8,66E-03
307	1,21E-02	3,09E-03	1,69E-03
402	1,06E-02	3,46E-03	1,55E-03
580	1,68E-02	2,64E-03	2,08E-03



Aluminium Darstellung des IP21-Systems mit Zement

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	1,45E-03		
10	1,16E-03		
50	7,86E-03		
53	1,54E-02	9,27E-03	1,52E-02
100	1,19E-02		
122	7,38E-03	1,60E-02	5,91E-03
214	6,08E-03	1,39E-02	1,32E-02
307	5,96E-03	1,42E-03	8,03E-03
402	7,06E-03	1,26E-02	1,00E-02
580	1,06E-02	1,49E-02	1,39E-02

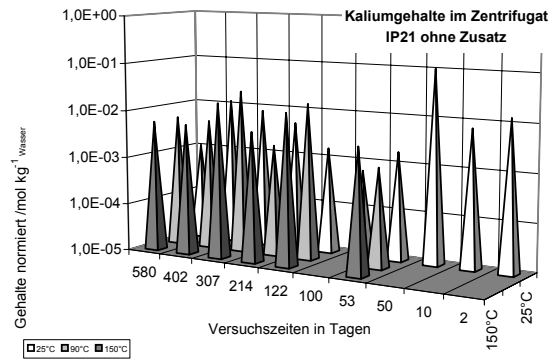


7.1.2.3 Kalium im MgCl_2 - System

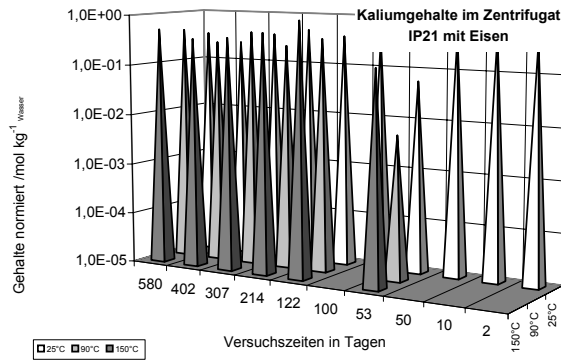
Kalium ist eine Komponente im MgCl_2 – System und ist ebenfalls Komponente im Zement. Entsprechend wurde Kalium in den Versuchssystemen gefunden. Für das MgCl_2 - System ohne Zusätze sind die Konzentrationen um über eine Größenordnung erniedrigt, was auf die Sorption an der Tonfraktion zurückgeführt wird. Eine weitergehende langfristige Entwicklung ist aber nicht festzustellen. Auch ist in der Interpretation der Konzentrationen die Einflussnahme von ausgefallenen Kaliumsalzen zu betrachten.

Tab. 7.10 Kaliumgehalte im Zentrifugat der MgCl₂ - Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

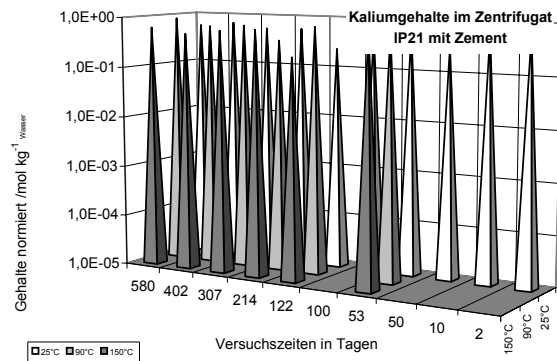
Kalium	Darstellung des IP21-Systems ohne Zusatz		
	25°C	90°C	150°C
Temperatur	mol / [kg H ₂ O]		
Tage			
2	1,34E-02		
10	7,33E-03		
50	1,04E-01		
53	1,84E-03	1,14E-03	3,85E-03
100	6,42E-04		
122	1,65E-03	1,75E-02	1,40E-02
214	5,01E-03	2,05E-03	5,02E-03
307	8,16E-03	2,55E-02	1,74E-02
402	1,21E-02	5,30E-03	5,40E-03
580	1,11E-03	5,71E-03	5,59E-03



Kalium	Darstellung des IP21-Systems mit Eisen		
	25°C	90°C	150°C
Temperatur	mol / [kg H ₂ O]		
Tage			
2	4,32E-01		
10	5,05E-01		
50	4,71E-01		
53	5,89E-02	6,45E-03	1,43E-01
100	3,64E-01		
122	3,88E-01	3,81E-01	9,49E-01
214	4,89E-01	2,61E-01	5,24E-01
307	3,73E-01	4,59E-01	3,92E-01
402	2,42E-01	2,71E-01	3,49E-01
580	3,52E-01	4,55E-01	5,09E-01



Kalium	Darstellung des IP21-Systems mit Zement		
	25°C	90°C	150°C
Temperatur	mol / [kg H ₂ O]		
Tage			
2	6,31E-01		
10	5,94E-01		
50	3,28E-01		
53	5,80E-01	6,06E-01	6,80E-01
100	5,10E-01		
122	2,41E-01	7,24E-01	2,10E-01
214	5,71E-01	3,68E-01	6,58E-01
307	5,47E-01	6,87E-01	5,99E-01
402	6,78E-01	6,27E-01	4,92E-01
580	5,74E-01	8,65E-01	6,15E-01



7.1.2.4 Magnesium im MgCl_2 - System

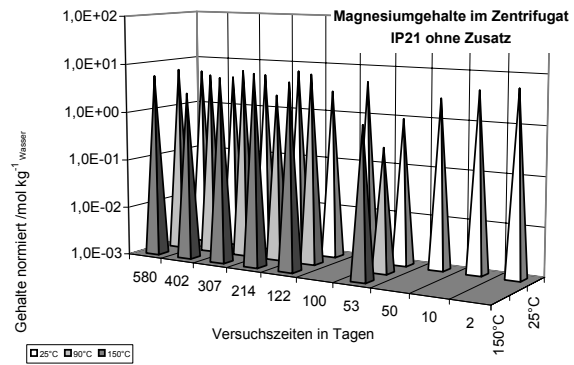
Die IP21-Versuchslösung ist ein MgCl_2 – System, das an Magnesium nahezu gesättigt ist. Die Betrachtung der Magnesiumkonzentrationen im Zentrifugat hat daher lediglich orientierenden Charakter.

Die Tatsache aber, dass die Konzentrationen unterhalb der eingewogenen Gehalte liegen, legt die Vermutung nahe, dass dem System ein Teil durch Ausfällung entzogen worden ist. Welchen Einfluss diese Ausfällung auf die Feststoff / Lösungsreaktion hat, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden.

Tab. 7.11 Magnesiumgehalte im Zentrifugat der $MgCl_2$ -Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

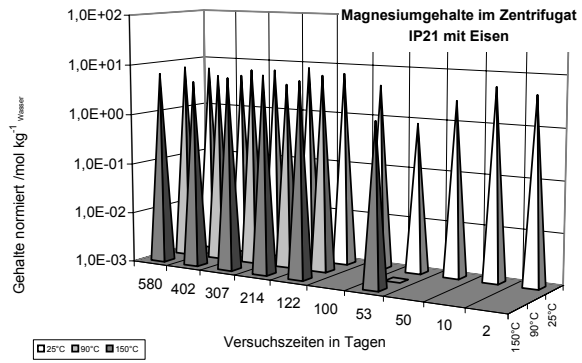
Magnesium Darstellung des IP21-Systems ohne Zusatz

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	5,50E+00		
10	4,54E+00		
50	2,83E+00		
53	9,76E-01	3,22E-01	1,13E+00
100	4,98E+00		
122	2,84E+00	7,41E+00	6,07E+00
214	6,86E+00	2,52E+00	8,19E+00
307	5,20E+00	7,40E+00	6,16E+00
402	4,26E+00	5,50E+00	2,66E+00
580	5,26E+00	6,59E+00	5,67E+00



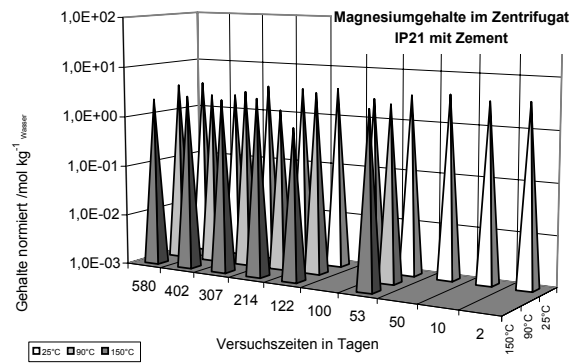
Magnesium Darstellung des IP21-Systems mit Eisen

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	4,38E+00		
10	5,57E+00		
50	2,74E+00		
53	8,82E-01	1,30E-04	1,49E+00
100	4,40E+00		
122	6,97E+00	7,38E+00	6,78E+00
214	8,31E+00	4,45E+00	7,89E+00
307	6,81E+00	7,91E+00	6,38E+00
402	4,82E+00	5,53E+00	4,89E+00
580	6,26E+00	7,62E+00	6,55E+00



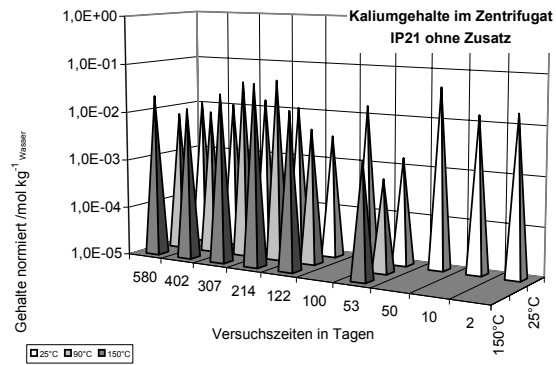
Magnesium Darstellung des IP21-Systems mit Zement

Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	3,59E+00		
10	3,31E+00		
50	4,02E+00		
53	3,47E+00	2,77E+00	2,77E+00
100	2,69E+00		
122	3,84E+00	3,74E+00	9,51E-01
214	3,46E+00	1,53E+00	3,10E+00
307	3,51E+00	3,24E+00	2,61E+00
402	2,12E+00	2,50E+00	2,76E+00
580	3,43E+00	3,62E+00	2,19E+00

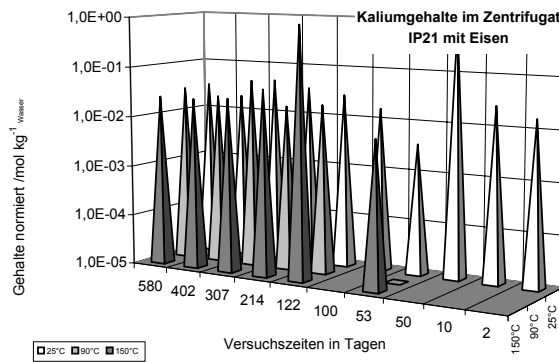


Tab. 7.12 Calciumgehalte im Zentrifugat der $MgCl_2$ - Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

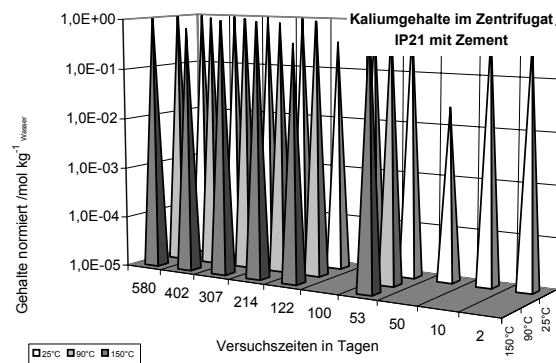
Calcium Darstellung des IP21-Systems ohne Zusatz			
Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	1,78E-02		
10	1,48E-02		
50	4,65E-02		
53	1,57E-03	7,56E-04	2,30E-03
100	1,59E-02		
122	3,33E-03	5,69E-03	1,66E-02
214	1,17E-02	5,14E-02	5,14E-02
307	1,51E-02	4,26E-02	2,85E-02
402	1,08E-02	9,02E-03	1,28E-02
580	1,07E-02	7,33E-03	2,13E-02



Calcium Darstellung des IP21-Systems mit Eisen			
Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	1,69E-02		
10	2,67E-02		
50	8,38E-01		
53	3,78E-03	7,87E-06	7,54E-03
100	1,68E-02		
122	2,84E-02	2,16E-02	8,66E-01
214	3,54E-02	1,81E-02	4,59E-02
307	4,67E-02	5,33E-02	2,78E-02
402	2,03E-02	2,36E-02	2,44E-02
580	3,22E-02	3,13E-02	2,47E-02



Calcium Darstellung des IP21-Systems mit Zement			
Temperatur	25°C	90°C	150°C
Tage	mol / [kg H ₂ O]		
2	4,91E-01		
10	6,28E-01		
50	2,47E-02		
53	8,61E-01	9,30E-01	1,03E+00
100	8,39E-01		
122	3,57E-01	1,44E+00	4,16E-01
214	1,04E+00	8,87E-01	1,40E+00
307	1,06E+00	1,51E+00	1,43E+00
402	9,95E-01	1,17E+00	6,74E-01
580	1,10E+00	1,74E+00	1,33E+00



7.1.2.5 Calcium im MgCl_2 - System

Aufgrund der substanziellen Beimengungen im MgCl_2 - System findet sich Calcium in allen Zentrifugat - Proben wieder ($10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ bis 10^0 mol kg^{-1}). Insgesamt unterscheiden sich die drei Systeme deutlich durch das Niveau der Calcium Konzentration. Im System ohne Zusatz sind die Gehalte am niedrigsten.

Die Entwicklung der Konzentrationen gibt Hinweise auf eine Temperaturabhängigkeit mit einer Tendenz, dass bei höheren Temperaturen die Gehalte steigen. Gleichzeitig scheint auch über die Versuchszeit von 580-Tagen die Calcium Konzentration zunächst anzusteigen und im weiteren Verlauf zu fallen.

In dem System mit Zementzugabe sind die Konzentrationen (10^0 mol kg^{-1}) am höchsten. Die Lösung wird wie beim Kalium nachhaltig durch Komponenten aus dem Zement verändert. Eine Einflussnahme der höheren Gehalte ist durch die chemischen Analysen zwar nicht nachzuweisen – wird aber auch nicht ausgeschlossen.

7.1.2.6 Eisen im MgCl_2 - System

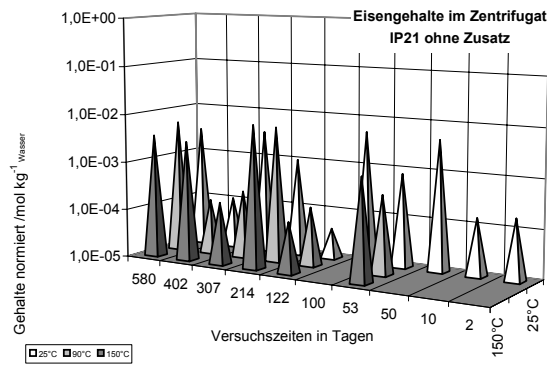
Eisen findet sich in den Systemen ohne Eisenzugaben in stark wechselnden Konzentrationen wieder. In Einzelfällen gehen die Konzentrationen nicht über die Bestimmungsgrenze ($10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$) hinaus. Tendenziell zeigen sich mit aufsteigender Temperatur sowohl Hinweise auf steigende als auch fallende Eisengehalte. In der zeitlichen Abfolge der Versuchsreihen sind diese gegenläufigen Tendenzen ebenfalls zu beobachten.

Im System mit substantiellem Eisenzusatz in der Ausgangslösung liegen die Konzentrationen im Bereich von ($10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$). Eine leichte Erniedrigung der Gehalte ist bei den höheren Versuchstemperaturen zu beobachten. Dieser praktisch nur angedeutete Einfluss wurde auch im NaCl - System festgestellt.

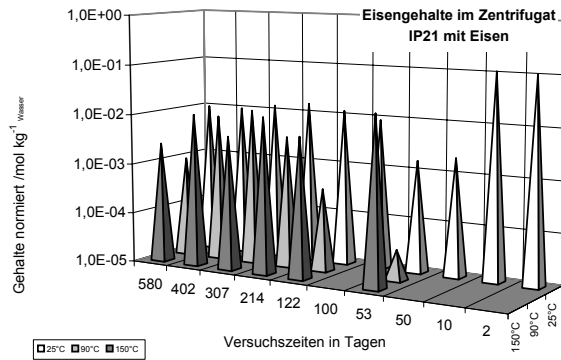
Im System mit Zement ist die Entwicklung der Eisenkonzentration im Zentrifugat wie im System ohne Zusatz sehr heterogen. Die Konzentrationen steigen zu unterschiedlichen Zeitpunkten über die Bestimmungsgrenze, ohne dass eine Abhängigkeit oder ein Zusammenhang mit dem Milieu zu erkennen ist. Das Erscheinungsbild ist der Entwicklung der Konzentration im NaCl – System sehr ähnlich.

Tab. 7.13 Eisengehalte im Zentrifugat der $MgCl_2$ - Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

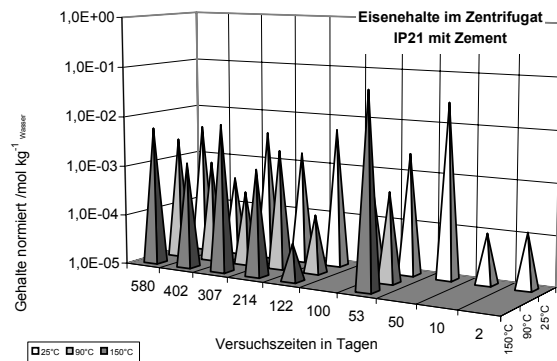
Eisen		Darstellung des IP21-Systems ohne Zusatz		
Temperatur	25°C	90°C	150°C	
Tage	mol / [kg H ₂ O]			
2	1,78E-04			
10	1,51E-04			
50	4,66E-03			
53	8,25E-04	4,10E-04	1,25E-03	
100	5,12E-05			
122	4,13E-05	1,58E-04	1,09E-04	
214	1,02E-03	6,11E-03	8,47E-03	
307	3,50E-03	2,40E-04	1,87E-04	
402	1,09E-04	1,33E-04	2,94E-03	
580	3,14E-03	5,43E-03	3,50E-03	



Eisen		Darstellung des IP21-Systems mit Eisen		
Temperatur	25°C	90°C	150°C	
Tage	mol / [kg H ₂ O]			
2	1,04E-01			
10	1,10E-01			
50	2,15E-03			
53	1,62E-03	3,95E-05	2,05E-02	
100	9,25E-03			
122	1,24E-02	4,27E-04	5,80E-03	
214	1,56E-02	4,03E-03	1,23E-02	
307	1,28E-02	1,21E-02	4,49E-03	
402	1,00E-02	8,21E-03	1,08E-02	
580	9,98E-03	9,69E-04	2,48E-03	



Eisen		Darstellung des Q-Systems mit Zement		
Temperatur	25°C	90°C	150°C	
Tage	mol / [kg H ₂ O]			
2	1,23E-04			
10	9,78E-05			
50	2,79E-02			
53	2,51E-03	5,83E-04	6,22E-02	
100	4,18E-04			
122	5,70E-03	1,42E-04	5,37E-05	
214	1,68E-03	2,36E-03	1,28E-03	
307	3,85E-03	2,91E-04	8,52E-03	
402	3,73E-04	1,03E-03	1,26E-03	
580	4,03E-03	2,71E-03	5,63E-03	

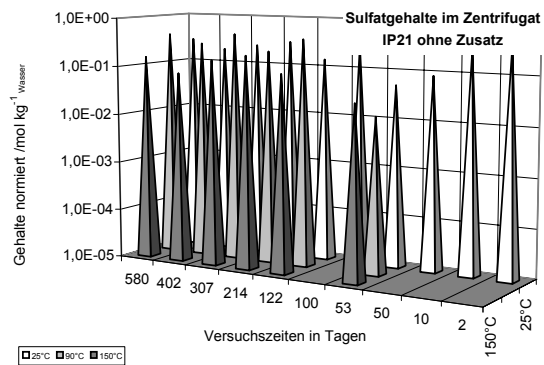


7.1.2.7 Sulfat im MgCl_2 - System

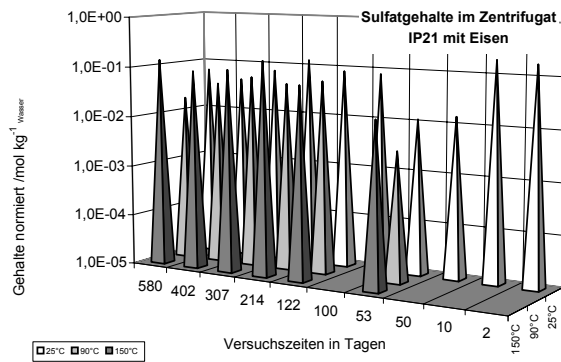
Augrund der Beimengungen zum MgCl_2 - System findet sich Sulfat in allen Proben wieder. Während im System ohne Zusätze die höchsten Gehalte ermittelt wurden, sind die Konzentrationen im System mit Eisen im Mittel um den Faktor 4 verringert und im System mit Zement um den Faktor 10. Dies und das Fehlen von deutlichen Tendenzen in den zeitlichen Versuchsreihen und den drei Temperaturstufen deuten auf die Bildung von schwerlöslichen Eisensulfaten in diesen Systemen. Eine Rückführung der Entwicklung auf die Tonfraktion scheint nicht angebracht.

Tab. 7.14 Sulfatgehalte im Zentrifugat der $MgCl_2$ - Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung

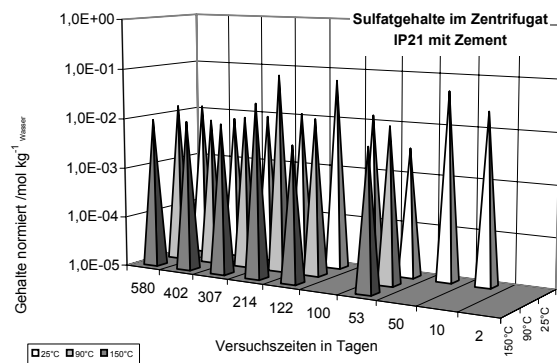
Sulfat		Darstellung des IP21-Systems ohne Zusatz		
Temperatur	25°C	90°C	150°C	
Tage	mol / [kg H ₂ O]			
2	3,95E-01			
10	3,09E-01			
50	8,64E-02			
53	5,09E-02	1,45E-02	3,18E-02	
100	2,98E-01			
122	1,44E-01	4,17E-01	9,71E-02	
214	3,08E-01	2,21E-01	2,05E-01	
307	2,46E-01	4,66E-01	1,53E-01	
402	1,94E-01	2,79E-01	7,73E-02	
580	2,96E-01	4,10E-01	1,56E-01	



Sulfat		Darstellung des IP21-Systems mit Eisen		
Temperatur	25°C	90°C	150°C	
Tage	mol / [kg H ₂ O]			
2	1,75E-01			
10	1,96E-01			
50	1,49E-02			
53	1,16E-02	3,51E-03	1,73E-02	
100	8,17E-02			
122	8,48E-02	6,25E-02	6,13E-02	
214	1,30E-01	5,09E-02	1,64E-01	
307	7,38E-02	6,26E-02	1,02E-01	
402	4,50E-02	4,23E-02	8,71E-02	
580	6,59E-02	1,98E-02	1,36E-01	



Sulfat		Darstellung des IP21-Systems mit Zement		
Temperatur	25°C	90°C	150°C	
Tage	mol / [kg H ₂ O]			
2				
10	2,30E-02			
50	5,08E-02			
53	3,49E-03	1,17E-02	5,91E-03	
100	1,39E-02			
122	6,14E-02	1,26E-02	4,77E-03	
214	1,18E-02	8,19E-02	2,74E-02	
307	9,19E-03	1,07E-02	9,49E-03	
402	7,41E-03	8,34E-03	9,54E-03	
580	1,22E-02	1,48E-02	9,32E-03	



7.1.3 Zusammenfassung der chemischen Analyse der Reaktionslösungen

Hinsichtlich der gestellten Überlegungen leiten sich aus der chemischen Analyse der Reaktionslösungen folgende Aussagen ab:

- Die Gehalte an Silizium und Aluminium legen den Schluss nahe, dass die Tonfraktion im Kontakt mit beiden hoch salinaren Lösungen angelöst wird.
- Die Substitution von Kationen in der Oktaederschicht kann nur schwer aus den Analysen abgeleitet werden. Anzeichen hierfür gab es nur im „sauren“ Milieu.
- Kationen-Austauschreaktionen spielten nachweislich eine bedeutende Rolle. Im „sauren“ Milieu wurde eine nachhaltige Freisetzung von Kalium bei höheren Temperaturen festgestellt.
- Insbesondere temperaturabhängige Ausfällung, Mit-Fällung bzw. Komplexbildung beeinflussen die Konzentrationen einzelner Komponenten nachhaltig.

7.2 Phasenanalytische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

7.2.1 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

PULVERDIFFRAKTOMETRIE

Die Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte zeigten generell Montmorillonit als Hauptphase. Dominante Neubildungen sind in den Diagrammen nicht erkennbar (Tafel I – XVIII).

Um dennoch eine detaillierte Beschreibung des qualitativen Phasenbestandes zu ermöglichen, wurden insbesondere folgende Schwerpunkte zur weiteren Charakterisierung der Diffraktogramme gesetzt:

Montmorillonit:

Position der (001)-Interferenz

Intensität und Peakhalbwertsbreite der (001)- und (002)-Peaks

Intensitätsrelation zwischen den (001)- und (003)-Reflexen

Erkennbarkeit der (002)-Interferenz bei 5 Å

Quarz:

Verhältnis Quarz (3.343 Å) / Cristobalit (4.04 Å)

Bewertung der (060)-Reflexlagen (Auftreten von trioktaedrischen Phasen)

Neubildungen

Montmorillonit:

Die Position der (001)-Montmorillonit-Interferenz bei den zementfreien Experimentserien oszilliert im Bereich von 12 – 15 Å. Bei diesen Probenserien sind in der Regel die Reaktionsprodukte nach ca. 50 Tagen durch eine Position bei 12 – 13 Å und nach 214 Tagen nahe 15 Å gekennzeichnet. (Tafeln I – VI, X – XV).

Die NaCl- und IP21-Zementserien zeigen dabei ein anderes Verhalten. Bei der Reihe mit NaCl-Lösung sind in allen drei Temperaturbereichen sämtliche (001)-Montmorillonit-Interferenzen oberhalb von 14 Å angeordnet. Schwankungen können zwischen 14.5 - 15.5 Å beobachtet werden. Das IP21-Lösungssystem mit Zement zeigt gegenüber dem entsprechenden NaCl-System eine höhere Variabilität der (001)-Reflexpositionen (Tafeln VII – IX, XVI - XVIII). Erst mit höheren Temperaturen (150 °C) ist auch bei IP21-Lösungen eine Eingrenzung der Variabilität festzustellen (> 13 Å).

Peakintensitäten und Peakhalbwertsbreiten der (001)- und (003)-Interferenzen von Montmorillonit weisen gravierende Unterschiede im Reaktionsverlauf bei allen Experimentserien auf. Dabei kann generell kein Trend einer bestimmten Entwicklungsrichtung der Peakform ausgehalten werden. Die Parameter zeigen eher ein oszillierendes Verhalten (ständiges allmähliches Zu- und wieder Abnehmen der Werte). Dieses Verhalten der beiden Parameter ist auch in den IP21-Zement-Serien so zu erkennen (Tafeln XVI - XVIII).

Bei den NaCl-Zement-Proben sind zwar unterschiedliche Intensitäten zu erfassen, jedoch handelt es sich in allen drei Temperaturstufen um Peakformen mit einer geringen Halbwertsbreite (Tafeln VII – IX).

Auch für die Intensitätsrelation der (001)/(003)-Interferenz kann eine ständige Veränderung dieser Beziehung im Reaktionsverlauf dokumentiert werden. In allen zementfreien Experimentserien sind Kehrtwenden in dieser Relation (z. T. mehrfach) erkennbar. Auch unter Einbeziehung der später noch zusätzlich gewonnenen Kurzzeitproben (2, 10, 50 Tage) ist kein einheitlicher Trend zu beobachten. Das Verhalten entspricht wiederum eher einer oszillierenden Änderung der Intensitätsverhältnisse.

Bei allen NaCl-Zement-Proben gilt jedoch die Feststellung: $I_{001} \gg I_{003}$ (Tafeln VII – IX). Für die IP21-Zement-Serien gilt diese Aussage nur mit Einschränkungen. Insbesondere bei 25 °C ist nach zwei Reaktionstagen keine (001)-Interferenz für Montmorillonit zu erkennen (Tafel XVI).

Quarz:

In allen Proben kann Quarz zumindest anhand seiner Hauptinterferenz bei 3.343 Å sowie meist auch bei 4.26 Å nachgewiesen werden. Nur in Einzelfällen stehen die für Quantifizierungen geeigneten Reflexe von 1.81 Å und 1.54 Å zur Verfügung (NaCl 25 °C 2d & NaCl+FeCl₃ 25 °C 2d: Tafeln I+IV). Um dennoch eventuelle Neubildungen erfassen zu können, wurde das Intensitätsverhältnis Quarz (3.343 Å) / Cristobalit (4.05 Å) verfolgt. Der Quarz-Hauptpeak wird häufig von der Flanke der (003)-Interferenz von Montmorillonit überlagert, so dass trotz Entfaltungstechniken entsprechende Toleranzen zu berücksichtigen sind.

Im Ergebnis der Auswertung aller Pulverdiffraktogramme ist wie beim Originalmaterial ein nahezu ausgeglichenes Intensitätsverhältnis zwischen Quarz und Cristobalit zu verzeichnen. Lediglich die beiden oben genannten 25 °C-Proben (NaCl 25 °C 2d & NaCl+FeCl₃ 25 °C 2d: Tafeln I+IV) offenbaren nach zwei Reaktionstagen eine veränderte Relation durch einen erhöhten Quarzanteil.

Cristobalit:

Cristobalit ist bereits aus dem Ausgangsmaterial bekannt. Es ist auch in allen Proben anhand seines Hauptpeaks bei 4.05 Å unverändert weiter zu verfolgen. Dieser Reflex wurde auch zur Verifizierung der Peaklagen der Pulverdiffraktogramme herangezogen.

Neubildungen:

In allen Proben sind in den Pulverdiffraktogrammen keine 10 Å-Phasen (Illit oder irreversibel kontrahierte Montmorillonitstrukturen) zu identifizieren.

Die Lage der (060)-Reflexe der Schichtsilikate ermöglicht eine erste Indikation zur Unterscheidung von di- und trioktaedrischen Phasen. Der für die Experimente eingesetzte Montmorillonit aus dem Bentonit MX-80 ist dioktaedrisch ausgebildet (060-Reflex bei 1.50 Å). Diese dioktaedrische Ausbildung ist auch in allen Reaktionsprodukten weiter dominierend. Jedoch sind in den Pulverdiffraktogrammen der Serie NaCl+Zement bei 25 °C in den ersten 400 Reaktionstagen, 90 °C nach 214 Tagen und deutlich bei 150 °C während der gesamten Experimentdauer kleine Banden bei 1.53 Å zu erkennen (Tafeln VII-IX). Ähnliche Angaben können für die Probenserien IP21+FeCl₃ bei 25 °C ab 214 Reaktionstagen, bei 90 °C ab 52 Tagen und bei 150 °C nur für die 52-Tage-Probe gegeben werden (Tafeln XIII – XV). Dies gilt auch für die IP21+Zement-Serien: 25 °C ab 214 Reaktionstagen, generell bei 90 °C und signifikant ausgeprägt vor allem bei 150 °C im gesamten Reaktionsverlauf (Tafeln XVI – XVIII). Nur aus den Pulverdiffraktogrammen kann zunächst keine weitere Zuordnung zu bestimmten Strukturen erfolgen.

Häufiger kann in den Pulverdiffraktogrammen eine kleine 6.1 Å-Bande ausgehalten werden (Tab. 7.15). Eine eindeutige Phasenzuordnung ist aufgrund dieser geringen Intensität nicht möglich. An dieser Position weist Böhmit seinen Hauptreflex vor. Jedoch kann es sich aber auch um eine (002)-Interferenz von lufttrockenem Montmorillonit handeln. Besonders ausgeprägt ist diese Bande in der Probe NaCl 150 °C 214 Tage (Tafel III). Diese Bande ist demgegenüber in allen Zement-Serien nicht anzutreffen. Für eine Bevorzugung der Interpretation dieser 6.1 Å-Bande, jedoch als (002)-Montmorillonit, spricht das parallele Verhalten: Fehlen dieser Bande in den Pulveraufnahmen aller Zementserien und generelle Ausbildung des (002)-Reflexes von Montmorillonit in deren lufttrockenen Texturaufnahmen bei 5 Å.

Tab. 7.15 Übersicht zu der in Pulver-Diffraktogrammen in Spuren erkennbaren Bande bei 6.1 Å (Böhmit od. 002-Montmorillonit ?)

			2 d	10 d	53 d	122 d	214 d	307 d	402 d	580 d	
NaCl	NaCl	25 °C		X	X	X	X		X		
		90 °C	n.a.	n.a.		X		X			
		150 °C	n.a.	n.a.		XX	X	X	X	X	
	NaCl + FeCl ₃	25 °C			X	X	X	X	X	X	
		90 °C	n.a.	n.a.		X	X	X	X		
		150 °C	n.a.	n.a.		X	X	X	X	X	
	NaCl + Zement	25 °C									
		90 °C	n.a.	n.a.							
		150 °C	n.a.	n.a.							
IP21	IP21	25 °C	X	X	X	X	X	X	X	X	
		90 °C	n.a.	n.a.	X	X	X	X	X	X	
		150 °C	n.a.	n.a.	X	X	X	X	X	X	
	IP21 + FeCl ₃	25 °C			X	X	X	X	X	X	X
		90 °C	n.a.	n.a.	X	X	X	X	X	X	X
		150 °C	n.a.	n.a.	X						
	IP21 + Zement	25 °C									
		90 °C	n.a.	n.a.							
		150 °C	n.a.	n.a.							

n.a. – nicht analysiert

Tab. 7.16 Übersicht zu möglichen weiteren in Pulver-Diffraktogrammen in Spuren erkennbaren neu gebildeten Phasen

			2 d	10 d	53 d	122 d	214 d	307 d	402 d	580 d	
NaCl	NaCl	25 °C									
		90 °C	n.a.	n.a.						Kaol. ?	
		150 °C	n.a.	n.a.							
	NaCl + FeCl ₃	25 °C									
		90 °C	n.a.	n.a.		Hal	Hal	Hal	Hal	Hal	Hal
		150 °C	n.a.	n.a.		Häm	Häm	Häm	Häm	Häm Hal	Häm
	NaCl + Zement	25 °C									
		90 °C	n.a.	n.a.	Häm	Häm Hal	Häm Hal	Häm Hal	Häm Hal	Häm Hal	Häm
		150 °C	n.a.	n.a.	Ana	Ana	Ana	Ana	Ana	Ana	Ana
IP21	IP21	25 °C									
		90 °C	n.a.	n.a.							
		150 °C	n.a.	n.a.							
	IP21 + FeCl ₃	25 °C									
		90 °C	n.a.	n.a.	Amk	Amk	Amk	Amk	Amk	Amk	Amk
		150 °C	n.a.	n.a.	Amk Häm Cal	Amk Häm Cal	Amk Häm Cal	Amk Häm Cal	Amk Häm Cal	Amk Häm Cal	Amk Häm Cal
	IP21 + Zement	25 °C								Kaol. ?	
		90 °C	n.a.	n.a.	Serp	Serp	Serp	Serp	Serp	Serp	Serp
		150 °C	n.a.	n.a.	Serp	Serp	Serp	Serp	Serp	Serp	Serp

n.a. – nicht analysiert; grau gefärbte Zellen – Auftreten auch von trioktaedrischen Phasen (060-Peak bei 1.53 Å); Kaol. – Mineral aus der Kaolinit-Gruppe; Hal – Halit; Häm – Hämatit; Ana – Analcim; Amk – Amakinit (Fe, Mg) OH₂; Cal – Calcit; Serp – Mineral der Serpinitgruppe (z. B. Chrysothyl, Lizardit etc.)

Tab. 7.17 Röntgendiffraktometrischer Nachweis von Analcim in der Probenserie NaCl+Zement 150 °C (Pulverpräparation) (Koinzidenzen bestehen mit Montmorillonit)

Analcime NaAlSi ₂ O ₆ * H ₂ O (19-1180) [JCPDS]	Analcim (Beispiel: NaCl+ Zement 150 °C, 402)
5.60 Å (60)	5.56 Å (60)
4.85 Å (20)	Koinzidenz
3.43 Å (100)	3.42 Å (100)
2.927 Å (50)	2.918 Å (55)
2.803 Å (8)	2.802 Å (5)
2.693 Å (16)	2.686 Å (15)
2.506 Å (14)	Koinzidenz
2.427 Å (8)	Koinzidenz
2.226 Å (40)	2.218 Å (20)
2.118 Å (8)	2.117 Å (5)
1.904 Å (14)	1.894 Å (10)
1.8681 Å (8)	1.868 Å (5)
1.743 Å (20)	1.742 Å (20)

In einigen Proben können neue Reflexlagen auf mögliche weitere Phasen hinweisen (Tab. 7.16). Die geringen Intensitäten dieser Reflexlagen erschweren die exakte Identifizierung und lassen die vermuteten Phasen nur in Spuren in diesen Proben erwarten.

Peaks bei 7.17 Å, 3.58 Å und 2.3 Å weisen bei den Proben NaCl 90 °C 580 d (Tafel II) und IP21+Zement 25 °C 402 d (Tafel XVI) auf ein vereinzelt Vorkommen von Mineralen der Kaolinit-Gruppe hin. Im Ausgangsmaterial waren derartige Phasen nicht nachweisbar.

In den Probenserien von NaCl+FeCl₃ und NaCl+Zement sind bei 90 °C Reflexe bei 2.82Å auszuhalten und bei 150 °C auch bei 2.69 Å. Zusätzliche Interferenzen sind nicht erkennbar, so dass die Angaben von Halit und Hämatit in Tab. 7.16 diesbezüglich nur eine Annahme darstellen können. Für das ebenfalls in Tab. 7.16 angegebene Auftreten von Analcim in der 150 °C Probenserie von NaCl+Zement kann jedoch von einem eindeutigen Nachweis ausgegangen werden (Tab. 7.17).

Pulver-Röntgendiffraktogramm – (060)-Reflexion

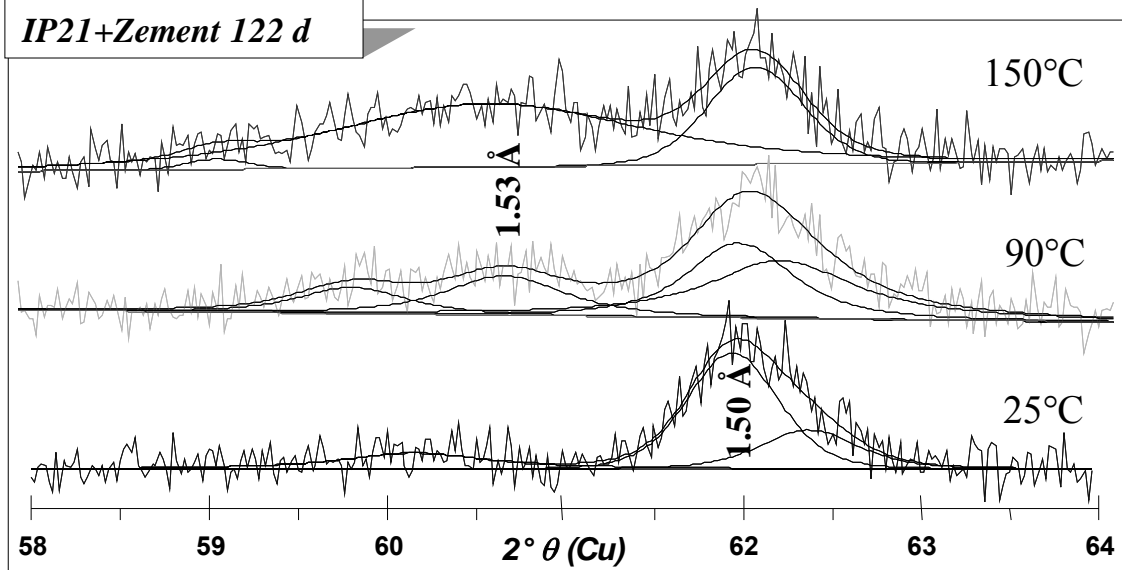


Abb. 7.1 Entfaltung des (060)-Interferenzbereiches von Schichtsilikaten (1.50 Å bei dioktaedrischen und 1.53 Å bei trioktaedrischen Schichtsilikaten)

TAFELN XIX - XXIV

Zusammenstellung der Röntgendiffraktogramme an Pulverpräparaten

Wiederholungsversuche bei 25 °C und Vergleich mit 25 °C-Reaktionsprodukten
aus der ersten Versuchsreihe

53 Tage (1. Versuchsserie) vs. 50 Tage (Wiederholungsversuch)

122 Tage (1. Versuchsserie) vs. 100 Tage (Wiederholungsversuch)

(Cu-K α -Strahlung)

TAFEL XIX:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung	25 °C
TAFEL XX:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-FeCl ₃ -Lösung	25 °C
TAFEL XXI:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung & Zement	25 °C
TAFEL XXII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung	25 °C
TAFEL XXIII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-FeCl ₃ -Lösung	25 °C
TAFEL XXIV:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung & Zement	25 °C

TAFELN XXV - XLII

Zusammenstellung der Röntgendiffraktogramme an Texturpräparaten

Reaktionsprodukte nach 2, 10, 53, 122, 214, 307, 402 bzw. 580 Tagen

Experimentdauer

(Co-K α -Strahlung)

TAFEL XXV:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung	25 °C
TAFEL XXVI:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung	90 °C
TAFEL XXVII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung	150 °C
TAFEL XXVIII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-FeCl ₃ -Lösung	25 °C
TAFEL XXIX:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-FeCl ₃ -Lösung	90 °C
TAFEL XXX:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-FeCl ₃ -Lösung	150 °C
TAFEL XXXI:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung & Zement	25 °C
TAFEL XXXII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung & Zement	90 °C
TAFEL XXXIII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + NaCl-Lösung & Zement	150 °C
TAFEL XXXIV:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung	25 °C
TAFEL XXXV:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung	90 °C
TAFEL XXXVI:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung	150 °C
TAFEL XXXVII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-FeCl ₃ -Lösung	25 °C
TAFEL XXXVIII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-FeCl ₃ -Lösung	90 °C
TAFEL XXXIX:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-FeCl ₃ -Lösung	150 °C
TAFEL XL:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung & Zement	25 °C
TAFEL XLI:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung & Zement	90 °C
TAFEL XLII:	MX-80 Bentonit < 2 μm + IP21-Lösung & Zement	150 °C

Amakinit (Fe, Mg) OH₂ [JCPDS 15-125] wurde anhand der Reflexlagen bei 2.80 Å, 2.30Å (Hauptreflex dieser Peakserie), 1.96 Å, 1.84 Å, 1.73 Å und 1.53 Å identifiziert.

In der Probenserie IP21+Zement 150 °C (Tafel XVIII) sind bei 7.3 Å, 3.8 Å und 1.53 Å Interferenzlagen erkennbar, die zumeist als Banden ausgebildet sind. Diese Interferenzen werden trioktaedrischen Mineralen der Serpentin-Gruppe zugeordnet. Das Vorkommen trioktaedrischer Phasen wird nach Einsatz von Peak-Entfaltungstechniken der (060)-Interferenzregion offensichtlich (Abb. 7.1).

Bei den 25 °C Experimenten erfolgte teilweise eine Wiederholung der Versuche. Die 50 Tage- und 100 Tage-Experimente dieser zweiten Versuchsserie können nun den 53 Tage- und 122 Tage-Ansätzen gegenübergestellt werden (Tafeln IXX-XXIV). Insbesondere anhand der 001-Montmorillonit-Peakform, -intensität und Peaklage sind vor allem noch bei 50 bzw. 53 Tage deutliche Unterschiede untereinander in der Ausbildung der Röntgendiffraktogramme zu beobachten.

TEXTURDIFFRAKTOMETRIE

Bereits eine Augenscheinnahme der Diffraktogramme an den Proben mit einer orientierten Präparation (Textur) entlang der 001-Ebene der Schichtsilikate zeichnet nachfolgendes Bild (Tafeln XXV – XLII):

Lufttrockene Präparation: Es dominieren die (00l)-Interferenzen von Montmorillonit. Es sind unterschiedliche Positionen z. B. des (001)-Reflexes zwischen 11 – 16 Å erkennbar. Intensität und Peakbreite aller (00l)-Interferenzen sind ebenfalls starken Schwankungen unterworfen. Die (002)-Montmorillonit-Interferenz wechselt ihre Position zwischen den Bereichen 4.8 ... 5.1 Å und 6.1 ... 6.2 Å auch innerhalb einer Experiment-Serie. Dies geschieht z. T. mehrfach.

Cristobalit und Quarz sind an ihren Hauptreflexlagen zu identifizieren. Nur sehr vereinzelt sind weitere Peaks mit deutlichen Intensitäten auszuhalten, die auf mögliche Neubildungen schließen lassen könnten.

Ethylenglykol-Sättigung: Die Aufweitung der Zwischenschichten mittels Ethylenglykol-Sättigung führt zu einer wesentlichen Vereinheitlichung der Diffraktogramme. Alle Aufnahmen zeigen eine vollständige Aufweitung von Montmorillonit auf 16.9 Å. Auch die Positionen der (002)- und (003)-Ordnungen sind auf 8.51 Å ($12.07^\circ 2\theta$) bzw. 5.66 Å ($18.19^\circ 2\theta$) fixiert und belegen damit zusätzlich die Identifizierung von Montmorillonit ($\theta = 6.12^\circ 2\theta$). Ein offensichtliches Auftreten von weiteren Schichtsilikaten ist nur sehr vereinzelt zu beobachten.

550 °C-Temperatur: Die thermische Behandlung der Präparate führt generell zu einem Kollabieren der (001)-Interferenz auf 9.5 Å.

Röntgendiffraktogramm – Textur (lufttrocken)

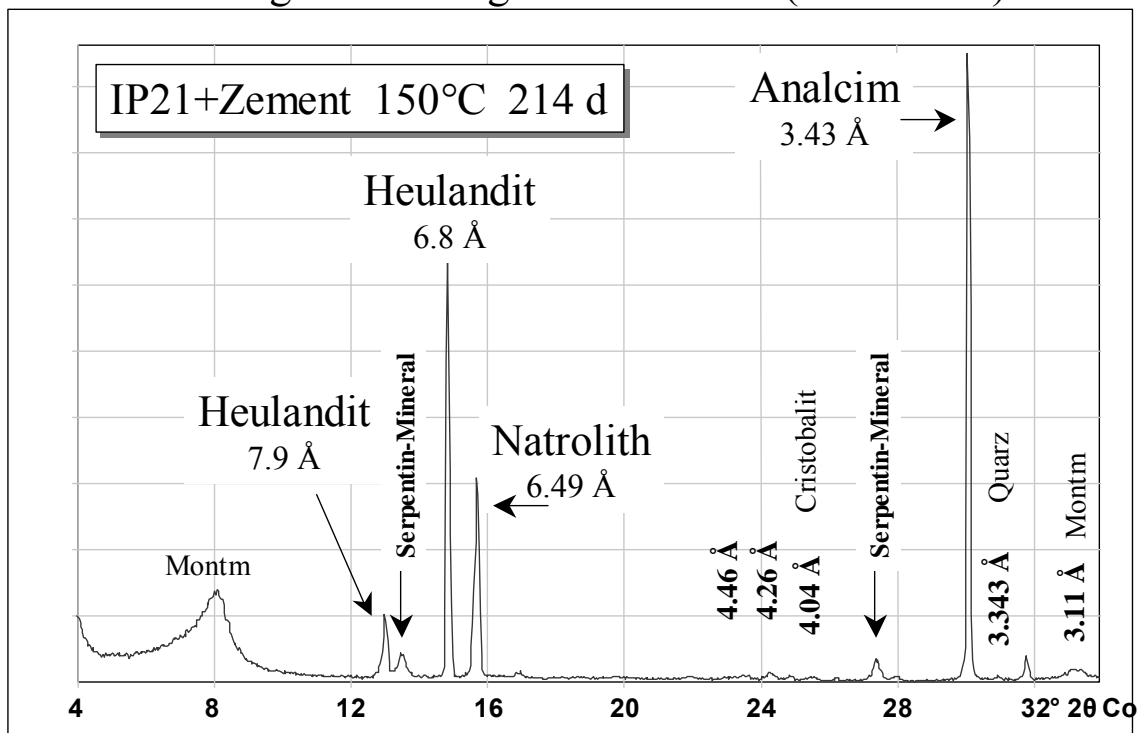


Abb. 7.2 Neubildungen in den **IP21-Zement**-Probenserien (diverse Zeolithe und Serpentin-Minerale) am Beispiel der Probe **IP21+Zement 150 °C 214 d**

Zusätzlich zu den Montmorillonit-Interferenzen treten in einigen Proben entweder noch weitere sehr kleine Peaks oder unvollständige Interferenz-Serien bei hohen Intensitäten auf. Während in den Reaktionsprodukten der Lösungssysteme NaCl und NaCl & FeCl₃ keine zusätzlichen freien Interferenzen außer Montmorillonit in Textur-Diffraktogrammen erkennbar sind, dokumentieren sämtliche Proben aus den Zement-Experimentserien sowie aus dem System IP21 & FeCl₃ ein anderes Bild (Abb. 7.2).

Anhand des Reflexes bei 3.65 Å kann das Auftreten von Hämatit vermutet werden (2. Ordnung).

Nichtidentifizierte Phasen: Insbesondere bei den IP21 & FeCl₃-Systemen wiederholen sich die Reflexlagen bei 3.18 Å und 3.21 Å (s. Tab. 7.18). Sie können bislang keiner bestimmten Phase zugeordnet werden (Feldspatneubildung ?). Die gleiche Unsicherheit gilt für die Peakgruppe 5.1 Å und 5.7 Å. Diese Peakgruppe ist im IP21 & FeCl₃-System ab 90 °C fast zu jeder Reaktionszeit zu verfolgen. In der Probe NaCl+Zement 150 °C, 52 Tage ist ein deutlicher 11.2 Å-Peak erkennbar. Hier könnte es sich um ein Ca-Silikat-Hydrat handeln (Tobermorit Ca₅ (OH)₂ Si₆ O₁₆ * 4H₂O [JCPDS 19-1364]).

Zeolith-Mineralie: Beim Auftreten der Reflexgruppe 6.8 Å und 7.9 Å (z. T. ergänzt durch 8.9Å) wird Heulandit (Ca Al₂ Si₇ O₁₈ * 6H₂O) vermutet. Analcim (NaAlSi₂O₆ * H₂O) wurde anhand der Interferenzen bei 3.43 Å und 5.6 Å in der Probe IP21+Zement 150° 214 Tage detektiert. Natrolith (Na₂ Al₂ Si₃ O₁₀ * 2H₂O) wäre anzunehmen infolge des (220)-Hauptpeaks dieses Minerals bei 6.5 Å. Die nächst folgende (111)-Ordnung bei 5.9 Å ist jedoch nicht ausgebildet (Texturierungseffekte des Faserzeolithes ?). Die übrigen (hk0)-Intensitäten für Natrolith sind erkennbar.

In den meisten Reaktionsprodukten der Probenserie IP21+Zement 90 ° + 150 °C (Tafel XVII, Tafel XVIII) sind bei 7.6 ... 7.4 Å und 3.8 ... 3.7 Å die (00l)-Basis-Interferenzlagen von trioktaedrischen Serpentin-Mineralen (Mg₃ Si₂ O₅ (OH)₄) ausgebildet (Abb. 7.1).

Tab. 7.18 Übersicht zu in XRD-Textur-Diffraktogrammen in Spuren erkennbaren möglichen Neubildungen (s. Abb. 7.2)

			2 d	10 d	53 d	122 d	214 d	307 d	402 d	580 d	
NaCl	NaCl	25 °C							?Kaol		
		90 °C	n.a.	n.a.							
		150 °C	n.a.	n.a.							
	NaCl + FeCl ₃	25 °C									
		90 °C	n.a.	n.a.					7.2Å, ?		
		150 °C	n.a.	n.a.				?			Me
	NaCl + Zement	25 °C	?		Häm	Häm	Häm, ?	Häm	Häm	Häm	Häm
		90 °C	n.a.	n.a.	Häm	Häm	Häm	Ph, III, ?	?	Häm	Häm
		150 °C	n.a.	n.a.	Hä, 11.2Å	Ana, Häm	Häm	Ana, Häm	Ana, Häm	Häm	Häm
IP21	IP21	25 °C					Häm				
		90 °C	n.a.	n.a.			Häm				
		150 °C	n.a.	n.a.	Serp		Häm				
	IP21 + FeCl ₃	25 °C						?	?		
		90 °C	n.a.	n.a.		??	??	?, ??, 10Å	??	??	??
		150 °C	n.a.	n.a.	??	??	??	?, ??	??	??	??
	IP21 + Zement	25 °C	Häm	Häm	Serp	?, 10Å	Häm	Häm, ?	?		
		90 °C	n.a.	n.a.	Serp	Serp	Serp, Heu, Nat	Serp	Serp		
		150 °C	n.a.	n.a.	Serp	Serp, Heu, Nat	Serp, Heu, Nat, Ana	Serp	Serp, 12 Å	Serp, 11.9 Å	

n.a. – nicht analysiert; ? – 3.18 Å & 3.21 Å; ?? – 5.1 Å & 5.7 Å, Ana – Analcim; Häm – Hämatit; Heu – Heulandit; Me – Melantherit; Nat – Natrolit; Ph – Phillipsit; Serp – Mineral der Serpinitgruppe (z. B. Chrysothyl, Lizardit etc.)

Irreversibel kontrahierte Schichtverbände bzw. Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen:

Bei einer Analyse der (002)- und der (003)-Interferenzen von Montmorillonit fällt bei den Reaktionsprodukten eine asymmetrische Peakausbildung auf (Abb. 7.3). Dies kann nicht auf gerätetechnische Ursachen zurückgeführt werden, da z. B. Quarz und Cristobalit durchgängig symmetrische Peakformen aufweisen.

Die Ethylenglykol-Aufnahmen wurden mittels Peakentfaltungstechniken (Erlanger Software: WinFit) bearbeitet. In Anlehnung an /MOO 97/ erfolgte die Differenzbestimmung

aus den Winkelpositionen der dadurch ermittelten Koinzidenzen. Diese Differenzbestimmung erlaubt aufgrund von Modellierungen mit der Newmode[®]-Software eine Einschätzung des Illit-Schichtanteiles in Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen. Diese Herangehensweise wurde zuvor am Beispiel des Friedländer Tons im ethylen-glykol-gesättigtem Zustand verifiziert. Aus den hier nach den Fitting-Prozeduren ermittelten Peakpositionen der (001)/(002)-Interferenz (8.73 Å) und der (002)/(003)-Interferenz (5.52 Å) resultiert nach dem oben erwähnten methodischen Vorschlag von /MOO 97/ eine Zusammensetzung der Illit-Montmorillonit-Wechselagerung des Friedländer Tons von nahezu 30% Illit- und 70 % Montmorillonit-Schichten. Die Fourier-transformationsberechnungen von /LAH 80/ führten zu vergleichbaren Ergebnissen (Abb. 7.4).

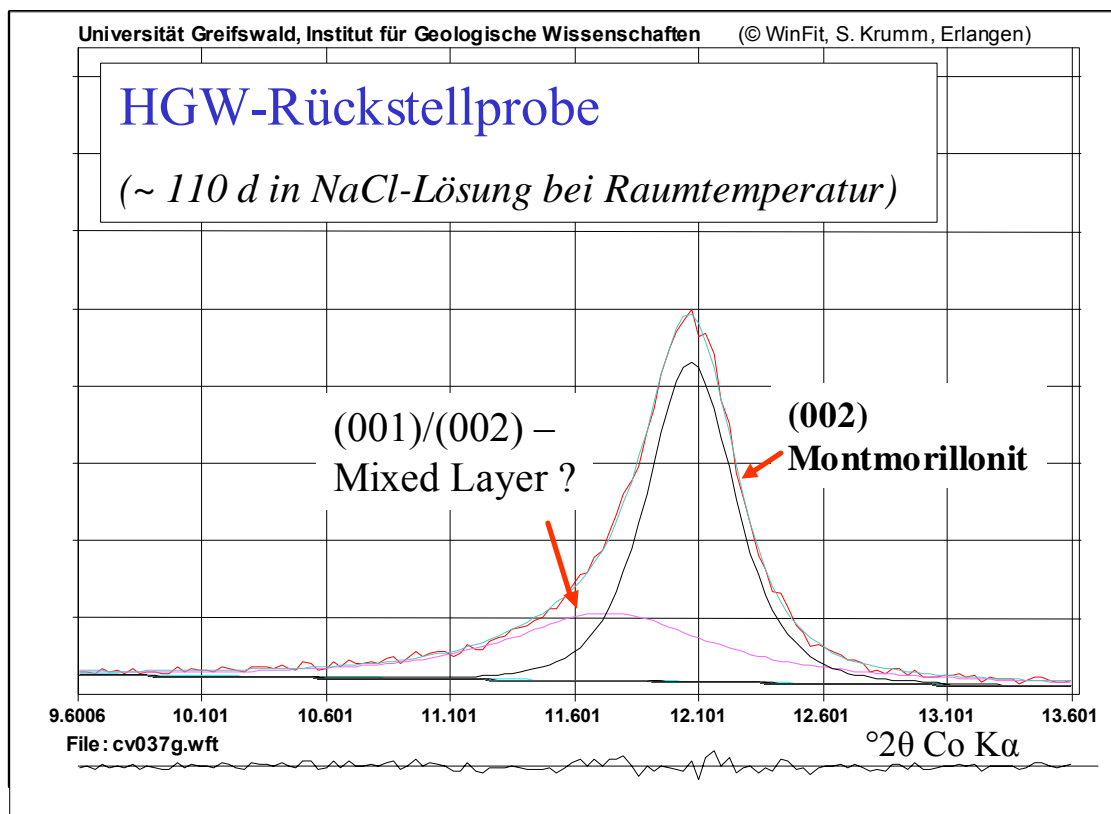


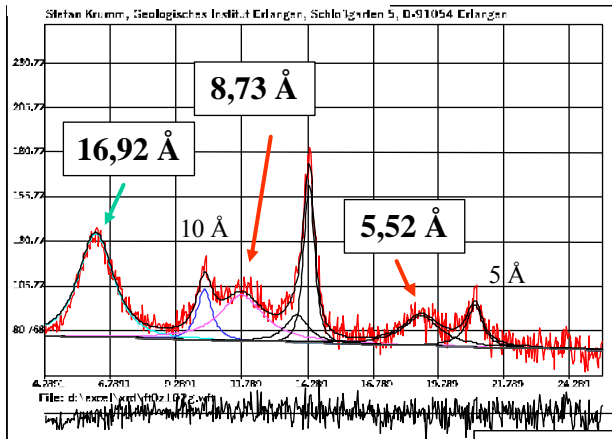
Abb. 7.3 Asymmetrie der (002)-Montmorillonit-Interferenz in Röntgentextur-Diffraktogrammen – ein Hinweis auf das Vorkommen von irreversibel kontrahierten Schichten oder von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen gemeinsam mit Montmorillonit ?

Diese angeführten Fitting-Prozeduren wurden auf alle Reaktionsprodukte (Textur-Diffraktogramm der jeweils ethylenglykol-gesättigten Probe) übertragen. Dabei ergaben die Abstände der jeweiligen Hauptkomponenten der Peakentfaltungen der (002)- und (003)-Interferenz von Montmorillonit den erwarteten Wert für Montmorillonit ($6.07 \dots 6.15 \text{ } ^\circ 2 \Theta$ für Co K α -Strahlung). Für die von Montmorillonit überlagerten entsprechenden Interferenzen der möglichen Illit-Montmorillonit-Wechselagerungsstrukturen resultieren Abstände zwischen 6.12 bis $7.42 \text{ } ^\circ 2 \Theta$. Dies würde bei den 50 Tagen-Experimenten einem Illit-Schichtanteil in dieser Wechselagerung von $0 \dots 40 \%$ entsprechen (Tab. 7.19).

Auch wenn in Tab. 7.19 die Darstellung von Illit-Schichtanteilen (in %) in den möglichen Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen erfolgt, kann es sich immer noch um irreversibel kontrahierte Montmorillonit-Schichten handeln. Der Software-bedingte relative Fehler der Fitting-Prozeduren liegt bei 10% . Zeigen die Verschiebung der Positionen der möglichen (001)/ (002)- und (002)/(003)-Peaks bei den NaCl- sowie IP21-Serien und ihre Pendants mit FeCl_3 geringere Veränderungen, so zeichnet sich die IP21+Zement-Serie mit deutlichen Schwankungen aus und die NaCl+Zement-Serie weist generell die niedrigsten Verschiebungswerte der Peaks auf (Tab. 7.19).

Eine Sonderrolle zeigen die Zement-Serien auch bei der Entwicklung der CSD-Werte von Montmorillonit. Hier sind insbesondere in den ersten 300 Tagen der Experimente deutlich höhere CSD-Werte zu erkennen als in den anderen Serien (Tab. 7.20). Dabei sind die in Tab. 7.20 angeführten CSD-Werte mindestens doppelt so hoch, wie sie nach Einsatz der Betraud-Warren-Averbach-Methodik resultieren würden.

Röntgendiffraktometrie – Testfall ‘Friedländer Ton’



Aus dem Abstand der (001)/(002)- und (002)/(003)-Interferenzen resultiert ein ML-Typ mit:

Illit 29 %
Montmorillonit 71 %

FT0Z102G

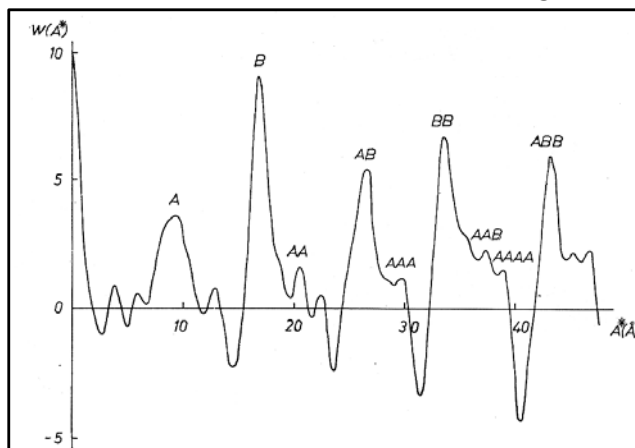
Friedländer Ton < 2 µm,
ethylenglykoliert

Moore & Reynolds (1997)		001/002		002/003		° Δ2θ
% Illite	Reichweite	d(Å)	° 2θ	d(Å)	° 2θ	
10	0	8.58	10.31	5.61	15.80	5.49
20	0	8.67	10.20	5.58	15.88	5.68
30	0	8.77	10.09	5.53	16.03	5.94
40	0	8.89	9.95	5.50	16.11	6.16
50	0	9.05	9.77	5.44	16.29	6.52
60	1	9.22	9.59	5.34	16.60	7.01
70	1	9.40	9.41	5.28	16.79	7.38
80	1	9.64	9.17	5.20	17.05	7.88
90	3	9.82	9.01	5.10	17.39	8.38

FRAGE: Literaturdaten ?

Landgraf, Henning, Störr & Feldhaus (1980):

Muskovit-Montmorillonit-Mixed-Layer-Mineralplastischer mesozoischer und känozoischer Sedimente der DDR.- Z. geol. Wiss. 8(1980), 697-707



Tab. 2. Aus den Fourierdiagrammen berechnete Wahrscheinlichkeitskoeffizienten

Koeffizient	Mg ²⁺	Na ⁺
P _A	0,29	0,31
P _B	0,71	0,69
P _{AA}	0,24	0,29
P _{AB}	0,76	0,71
P _{BA}	0,31	0,32
P _{BB}	0,69	0,68

A = 10-Å-Schichtabstand; B = 17-Å-Schichtabstand

Abb. 1. Darstellung der Fouriertransformation der Basisserie des Glykolkomplexes des Mg²⁺-belegten Muskovit-Montmorillonit-Mixed-Layer-Mineral
A = 10-Å-Schichtabstand; B = 17-Å-Schichtabstand

Abb. 7.4 Beispiel Friedländer Ton: Vergleich von Ergebnissen mittels WinFit-Peakentfaltungen (oben) mit früheren Fouriertransformations-Arbeiten /LAH 80/ zur Bestimmung des Illit-Schichtanteiles in Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen (unten)

Tab. 7.19 Übersicht zu Illit-Schichtanteilen (in %) in vermuteten Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen anhand von Peakentfaltungen mittels WinFit-Software

			2 d	10 d	53 d	122 d	214 d	307 d	402 d	580 d
NaCl	NaCl	25 °C	30	25	25	25	40	25	35	30
		90 °C	n.a.	n.a.	25	30	25	20	35	30
		150 °C	n.a.	n.a.	25	25	35	20	30	40
	NaCl + FeCl ₃	25 °C	35	30	40	30	25	35	30	25
		90 °C	n.a.	n.a.	35	45	30	25	30	30
		150 °C	n.a.	n.a.	30	35	15	40	35	40
	NaCl + Zement	25 °C	15	15	15	15	10	20	0	10
		90 °C	n.a.	n.a.	15	15	25	0	15	15
		150 °C	n.a.	n.a.	20	10	15	10	20	20
IP21	IP21	25 °C		35	20	35	30	25	30	30
		90 °C	n.a.	n.a.	40	25	35	25	30	30
		150 °C	n.a.	n.a.	25	35	25	20	30	20
	IP21 + FeCl ₃	25 °C	35	25	35	40	30	45	35	30
		90 °C	n.a.	n.a.	30	45	35	40	25	35
		150 °C	n.a.	n.a.	25	35	20	30	30	30
	IP21 + Zement	25 °C	20	30	15	0	25	20	25	30
		90 °C	n.a.	n.a.	0	0	0	40	20	20
		150 °C	n.a.	n.a.	25	0	0	15	25	40

n.a. – nicht analysiert; MX-80 Original: 25 %

Tab. 7.20 Übersicht zu den CSD-Werten (in Å) aus den (001)-Interferenzen von ethylenglykol-gesättigten Montmorillonit der Reaktionsprodukte (mittels WinFit-Software)

			2 d	10 d	53 d	122 d	214 d	307 d	402 d	580 d
NaCl	NaCl	25 °C	205	210	225	190	185	205	200	185
		90 °C	n.a.	n.a.	175	210	190	190	215	210
		150 °C	n.a.	n.a.	180	165	195	200	165	165
	NaCl + FeCl ₃	25 °C	205	200	165	200	185	175	195	145
		90 °C	n.a.	n.a.	180	185	185	220	200	230
		150 °C	n.a.	n.a.	185	180	200	170	195	170
	NaCl + Zement	25 °C	240	230	230	215	230	215	165	195
		90 °C	n.a.	n.a.	230	255	210	220	215	230
		150 °C	n.a.	n.a.	215	220	190	210	190	175
IP21	IP21	25 °C	210	210	200	220	210	220	200	190
		90 °C	n.a.	n.a.	170	200	185	190	210	205
		150 °C	n.a.	n.a.	175	165	195	180	210	250
	IP21 + FeCl ₃	25 °C	205	205	195	185	195	160	85	220
		90 °C	n.a.	n.a.	190	185	225	170	215	220
		150 °C	n.a.	n.a.	175	185	210	100	190	215
	IP21 + Zement	25 °C	225	235	235	220	230	200	215	225
		90 °C	n.a.	n.a.	225	235	255	200	220	220
		150 °C	n.a.	n.a.	215	235	275	200	195	215

n.a. – nicht analysiert; MX-80 Original: 215 Å

7.2.2 Elektronenmikroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

MORPHOLOGIE

Der unbeeinflusste Bentonit MX-80 zeigt im Transmissionselektronenmikroskop eine typische morphologische Ausbildung, die in Anlehnung an /HEN 86/ als blättchenförmige Aggregate mit Fältelungen bezeichnet werden müssen. Diese Fältelungen sind dabei als typische Quellungsmerkmale zu betrachten. Dabei sind dicke Aggregate (Abb. 7.5; geringe Transparenz) eingebettet in einer Matrix aus sehr dünnen Blättchen (Abb. 7.5; hohe Transparenz), ebenfalls mit Fältelungen. Die feinen Blättchen lassen auch bei hoher Auflösung in der Regel keine scharfe Partikelbegrenzungen erkennen. Daher wird hierbei auch von einer filmartigen Matrix gesprochen. Ein solches Bild ist typisch für Wyoming-Montmorillonit.

Bereits nach einer Reaktionszeit von 53 Tagen liegt bei allen Reaktionsprodukten bezüglich der filmartigen Matrix in der morphologischen Ausprägung der Partikel eine völlig veränderte Situation vor. Die Matrix besteht nun aus xenomorphen bis hypidomorphen Blättchen, d. h. die feinen Partikel weisen nun eine deutlich scharfe Begrenzung auf. Ferner haben diese Blättchen nahezu keine Quellungsmerkmale mehr. Die Oberflächen sind glatt und von gleich bleibender Transparenz (Abb. 7.5). Darüber hinaus existieren weiterhin auch die oben beschriebenen kompakten Aggregate. Diese Aggregate zeigen jedoch noch die typischen Quellungsmerkmale, wie z. B. Fältelungen.

Anders geformte Partikel, wie soeben beschrieben, sind in den Proben nur sehr vereinzelt zu erkennen.

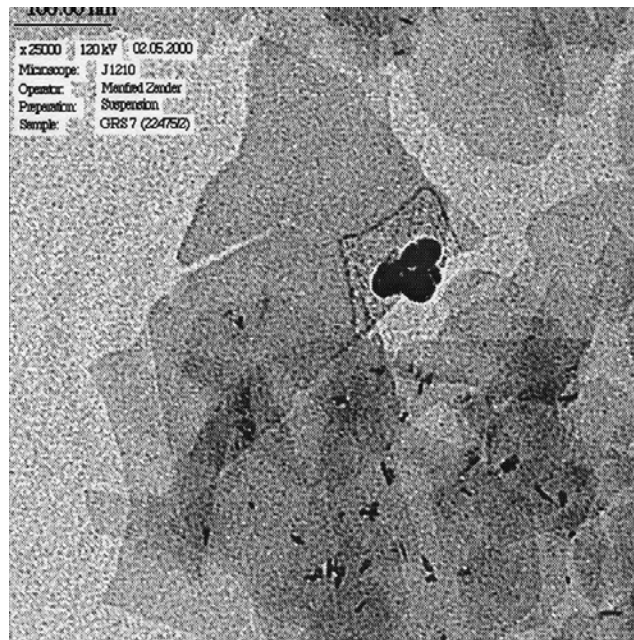


Abb. 7.5 TEM-Durchstrahlungsaufnahme einer Probe in NaCl-Lösung mit FeCl_3 bei 25 °C nach 25 Tagen Reaktionszeit (25.000-fache Vergrößerung)

ELEKTRONENBEUGUNG

Die grundsätzliche zueinander ungerichtete Anordnung jeder einzelnen Schicht innerhalb eines Montmorillonit-Aggregates verursacht ein typisches ringförmiges Bild bei der Elektronenbeugung (Abb. 7.6). Es wird dabei von einer turbostratischen Anordnung der Schichten zueinander gesprochen. Diese turbostratische Anordnung ist beim unbehandelten Bentonit MX-80 sowohl bei der filmartigen Matrix als auch bei den dickeren Aggregaten ausgeprägt.

Parallel zur Veränderung der Morphologie der feinen Blättchen in der Matrix ist auch eine Veränderung bei den Elektronenbeugungsbildern zu verfolgen. Die ringförmigen Beugungsbilder gehen zunehmend in Einzelpunkt-Abbildungen über. Es handelt sich dabei um Beugungen an Aggregaten, wo mehrere übereinanderliegende, aber in sich geordnete, Schichtverbände gleichzeitig zum Beugungsbild (multiple Reflexe) beitragen und um Aggregate, wo sämtliche Schichten des Aggregates gleichermaßen zueinander orientiert angeordnet sind (Abb. 7.8).

Die dickeren Aggregate zeigen zumeist noch die bekannte turbostratische Anordnung ihrer Schichtverbände. Zunehmend sind jedoch auch neben der nach wie vor erkennbaren Ringstruktur der Elektronenbeugungsabbildungen hier teilweise auch Einzelreflexe zu sehen. Insbesondere bei den Probenreihen bei 122 Tagen Experimentdauer sind dabei diese Einzelreflexe nicht üblicherweise kreisförmig ausgebildet, sondern oval bzw. sichelförmig (Abb. 7.7).

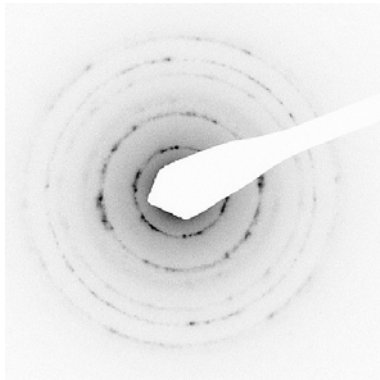


Abb. 7.6

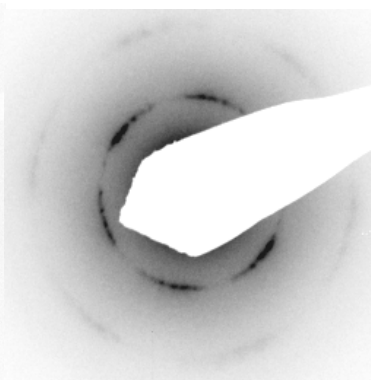


Abb. 7.7

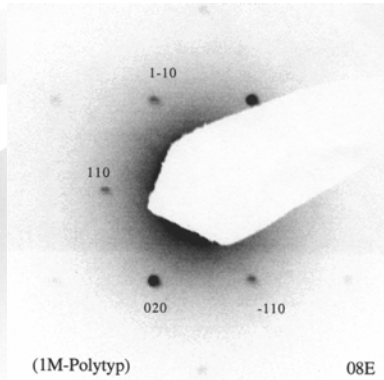


Abb. 7.8

Abb. 7.6 MX-80 unbehandelt: Typisches ringförmiges Elektronenbeugungsbild bei turbostratischer Anordnung der Schichten zueinander bei unbehandelten Montmorillonit-Aggregaten

TEM-Elektronenbeugung: MX-80 Original (RD06E07C)

Abb. 7.7 MX-80 behandelt: Zunehmender Übergang von turbostratischer Anordnung der Schichten im Montmorillonit (ringförmiges Elektronenbeugungsbild) zu diskreten Beugungsmaxima. Dabei sind teilweise diese Einzelreflexe nicht üblicherweise kreisförmig ausgebildet, sondern oval bzw. sichelförmig.

TEM-Elektronenbeugung: NaCl+FeCl₃ 122 Tage 150 °C (BS47E05F_S)

Abb. 7.8 MX-80 behandelt: Diskrete Beugungsmaxima eines xenomorphen Blättchens infolge gleicher Orientierung sämtlicher Schichten des Aggregates zueinander. Herausbildung eines 1M-Polytyps.

TEM-Elektronenbeugung: NaCl+FeCl₃ 52 Tage 25 °C (BS07E08E)

ELEMENTVERTEILUNG

Mittels EDX kann im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) partikelweise die chemische Zusammensetzung ermittelt werden. Aus diesen standardlosen Punktmessungen wird für das jeweils analysierte Partikel bzw. Aggregat eine Mineralformel berechnet. An den zuvor bereits beschriebenen Parametern kann dann auch eine Zuordnung dieser Partikel zu den verschiedenen Mineralen bzw. Mineralgruppen erfolgen.

Montmorillonit:

Über dem gesamten Zeitraum der Experimente wird in allen Proben auch per TEM-EDX Montmorillonit als Hauptphase analysiert.

Bei der Charakterisierung von Montmorillonit sind jedoch mittels Gegenüberstellung der jeweils gemittelten Mineralformel (Tab. 7.21) folgende Tendenzen festzuhalten:

- (i) inverses Verhalten von Al und Mg in der Besetzung der Oktaederschicht (zunehmende Al-Menge bei reduziertem Mg-Anteil) im Vergleich zum unbehandelten MX-80 Montmorillonit
- (ii) Herabsetzung der Zwischenschichtladung von ursprünglich 0.4 schwankend auf 0.2 ± 0.1 → Herabsetzung der Oktaederschichtladung
- (iii) bei den Reaktionsprodukten auch Mg als Kation in der Zwischenschicht von Montmorillonit.

Die Veränderungen des Al-Anteils in der Oktaederschicht auf Kosten von Mg ist auch deutlich in der grafischen Darstellung (Abb. 7.9) zu erkennen. Dabei scheint Fe bei diesen Substitutionsreaktionen weitgehend unverändert in seinen Oktaederpositionen zu verbleiben. Auch die Konsequenz, Reduzierung der Zwischenschichtladung, aus der Herabsetzung der Ladung in der Oktaederschicht (Mg^{2+} substituiert durch Al^{3+}) bei unverändert gering bleibender Ladung in der Tetraederschicht (wegen $\text{Si}^{\text{IV}} \sim 4$) ist grafisch nachvollziehbar darzustellen (Abb. 7.10). Diese beiden Prozesse sind sowohl bei den NaCl- als auch IP21-Lösungssystemen zu beobachten.

Für die Systeme NaCl 25 °C und IP21 25 °C wurde die gesamte Zeitreihe elektronenmikroskopisch erfasst (Abb. 7.11 + Abb. 7.12). Schon nach 10 Tagen ist eine deutliche Verschiebung in der Oktaederzusammensetzung im obigen Sinne in beiden Lösungssystemen zu konstatieren. Lediglich nach 580 Tagen bei NaCl 25 °C (Abb. 7.11) bzw. bei 214 Tagen IP21 25 °C (Abb. 7.12) werden noch mal zum ursprünglichen Montmorillonit vergleichbare Zusammensetzungen ermittelt.

Tab. 7.21 Übersicht zur mittleren Zusammensetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten mittels TEM-EDX am Beispiel der Serien NaCl 25 °C und IP21 25 °C

	Zwischenschicht				Oktaederschicht				Tetraederschicht		n ^{XII}
	Ca	Mg	Na	K	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Si	Al	
MX-80 original											
	0,07		0,22	0,04	1,54	0,17	0,00	0,26	3,95	0,05	0,40
NaCl 25 °C											
10 d	0,04	0,01	0,04	0,05	1,60	0,20	0,00	0,17	3,99	0,01	0,19
50 d	0,03	0,02	0,03	0,04	1,61	0,21	0,00	0,15	3,98	0,02	0,17
122 d	0,03	0,04	0,06	0,05	1,62	0,19	0,00	0,19	3,99	0,01	0,25
214 d	0,03	0,04	0,00	0,02	1,69	0,18	0,00	0,11	3,98	0,02	0,16
307 d	0,01	0,03	0,02	0,02	1,64	0,22	0,000	0,13	3,99	0,01	0,12
402 d	0,023	0,005	0,025	0,046	1,672	0,195	0,000	0,126	3,986	0,014	0,13
580 d	0,032	0,003	0,165	0,071	1,523	0,191	0,000	0,213	3,977	0,023	0,29
IP21 25 °C											
10 d	0,068	0,000	0,089	0,088	1,574	0,187	0,000	0,180	3,970	0,030	0,32
50 d	0,030	0,019	0,101	0,076	1,601	0,174	0,000	0,205	3,992	0,008	0,28
122 d	0,031	0,014	0,103	0,016	1,592	0,180	0,000	0,212	3,990	0,010	0,26
214 d	0,095	0,013	0,017	0,086	1,548	0,197	0,000	0,219	3,970	0,030	0,31
307 d	0,016	0,033	0,071	0,014	1,613	0,210	0,000	0,165	3,975	0,025	0,18
402 d	0,032	0,030	0,014	0,017	1,637	0,210	0,000	0,138	3,978	0,022	0,15
580 d	0,013	0,028	0,018	0,034	1,664	0,193	0,000	0,122	3,987	0,013	0,13

Beim Vergleich der Proben in den Systemen NaCl sowie NaCl & Additiva (jeweils 53 Tage) zeigt sich in allen drei Temperaturbereichen (25 °C, 90 °C, 150 °C) ebenfalls die bereits bekannte Mg-Substitution durch Al in der Oktaederschicht. Im reinen NaCl-System (Abb. 7.13a) scheint es mit zunehmender Temperatur zu einer Vereinheitlichung der Montmorillonit-Zusammensetzung zu kommen (ohne Verschiebung des Schwerpunktes der Verteilung zueinander). Dagegen ist bei den Additiva (Abb. 7.13b, Abb. 7.13c) diesbezüglich anscheinend ein gegenläufiger Trend zu erkennen (größere Streuung der Werte). Ferner wird mit zunehmender Temperatur in der Oktaederschicht auch zunehmend Fe durch Al substituiert (z. B. NaCl+FeCl₃ 53 Tage 150 °C;

Abb. 7.13b). Dies bedeutet, dass in der Anfangszeit der Experimente trotz eines höheren Fe-Dargebots in den Experimentserien mit FeCl_3 als Additiv es zu keinem signifikanten Einbau von Fe in die Oktaederpositionen kommt. Sehr drastisch ist diese beschriebene Fe-Reduzierung z. B. in der Probe IP21+ FeCl_3 53 Tage 25 °C (Abb. 7.14b) ausgeprägt. Erst bei längeren Reaktionszeiten sind bei niedrigen Temperaturen auch höhere Fe-Anteile in der Oktaederschicht zu analysieren. Bei der Probenserie IP21+ FeCl_3 122 Tage (Abb. 7.16b) tritt darüber hinaus auch Fe-Beidellit auf

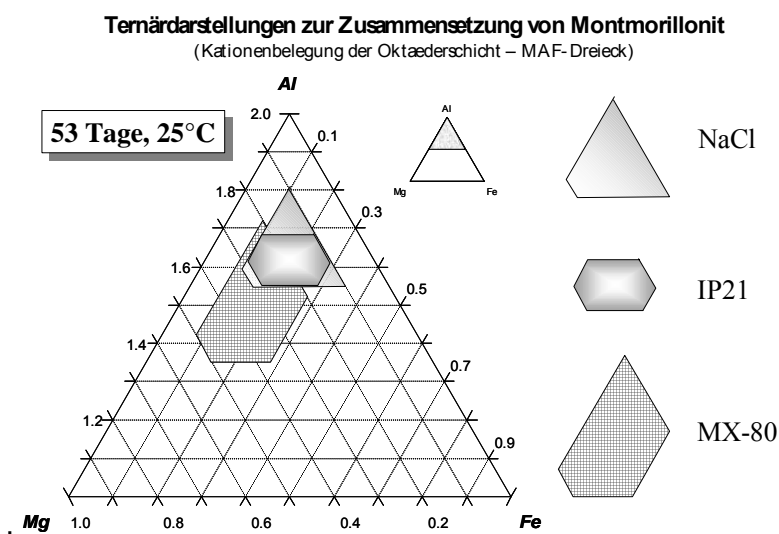


Abb. 7.9 Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in NaCl- und IP21-Lösung bei 25 °C nach 53 Tagen

Die Daten für die Darstellung der Oktaederschichtbesetzung in Abb. 7.9 wurden aus TEM-EDX-Analysen ermittelt. Gegenüber dem Ausgangsmontmorillonit ist in den Reaktionsprodukten eine signifikante Substitution von Mg durch Al bei nahezu konstantem FE-Anteil zu beobachten.

Temärdarstellungen zur Zusammensetzung von Montmorillonit
(Ladungsdreieck nach KÖSTER 1977)

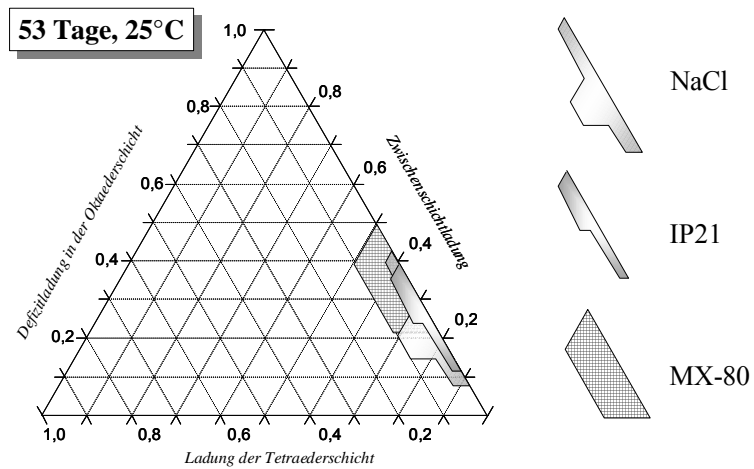


Abb. 7.10 Ladungsverteilung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in NaCl- und IP21-Lösung bei 25 °C nach 53 Tagen

Die Daten für die Darstellung der Ladungsverteilung in Abb. 7.10 wurden aus TEM-EDX-Analysen ermittelt. Gegenüber dem Ausgangsmontmorillonit ist in den Reaktionsprodukten eine signifikante Reduzierung der Zwischenschichtladung auf $< 0,4$ und der Oktaederschichtfelbesetzung zu beobachten.

Temärdarstellungen zur Zusammensetzung von Montmorillonit
(Kationenbelegung der Oktaederschicht – MAF-Dreieck)

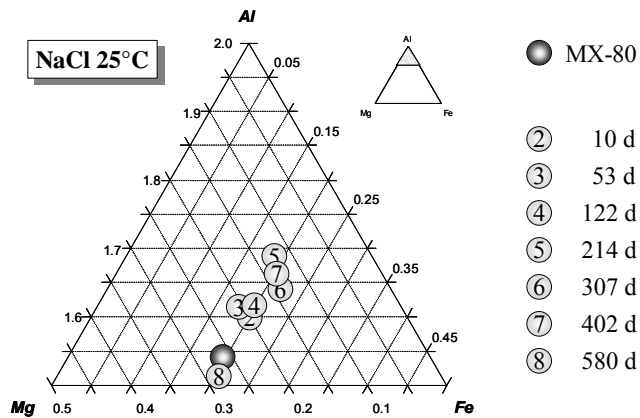


Abb. 7.11 Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in NaCl bei 25 °C nach 10-580 Tagen Reaktionszeit

Die Abb. 7.11 zeigt, dass gegenüber dem Ausgangsmontmorillonit in den Reaktionsprodukten eine signifikante Substitution von Mg durch Al bei nahezu konstantem FE-Anteil auftritt (Ausnahme 580 Tage).

Temärdarstellungen zur Zusammensetzung von Montmorillonit
(Kationenbelegung der Oktaederschicht – MAF-Dreieck)

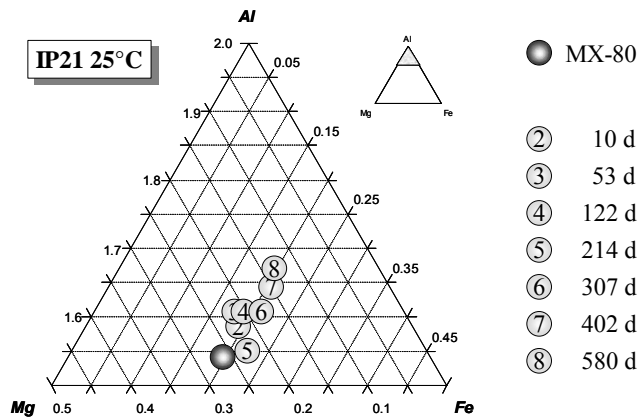


Abb. 7.12 Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in NaCl- und IP21-Lösung bei 25 °C nach 10-580 Tagen Reaktionszeit

Die Abb. 7.12 zeigt, dass gegenüber dem Ausgangsmontmorillonit in den Reaktionsprodukten eine signifikante Substitution von Mg durch Al bei nahezu konstantem FE-Anteil auftritt (Ausnahme 214 Tage).

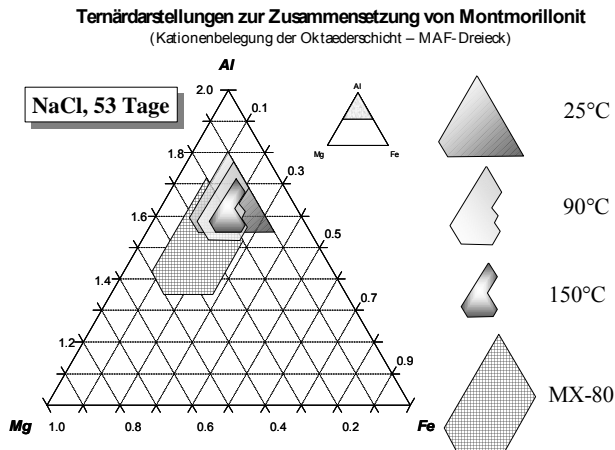


Abb. 7.13a:
NaCl nach 53 Tagen

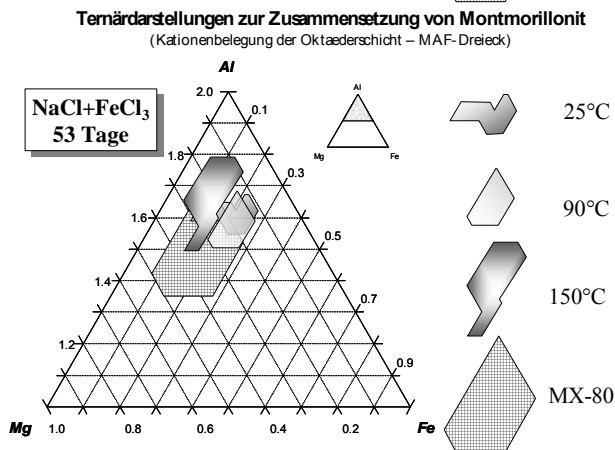


Abb. 7.13b:
NaCl+FeCl₃ nach 53 Tagen
Extreme Na-Gehalte bei 150 °C
(adsorptiv an den Tonmineralen fixiert)

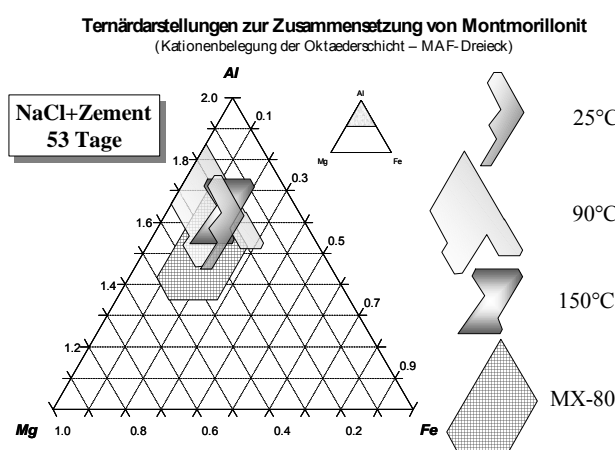


Abb. 7.13c:
NaCl+Zement nach 53 Tagen
Bei 90 °C und 150 °C sehr hohe S-Gehalte
(in der Regel ohne Fixierung an anderen Kationen)

Abb. 7.13 Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in NaCl-Lösung mit Additive bei 25, 90 und 150 °C nach 53 Tagen Reaktionszeit

Die Abb. 7.13 zeigt, dass gegenüber dem Ausgangsmontmorillonit in den Reaktionsprodukten eine signifikante Substitution von Mg durch Al bei nahezu konstantem FE-Anteil auftritt.

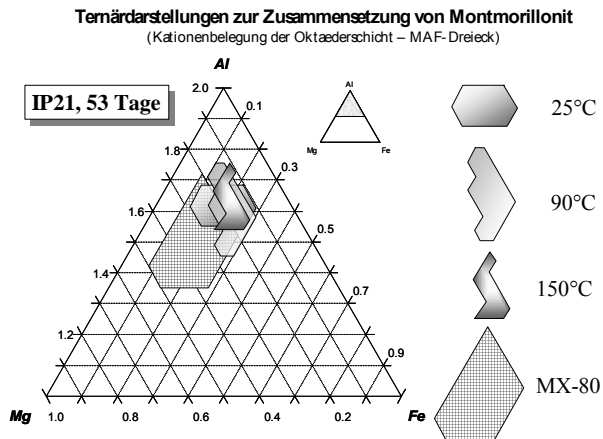


Abb. 7.14a:

IP21 nach 53 Tagen

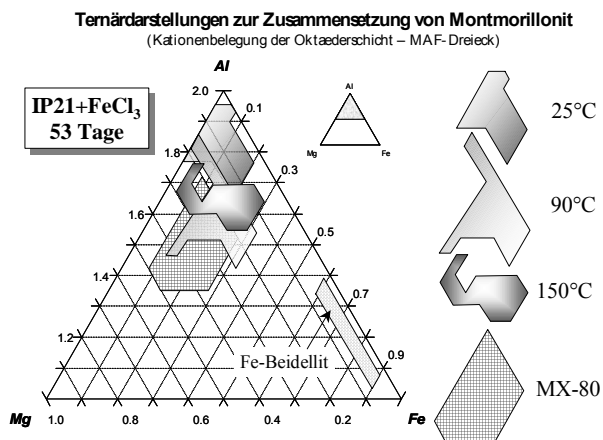


Abb. 7.14b:

IP21+FeCl₃ nach 53 Tagen

Nachweis von Fe-Beidellit bei 90 °C sowie vereinzelt Fe-reicher dioctaedrischer Vermikulit bei 25 °C und 150 °C

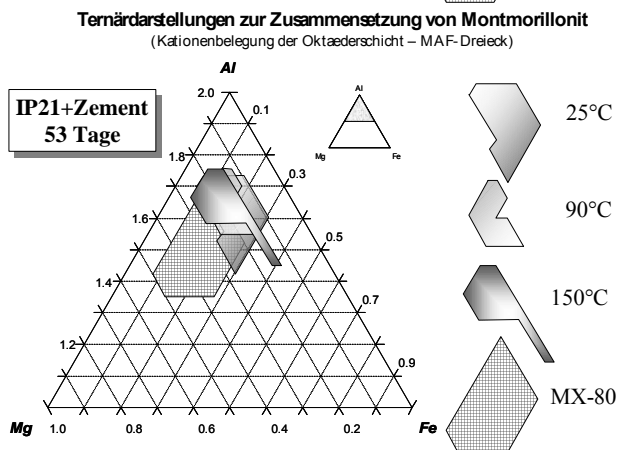


Abb. 7.14c:

IP21+Zement nach 53 Tagen

Bei 25 °C sind häufig auch Ca-Al-Si-Sulfat und Al-Si-Sulfat zu analysieren. Bei 90 °C nur höhere S-Gehalte in isolierter Form

Abb. 7.14 Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in IP21-Lösung mit Additive bei 25, 90 und 150 °C nach 53 Tagen Reaktionszeit

Die Abb. 7.14 zeigt, dass gegenüber dem Ausgangsmontmorillonit in den Reaktionsprodukten eine signifikante Substitution von Mg durch Al bei nahezu konstantem FE-Anteil auftritt.

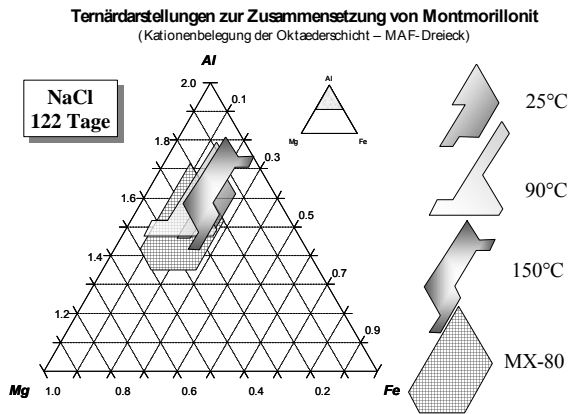


Abb. 7.15a:

NaCl nach 122 Tagen

Sehr häufig Partikel mit Si-Überschuss bei 25 °C und 90 °C

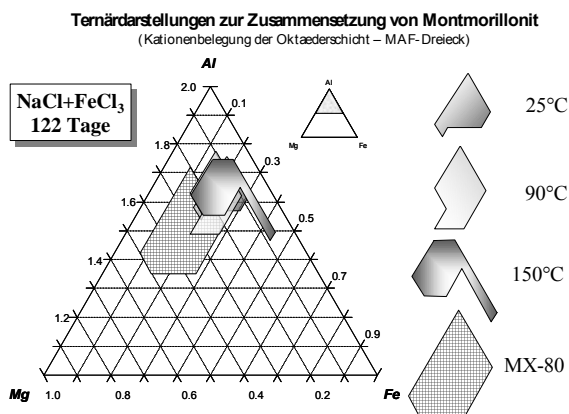


Abb. 7.15b:

NaCl+FeCl₃ nach 122 Tagen

Sehr häufig Si-Überschuss in den Partikeln vor allem bei 25 °C und 150 °C. Hämatitnachweise ab 90 °C, hier auch Einzelnachweis für Nontronit

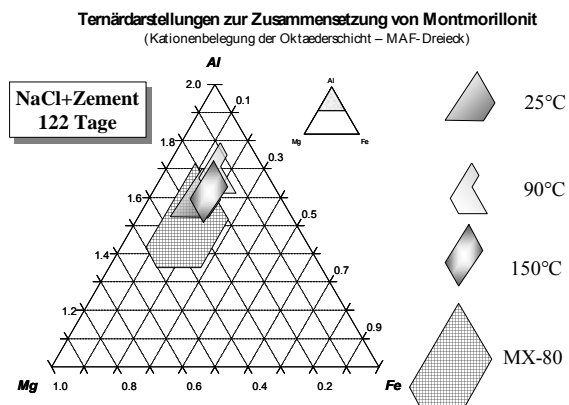


Abb. 7.15c:

NaCl+Zement nach 122 Tagen

Insbesondere bei 25 °C und 90 °C auch häufiges Auftreten von Ca-betonen Blätterzeolithen

Abb. 7.15 Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in NaCl-Lösung mit Additive bei 25, 90 und 150 °C nach 122 Tagen Reaktionszeit

Die Abb. 7.15 zeigt, dass gegenüber dem Ausgangsmontmorillonit in den Reaktionsprodukten eine signifikante Substitution von Mg durch Al bei nahezu konstantem FE-Anteil auftritt.

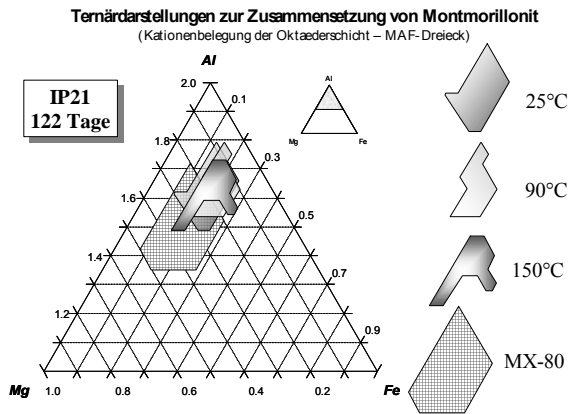


Abb. 7.16a:

IP21 nach 122 Tagen

Sehr häufig Partikel mit Si-Überschuss bei 25 °C und 90 °C. Einzelne Beidellit-Befunde bei 150 °C

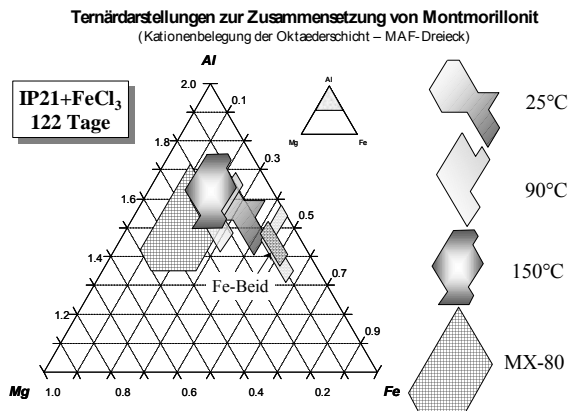


Abb. 7.16b:

IP21+FeCl₃ nach 122 Tagen

Bei 90 °C vermehrt Jarosit ausgebildet. Jedoch bei 150 °C statt dessen Hämatit bzw. Fe-oxyhydroxid zu detektieren. Fe-Beidellit bei 25 °C und 90 °C

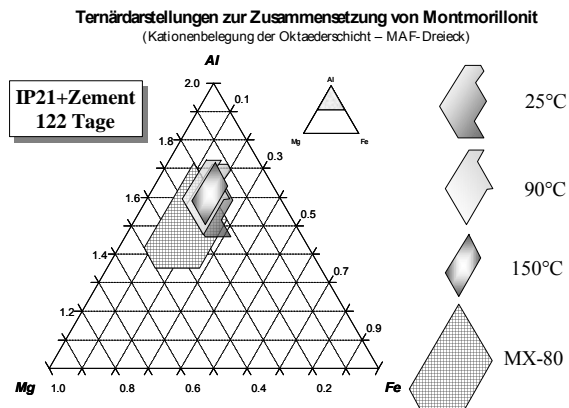


Abb. 7.16c:

IP21+Zement nach 122 Tagen

Bei 25 °C trioktaedrischer Vermikulit, bei 90 °C und 150 °C sind statt dessen Berthierin und Saponit nachweisbar

Abb. 7.16 Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in IP21-Lösung mit Additive bei 25, 90 und 150 °C nach 122 Tagen Reaktionszeit

Die Abb. 7.16 zeigt, dass gegenüber dem Ausgangsmontmorillonit in den Reaktionsprodukten eine signifikante Substitution von Mg durch Al bei nahezu konstantem FE-Anteil auftritt.

Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen:

Außer der Hauptphase Montmorillonit sind im geringeren Umfang noch weitere Schichtsilikate zu identifizieren. Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen stellen die Hauptgruppe der weiteren Tonminerale als Nebenbestandteil der Reaktionsprodukte. Die Zuordnung der analysierten Partikel zu den Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen basiert auf den im methodischen Abschnitt bereits beschriebenen Parametern (Anteil von Al in der Tetraederschicht, K+Na in der Zwischenschicht sowie Kontrolle der Zwischenschichtladung) nach /SRO 92/. Es handelt sich dabei zumeist um die feinen, xenomorph- bis hypidiomorphen Blättchen der Matrix, die weitgehend dann auch als 1M-Polytyp vorliegen.

Die chemische Zusammensetzung der Oktaederschichten dieser Wechselagerungen repräsentiert eine stochastische Verteilung um die mittlere Oktaederzusammensetzung von Montmorillonit der jeweiligen Probe. Die Streuung dieser Zusammensetzung der Wechselagerungen ist signifikant größer als beim entsprechenden Montmorillonit.

Bei den Zuordnungen der Partikel zu Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen wurde jeweils auch der Illit-Schichtanteil in dieser Wechselagerung ausgewiesen. Dies lässt sich auch grafisch zur Darstellung der Spannweite der Illit-Schichtanteile je Probe aufarbeiten.

Aus den Probenreihen NaCl 25 °C bzw. IP21 25 °C wird in den Abb. 7.17 und Abb. 7.18 die relative Häufigkeit (Ordinate) von Montmorillonit, Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen bis hin zum Illit als Endglied der Illitisierungsreihe (Abzisse) dargestellt. Dies erfolgt dabei jeweils für Reaktionszeiten von 10 Tagen bis 580 Tagen (Tiefen-Achse) in jedem der beiden ausgewählten Lösungssysteme. In diesen Abbildungen erfolgt die Bezeichnung der unterschiedlichen Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen in Form von Kürzeln, wie ML20. Dieses ML20 bedeutet z. B. eine Illit-Montmorillonit-Wechselagerung mit einem Illit-Schichtanteil von 20 % (und damit 80 % montmorillonitische Schichten).

Damit werden aus diesen beiden Abbildungen folgende Aspekte offensichtlich:

- (i) Montmorillonit stellt die Hauptphase bei den beiden Reaktionssystemen dar,
- (ii) es treten verschiedene Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen auf, die i. d. R. ein Maximum der relativen Häufigkeit bei 20 - 30 % Illit-Schichtanteilen haben,
- (iii) im gesamten Reaktionsverlauf von 10 - 580 Tagen tritt ständig Montmorillonit auf
- (iv) im Reaktionsverlauf kommen aber nur zeitweilig Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen vor

Anzumerken ist dabei insbesondere bei (iv), dass die Wechselagerungen im Verlaufe der nahezu 580 Tage andauernden Experimente z. T. wiederholt erneut auftreten und wieder ‚verschwinden‘. Im ursprünglichen MX-80 Bentonit sind zuvor keine Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen analysiert worden.

Als weitere Besonderheiten sind aufzuzählen: (i) das Vorkommen von Beidellit bei NaCl 25 °C 307 Tagen, (ii) das Auftreten von intermediären Stufen von Smektit und dioctaedrischem Vermikulit bei NaCl 25 °C 580 Tagen und bei IP21 25 °C bei 402 und 580 Tagen.

Die entsprechende Datenbasis der Visualisierung in Abb. 7.17 und Abb. 7.18 ist in Tab. 7.22 zusammengestellt.

Nach dieser zeitabhängigen Betrachtung des differenzierten Vorkommens von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungsstrukturen innerhalb des gleichen Temperaturbereiches von 25 °C (Abb. 7.17, Abb. 7.18) soll demgegenüber mit Abb. 7.19 das Auftreten solcher Wechselagerungsstrukturen in Kombination von Temperatur (25 °C, 90 °C, 150 °C) und Reaktionszeit (53 Tage, 122 Tage) in allen einbezogenen Reaktionssystemen visualisieren. In dieser Abbildung wurde die Temperatur der Ordinate zugeordnet und die Reaktionszeit der Abzisse. Die gewichteten mittleren Illit-Schicht-Anteile der transmissionselektronenmikroskopisch analysierten Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen sind als z-Werte in die Diagramme eingeflossen. Es wurde dafür de facto eine einfache Isoflächen-Darstellung (Grautonverteilung) gewählt. Die jeweiligen Stützwerte dieser Isoflächen-Darstellung sind als Punkte ebenfalls eingetragen. Der gewich-

tete mittlere Illit-Schichtanteil resultiert aus der Wichtung der relativen Häufigkeit von Montmorillonit und der verschiedenen Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen zueinander. Beispielsweise würde der hohe Anteil an Wechselagerungsstrukturen in Probe IP21 25 °C 53 Tage (Abb. 7.18), wo auch der Montmorillonit-Anteil bereits unter 30 % liegt, einen gewichteten mittleren Illit-Schichtanteil von 17 % ergeben.

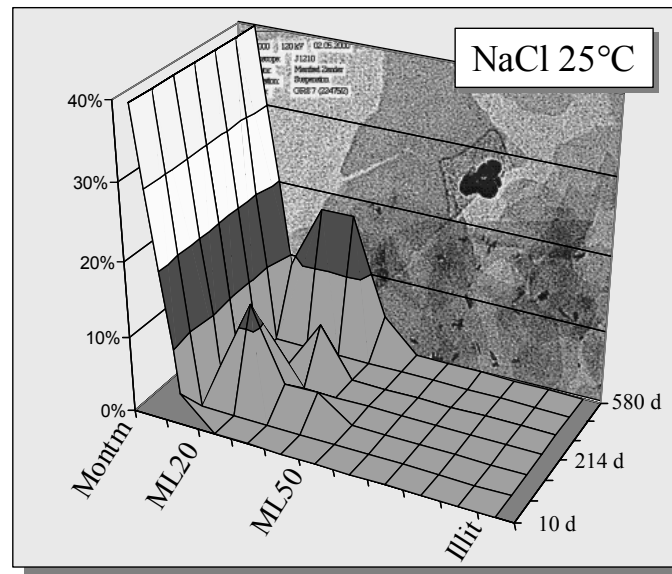


Abb. 7.17 Darstellung der Verteilung von Montmorillonit und Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen in den Reaktionsprodukten der Serie NaCl 25 °C im Verlaufe der Reaktionszeit von 10 bis 580 Tagen (TEM-EDX)

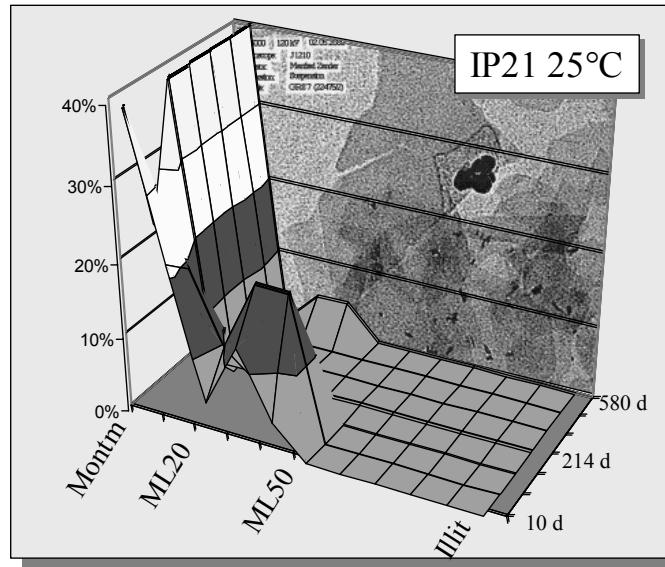


Abb. 7.18 Darstellung der Verteilung von Montmorillonit und Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen in den Reaktionsprodukten der Serie IP21 25 °C im Verlaufe der Reaktionszeit von 10 bis 580 Tagen (TEM-EDX)

Tab. 7.22 Verteilung von Montmorillonit und Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen in den Reaktionsprodukten der Serie NaCl 25 °C und IP21 25 °C im Verlaufe der Reaktionszeit von 10 bis 580 Tagen (Datengrundlage für Abb. 7.17, Abb. 7.18)

	Tage	Partikelzahl (rel.)										
		Montm	ML10	ML20	ML30	ML40	ML50	ML60	ML70	ML80	ML90	Illit
NaCl 25 °C	10	96 %	4 %									
	53	100 %										
	122	77 %	3 %	13 %	3 %	3 %						
	214	94 %		6 %								
	307	93 %			7 %							
	402	100 %										
	580	52 %	9 %	17 %	17 %	4 %						
IP21 25 °C	10	57 %	22 %	4 %	13 %	4 %						
	53	24 %	19 %	10 %	19 %	19 %					9%	
	122	92 %	4 %	4 %								
	214	94 %		6 %								
	307	100 %										
	402	96 %	4 %									
	580	91 %		5 %	5 %							

Mit dieser Abbildungsmethodik soll eine Erfassung der Trendentwicklung des Auftretens von Montmorillonit und Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen in den Reaktionsprodukten in Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionszeit erleichtert werden.

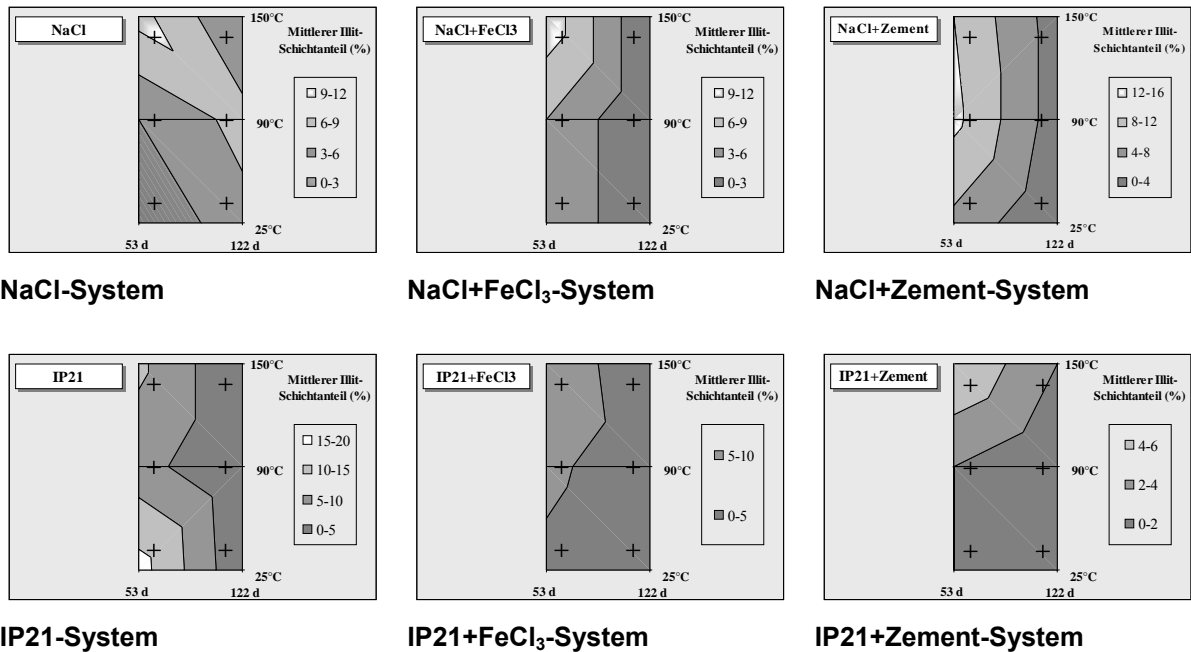


Abb. 7.19 Zeitliche und temperaturabhängige Entwicklung der Montmorillonit und Illit-Montmorillonit-Wechselagerung in den Reaktionsprodukten der untersuchten Systeme.

Der Abb. 7.19 können folgende Entwicklungen zum Auftreten von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen entnommen werden:

- (i) Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen treten in allen Reaktionssystemen nur temporär auf (bei 122 Tagen nur noch in Spuren),
- (ii) es treten Maxima der Illitisierung i. d. R. bei 53 Tagen und dort erst bei höheren Temperaturen auf, meist bei 150 °C (Ausnahme: IP21, Abb. 7.19d),
- (iii) die Verteilungsbilder vor allem der NaCl- und IP21-Additiva-Systeme differieren kaum - die Maxima bei 53 Tagen 150 °C treten bei allen auf und lösen sich allmählich mit zunehmender Zeit auf

Ergänzend wird noch Abb. 7.20 beigefügt. Hier liegen auch die Werte nach 214 Tagen Experimentdauer vor. Auch hier bestätigt sich wieder das temporäre Auftreten von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungsstrukturen. Wie aus Abb. 7.17 bereits für NaCl 25 °C nach 214 und 307 Tagen wieder ein erneutes Auftreten von solchen Wechselagerungsstrukturen zu beobachten ist, trifft dies auch für eine weitere Versuchsgruppe zu: NaCl+FeCl₃. Hier offenbart die Abb. 7.20 bei 25 °C und nach 214 Tagen ein markantes neues Vorkommen von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungsstrukturen. Dies ist jedoch nicht auf 25 °C beschränkt, sondern das erneute Auftreten der Wechselagerungen setzt sich etwas verringert im höheren Temperaturbereich (90 °C, 150 °C) ebenfalls fort.

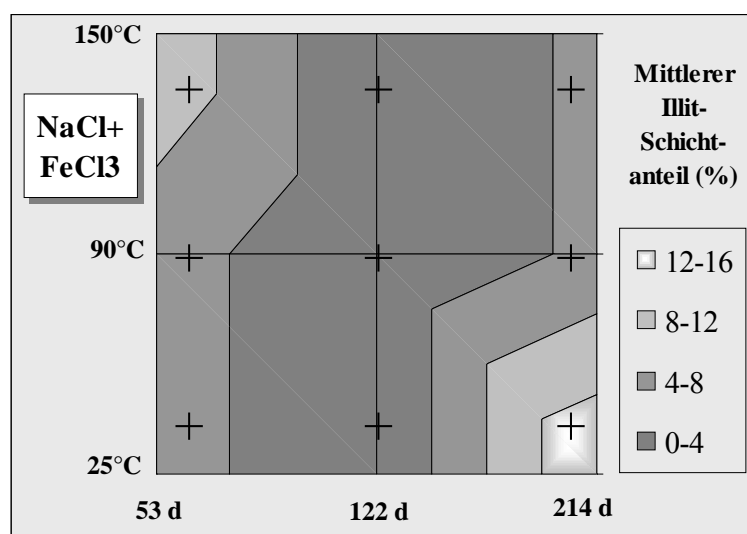


Abb. 7.20 Zeitliche und temperaturabhängige Entwicklung der Montmorillonit und Illit-Montmorillonit-Wechselagerung in den Reaktionsprodukten im System NaCl-Lösung mit FeCl₃

Tab. 7.23 Übersicht zu möglichen Neubildungen/Alterationen in den Reaktionsprodukten (analysiert mittels TEM-EDX)

			2 d	10 d	53 d	122 d	214 d	307 d	402 d	580 d	
NaCl	NaCl	25 °C	k.A.			Si		Beid		Sm/Ver	
		90 °C	n.a.	n.a.		Si	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	
		150 °C	n.a.	n.a.				k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	NaCl + FeCl ₃	25 °C	k.A.	k.A.			Si		k.A.	k.A.	k.A.
		90 °C	n.a.	n.a.			Fe-O, Non		k.A.	k.A.	k.A.
		150 °C	n.a.	n.a.	Na		Si		k.A.	k.A.	k.A.
	NaCl + Zement	25 °C	k.A.	k.A.			Ca	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
		90 °C	n.a.	n.a.	S		Ca	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
		150 °C	n.a.	n.a.	S			k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
IP21	IP21	25 °C	k.A.			Si			Sm/Ver, Sm/Beid	Sm/Ver	
		90 °C	n.a.	n.a.		Si	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	
		150 °C	n.a.	n.a.			Beid	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	IP21 + FeCl ₃	25 °C	k.A.	k.A.	Fe-diVe		Fe-Beid	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
		90 °C	n.a.	n.a.	Fe-Beid		Jaro, Fe-Beid	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
		150 °C	n.a.	n.a.	Fe-diVe		Fe-O	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	IP21 + Zement	25 °C	k.A.	k.A.			triVerm	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
		90 °C	n.a.	n.a.	S _{al}		Sap, Ber	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
		150 °C	n.a.	n.a.	S		Sap, Ber	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.

n.a. – nicht analysiert, k.A. – keine Angaben; adsorptive (?) Fixierung: Ca – hohe Ca-Werte (Blätterzeolithe ?), Na – hohe Na-Werte, S – Schwefel (ohne andere Kat- bzw. Anionen), S_{al} – Ca-Al-S-Verbindung, Si – Si-Überschuss; Fe-Verbindungen: Fe-O – Hämatit od. Fe-oxyhydroxid, Jaro - Jarosit dioktaedrische Tonminerale: Beid – Beidellit, Fe-Beid – Fe-Beidellit, Non – Nontronit, Fe-diVerm – Fe-reicher Vermikulit, Sm/Beid – Übergangsstrukturen zwischen Smektit und Beidellit, Sm/Ver – Übergangsstrukturen zwischen Smektit und dioktaedrischen Vermikulit, hellgraue Füllung – Montmorillonit/(Montmorillonit+Wechselagerung) > 95 %, dunkelgraue Füllung – Montmorillonit/ (Montmorillonit + Wechselagerung) > 95 % trioktaedrische Tonminerale: Ber – Berthierin, Sap – Saponit, triVerm – Vermikulit

Neubildungen/Alterationen:

Mittels EDX waren im Transmissionselektronenmikroskop außer Montmorillonit und den soeben beschriebenen Wechselagerungen weitere Phasen in Spuren zu identifizieren bzw. atypische Elementanreicherungen festzuhalten. Diese Phasen sind auch nur in bestimmten Proben der Reaktionsprodukte zu beobachten (s. Abb. 7.13 - Abb. 7.16, Tab. 7.23).

Die Bezeichnung ‚atypische Elementanreicherungen‘ wurde hier für chemische Zusammensetzungen von Partikeln gewählt, bei denen keine hinreichend zuverlässige Zuordnung zu einer Mineralgruppe erfolgen konnte. Hier wurden z. B. Partikel mit einem Si-Überschuss zugeordnet (Si), so dass eine Mineralformelberechnung nicht mehr zulässig war. Solche Partikel sind bereits aus dem ursprünglichen MX-80 Bentonit bekannt. Somit sind in Tab. 7.23 nur die Proben mit dem Kürzel ‚Si‘ versehen worden, bei denen diese Partikel einen dominierenden Anteil ausmachten. Auffällig ist dabei das Vorkommen dieser Vormacht in den Probenserien nach 122 Tagen Experimentdauer und hierbei auch vor allem in den beiden Lösungssystemen NaCl und IP21 ohne weitere Additiva, sowie im unteren Temperaturbereich (<150 °C). Mit dieser Bezeichnung gibt es keine Überlappung mit bereits aus dem MX-80 Bentonit stammenden Quarz bzw. Cristobalit.

Ebenfalls nach 122 Tagen treten in den Probenserien von NaCl+Zement bei 25 °C und 90 °C Reaktion an silikatischen Zusammensetzungen hohe Ca-Werte auf (i. d. R. > 5 Atom- %). Aufgrund der Komplexheit der möglichen Zusammensetzungen von Zeolithen ist eine Zuordnung dieser Analysen zu Blätterzeolithen (z. B. Heulandit) nur eine Vermutung.

Ein ähnliches Problem trifft auf die probenspezifische Anreicherung von Na bei NaCl+FeCl₃ 150 °C 52 Tage zu. Auch hier ist keine gesicherte Zuordnung zu Natrolith oder Analcim zulässig.

Auch das Element Schwefel zeigt in mehreren Proben eine deutliche Anreicherung, wie sie aus dem ursprünglichen MX-80 Bentonit nicht bekannt ist. Es handelt sich einmal um Anreicherungen von Schwefel, wo keine begleitende Kationen oder Anionen in den Spektren zu beobachten sind (z. B. NaCl+Zement 53 Tage bei 90 °C und 150 °C sowie IP21+Zement 53 Tage bei 150 °C). In IP21+Zement 53 Tage bei 90 °C jedoch sind in den Spektren auch noch deutliche Mengen an Al, Si und teilweise auch Ca in einer fast festen Relation zueinander enthalten, die eine mineralische Fixierung des hier analysierten Schwefels indiziert. Eine genaue Zuordnung war bislang jedoch nicht möglich. Ergänzend sei auch auf die Probe NaCl+FeCl₃ 122 Tage 90 °C hingewiesen. Hier tritt Schwefel auch in jarositischer Zusammensetzung bzgl. der Elemente K-Fe-S auf.

Fe-Verbindungen, wie sie in den NaCl- und IP21-Lösungssystemen infolge der FeCl₃-Zusätze zu erwarten waren, treten in diesen beiden Gruppen in differenzierter Form auf. Es sind einmal Fe-Oxide bzw. -oxyhydroxide anzutreffen. Diese Ansprache resultiert aus dem mittleren Fe : O-Verhältnis der Analysen. Eine exakte mineralische Zuordnung ist mittels der Elementverteilung allein nicht möglich. Derartige Fe-Verbindungen scheinen insbesondere bei Temperaturen ab 90 °C verstärkt aufzutreten. Das Auftreten von Goethit kann weitgehend negiert werden. Goethit ist mit seiner radialstrahligen Ausbildung bereits morphologisch sehr markant und so nicht angetroffen worden.

Fe wird auch in den Gitterstrukturen von dioktaedrischen Tonmineralen eingebaut. Zeugnisse dafür sind der Nachweis von Fe-Beidellit und Nontronit. Auch in den detektierten Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen sind teilweise Fe-Werte $\gg 0.2$ in den Oktaederschichten zu kalkulieren. Jedoch sind für die Oktaederschicht von Montmorillonit in allen entsprechenden TEM-EDX-Analysen lediglich Fe-Werte < 0.3 zu konstatieren. Die vereinzelt detektierten Übergangsstrukturen von Smektit zu dioktaedrischem Vermikulit (IP21+FeCl₃ 53 Tage 25 °C und 150 °C) sind zumeist Fe-reich, wobei eine Häufung von Fe in der Oktaederschichtzusammensetzung bei einem Wert von ~ 0.8 zu beobachten ist. Dieser verstärkte Einbau von Fe ist nur in den Probenserien mit FeCl₃-Additiv zu verfolgen. Vereinzelt gelang auch der Nachweis von Nontronit. Als Fazit bleibt, dass alle per TEM-EDX nachgewiesenen Strukturen mit einem erhöhten Fe-Anteil, Eisen dominierend in dreiwertiger Form enthalten.

In den Reaktionsprodukten wurden auch weitere dioktaedrische Tonminerale identifiziert, die zuvor aus dem MX-80 Bentonit nicht bekannt waren. Auf die Fe-angereicherten Phasen wurde soeben eingegangen. Darüber hinaus ist das Auftreten von Beidellit (NaCl 25 °C 307 Tage) und Übergangsstrukturen von Smektit und dioktaedrischem Vermikulit (NaCl bzw. IP21 25 °C 580 Tage) zu bemerken. Die Zuordnung der EDX-Analysen der einzelnen Partikeln zu Beidellit bzw. zu den Smektit/Vermikulit-Übergangsstrukturen ist eine Konsequenz aus der Ansprache der Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen nach /SRO 92/. Beispielsweise kann eine errechnete Mineralformel mit einem Si-Anteil in der Tetraederschicht von 3.5 (damit Al^{IV}_{0.5}) zunächst allen drei Strukturen zugewiesen werden – Beidellit, Illit-Montmorillonit-Wechselagerung mit einem Illit-Schichtanteil von 60 – 70 % oder eben einer Übergangsstruktur von Smektit/Vermikulit. Für den Fall einer Illit-Montmorillonit-Wechselagerung müsste nach /SRO 92/ eine Zwischenschichtladung von ca. 0.7 vorliegen (Illit-Zwischenschicht-

ladung von $0.89 * 0.65$ addiert mit Montmorillonit-Zwischenschichtladung $0.4 * 0.35$). Sollte eine Illit-Montmorillonit-Wechselagerung vorliegen, dann muss für die Zwischenschicht in der Mineralformel aufgrund des zu erwartenden Illit-Schichtanteils von 60 – 70 % für K und Na mindestens eine Summe von 0.55 ausgewiesen werden können. Nun hat selbst ‚high charge‘ Beidellit geringere Zwischenschichtladungen als die für Wechselagerungsstrukturen erforderlichen 0.7. Kann bei einer Zwischenschichtladung ≥ 0.7 die erforderliche Summe an K+Na von mindestens 0.55 nicht ausgewiesen werden, muss dann die erwähnte Übergangsstruktur Smektit/dioktaedrischer Vermikulit vorliegen.

Ausschließlich in Probenserien von IP21+Zement wurden elektronenmikroskopisch auch trioktaedrische Phasen erfasst. Es handelt sich vereinzelt um das 1 : 1 Schichtsilikat Berthierin und um das 2 : 1 Schichtsilikat-Mineral Saponit (bei 90 °C und 150 °C). Beiden Mineralen ist ein hoher Mg-Anteil in oktaedrischer Besetzung eigen. Bei geringer Temperatur (25 °C) wurde statt dessen trioktaedrischer Vermikulit identifiziert. Eine typische Saponit-Ausbildung (Aggregat) ist in Abb. 7.21 dokumentiert.

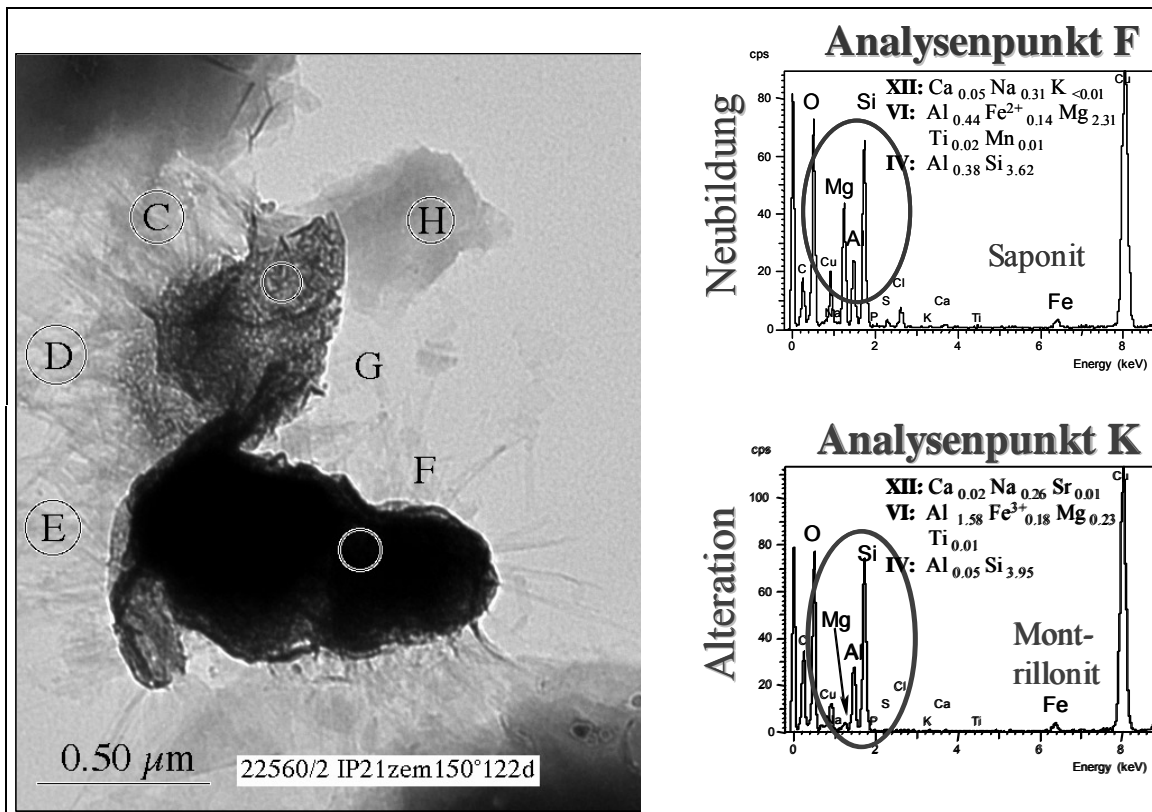


Abb. 7.21 TEM-Abbildung und TEM-EDX-Punktanalysen von Tonmineralneubildungen/-alterationen am Beispiel der Probe IP21+Zement 150° 122 Tage: Neubildungen: C, D, E = Übergangsstruktur von dioktaedrischem Smektit mit dioktaedrischem Vermikulit, F, G = Saponit
 Alterationen: H = Wechsellagerung von Illit und Montmorillonit (10 % Illit-Schichtanteil) I, K = Montmorillonit (dunkles Feld)

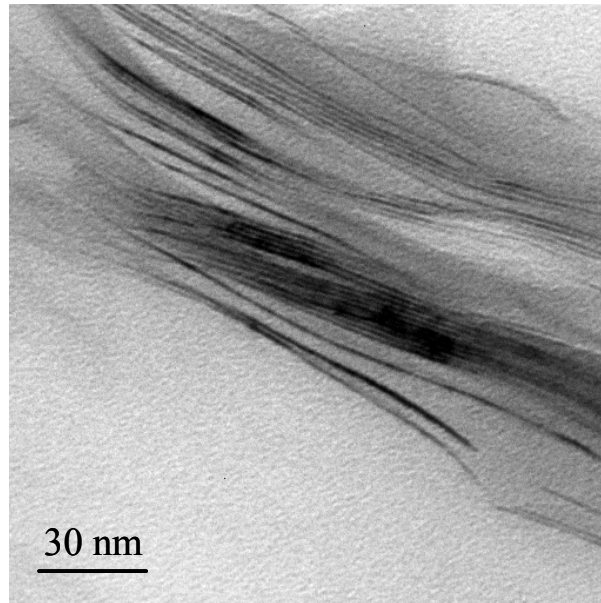


Abb. 7.22 HR-TEM-Aufnahme (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) der Probe NaCl 25 °C 53 Tage (BS01H02SX); Vergrößerung: 100.000x

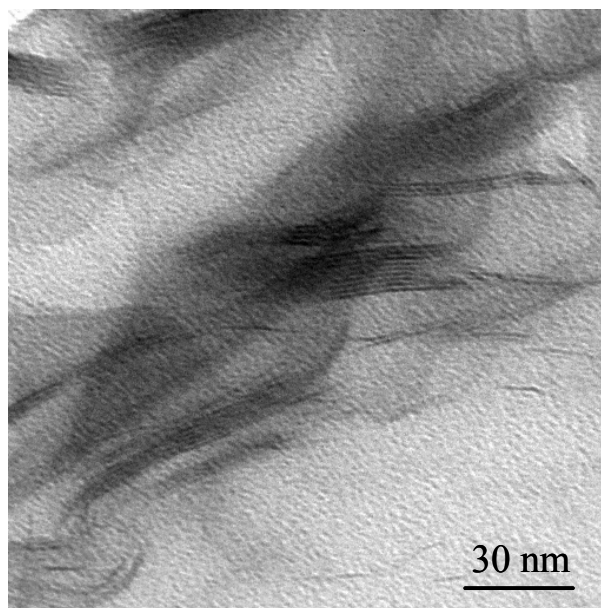


Abb. 7.23 HR-TEM-Aufnahme (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) der Probe NaCl 90 °C 53 Tage (BS03H06SX); Vergrößerung: 100.000x

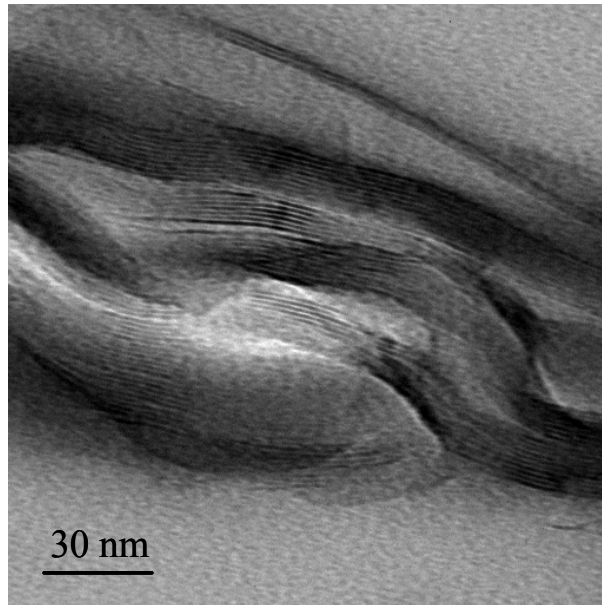


Abb. 7.24 HR-TEM-Aufnahme (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) der Probe NaCl 150 °C 53 Tage (BS05H02SX); Vergrößerung: 100.000x

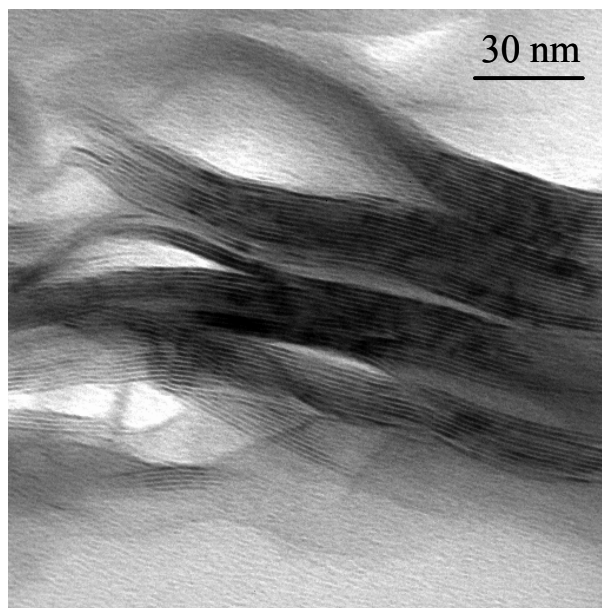


Abb. 7.25 HR-TEM-Aufnahme (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) der Probe NaCl+Zement 25 °C 53 Tage (BS13H05SX); Vergrößerung: 100.000x



Abb. 7.26 HR-TEM-Aufnahme (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) der Probe NaCl+Zement 25 °C 53 Tage mit Beispiel der Auswertung zur Partikelhöhen (BS13H05SX); Vergrößerung: 100.000x

HOCHAUFLÖSENDE TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (HR-TEM)

An ausgewählten Proben wurden nach Einbettung in Spurr-Harz Ultra-Mikrotomschnitte angefertigt, um einen direkten Eindruck von den Partikelhöhen zu bekommen. Die Abb. 7.22 bis Abb. 7.25 entsprechen Montmorillonit-Querschnitten der Matrix, z. B. aus der Abb. 7.5.

Im Wesentlichen wird bei der Serie NaCl 53 Tage offensichtlich, dass es mit zunehmender Temperatur zur Veränderung der Verteilung der Partikelhöhen kommt (Abb. 7.22 - Abb. 7.24). Eine starke Vergrößerung der Aggregatdicken bei Zementzusatz verdeutlicht Abb. 7.25. Die Schichtverbände scheinen im Zement nicht nur ‚dicker‘ zu sein, sondern weisen auch eine größere Länge auf. Randlich spalten sich dann diese Aggregate wieder auf (Abb. 7.28).

Dabei sind in allen Abbildungen die Abstände von Schicht zu Schicht innerhalb eines Schichtverbandes („stack“) gleichermaßen mit 1.3 nm ausgebildet. Dies ist ein typischer Wert, den das Spurr-Harz in den Zwischenschichten von Montmorillonit verursacht.

Anhand solcher Aufnahmen (Abb. 7.22 - Abb. 7.25) kann durch Auszählen direkt die Häufigkeitsverteilung der Schicht-Anzahl je Schichtverband ermittelt werden (Abb. 7.26). Die Verteilungskurven zu vier ausgewählten Proben sind in Abb. 7.27 und Abb. 7.28 ersichtlich. Diesen Verteilungskurven liegen die Auszählung von jeweils 75 - 100 Schichtverbänden zugrunde. An den angeführten Beispielen wird offensichtlich, dass dort kein einheitliches Maximum ausgeprägt ist. Dabei wären folgende Relationen festzuhalten:

NaCl 53 Tage 25 °C	Maxima 1:	1 – 2 Schichten je Schichtverband
	Maxima 2:	5 Schichten je Schichtverband
	Maxima 3:	8 Schichten je Schichtverband
NaCl 53 Tage 90 °C	Maxima 1:	3 – 5 Schichten je Schichtverband
NaCl 53 Tage 150 °C	Bande:	1 – 11 Schichten je Schichtverband
NaC I+ Zement 25 °C	Maxima 1:	4 Schichten je Schichtverband
	Bande:	7 – 14 Schichten je Schichtverband

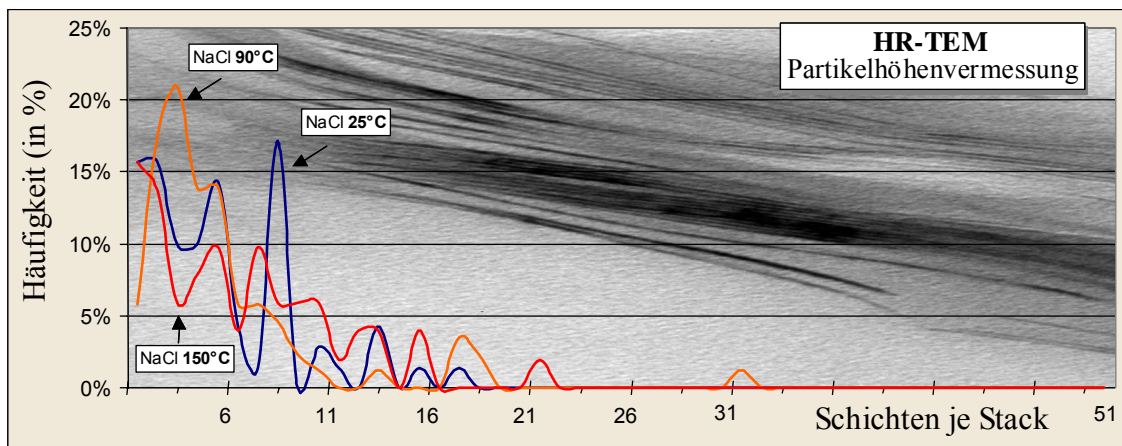


Abb. 7.27 HR-TEM (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) der Probenserie NaCl 53 Tage 25 °C, 90 °C und 150 °C: Häufigkeitsverteilung der Schicht-Anzahl je Schichtverband (,stack')

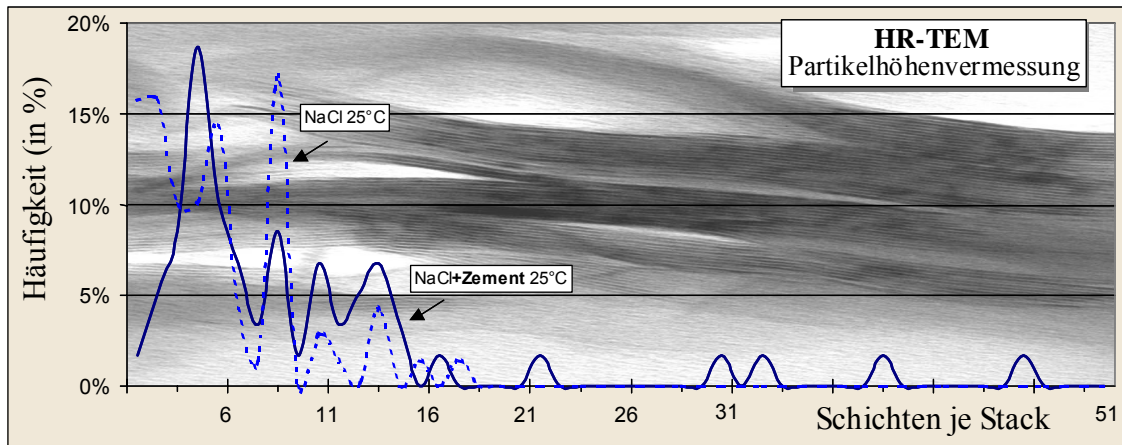


Abb. 7.28 HR-TEM (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) - Häufigkeitsverteilung der Schicht-Anzahl je Schichtverband („stack“): Vergleich der Probe NaCl 53 Tage 25 °C mit NaCl+Zement 52 Tage 25 °C

7.2.3 Oberflächenbestimmungen

Zur Unterstützung der Bewertung von Kristall-Wachstumsparametern wurden an ausgewählten Proben auch BET-Messungen nach Brunauer-Emmet-Teller durchgeführt (Tab. 7.24). Die ermittelten Werte variieren im Vergleich zur Situation in der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ des MX-80 Bentonits von der Hälfte des ursprünglichen Wertes bis zu einer Vervielfachung ($22 - 82\text{m}^2/\text{g}$).

Die Kationenbelegung ist maßgeblich für die Partikelhöhe verantwortlich. Somit ist generell davon auszugehen, dass die BET-Oberfläche eine starke Abhängigkeit von der Kationenbelegung des analysierten Montmorillonits zeigen muss. Die röntgendiffraktometrischen (001)-Interferenzen von Montmorillonit im lufttrockenen Zustand könnten eine vergleichbare Datenbasis zur Kationen-bedingten Partikelhöhe darstellen. Somit vermag ein Vergleich von BET-Werten und Position der lufttrockenen (001)-Montmorillonit-Interferenzen Indikationen liefern, inwieweit die gemessenen BET-Werte nahezu ausschließlich von der unterschiedlichen Kationen-Belegung der Zwischenschichten abhängig sein könnte.

Grad des Zusammenhangs zwischen BET-Wert und Position der lufttrockenen (001)-Montmorillonit-Interferenz

NaCl 25 °C	Bestimmtheitsmaß = -0.5959
NaCl+Zement 25 °C	Bestimmtheitsmaß = -0.3892
IP21 150 °C	Bestimmtheitsmaß = 0.4577
IP21+FeCl ₃ 150 °C	Bestimmtheitsmaß = -0.4900

Aufgrund der nur sehr schwachen funktionalen Zusammenhänge zwischen den beiden betrachteten Größen, ist davon auszugehen, dass noch weitere Parameter die BET-Oberfläche beeinflussen.

Tab. 7.24 BET-Messungen an den Probenserien NaCl 25 °C, NaCl+Zement 25 °C, IP21 150 °C sowie am MX-80 Bentonit und MX-80 < 2 µm (BET nach Brunauer-Emmet-Teller)

NaCl-Lösung, 25 °C					IP21-Lösung, 150 °C				
	Probe	Labor-Nr.	d	m ² /g		Probe	Labor-Nr.	d	m ² /g
ohne Zusatz	GRS181	24412/2	2	45,16	ohne Zusatz	GRS023	22523/2	50	82,40
	GRS193	24418/2	10	52,51		GRS059	22524/2	122	43,36
	GRS001	22457/2	50	62,80		GRS095	22525/2	214	31,89
	GRS037	22458/2	122	50,30		GRS131	22526/2	307	40,11
	GRS073	22459/2	214	41,44		GRS167	22527/2	402	43,02
	GRS109	22460/2	307	51,65					
	GRS145	22461/2	402	54,50					
Zement	GRS185	24414/2	2	35,68	FeCl ₃	GRS29	22541/2	50	53,11
	GRS197	24420/2	10	30,69		GRS65	22542/2	122	31,12
	GRS013	22493/2	50	55,33		GRS101	22543/2	214	22,21
	GRS049	22494/2	122	28,47		GRS137	22544/2	307	40,56
	GRS085	22495/2	214	21,65		GRS173	22545/2	402	39,95
	GRS121	22496/2	307	36,29	MX-80				35,90
	GRS157	22497/2	402	47,20	MX-80 < 2 µm				41,40

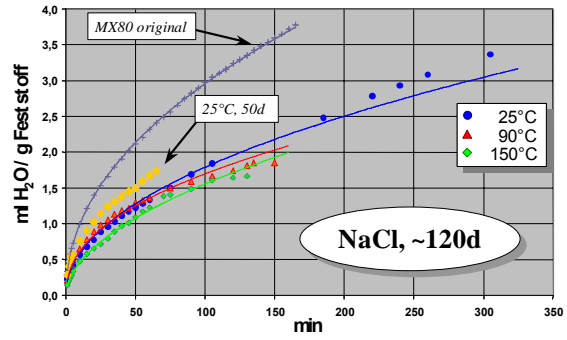
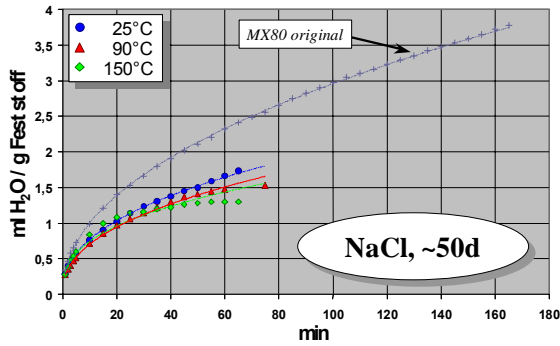
7.2.4 Wasseraufnahmefähigkeit

Um Indikationen zur Auswirkung einer möglichen Alteration des ursprünglichen MX-80 Bentonits auf technische Eigenschaften der Reaktionsprodukte erfassen zu können, wurde mittels einer ENSLIN-ähnlichen Apparatur das Wasseraufnahmevermögen der Reaktionsprodukte gemessen. Dabei wurden insbesondere zwei Merkmale der ermittelten Graphen zur Bewertung des Wasseraufnahmevermögens herangezogen: (i) der Endwert an aufgenommenem Wasser je 1 g Einwaage (Graph nähert sich asymptotisch diesem Endwert), (ii) der Anstieg des Graphens am Anfang des Messverlaufes (Unterscheidung zwischen allmählichen Anstieg bzw. schnellen Anstieg mit scharfer Zäsur als Übergang zur asymptotischen Annäherung an den Endwert).

Bei der Darstellung der Situation bei den NaCl-Serien nach 53 und 122 Tagen Kontaktzeit mit dem jeweiligen Lösungssystem ist generell eine signifikante Reduzierung der Wasseraufnahmefähigkeit bei den Reaktionsprodukten im Vergleich zum ursprünglichen MX-80 Bentonit zu beobachten (Abb. 7.29). Sehr markant ist auch der unterschiedliche prinzipielle Verlauf der Wasseraufnahmekurven zwischen NaCl-, NaCl+FeCl₃-Systemen und der NaCl+Zement-Reihe. Bei der letzteren ist anfangs ein schneller Anstieg des Graphen zu beobachten, der nach einer scharfen Zäsur zu einem nahezu horizontalen Verlauf übergeht (Abb. 7.29e, f). Bei allen sechs Darstellungen kann keine feste Reihenfolge der Graphen in Abhängigkeit der Temperatur erkannt werden.

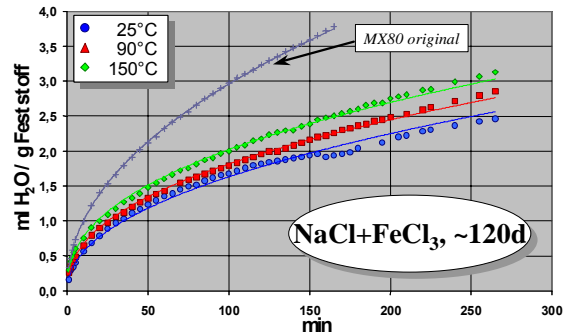
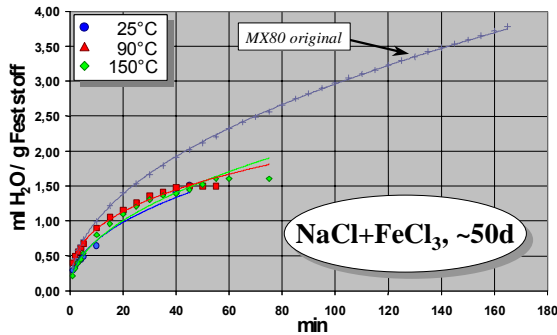
Ähnliche Aussagen wie zu den NaCl-Systemen können auch zu den IP21-Experimenten getroffen werden. Auch hier ist der prinzipielle Unterschied insbesondere im anfänglichen Verlauf der Graphen zwischen IP21-, IP21+FeCl₃-Lösungssystem und der IP21+Zement-Reihe (Abb. 7.33e, f) offensichtlich (Ausnahme: IP21+Zement 53 Tage 150 °C, Abb. 7.30e).

Auch hier kann eine feste Folge der Graphen in Abhängigkeit von der Temperatur nicht beobachtet werden. Jedoch existieren mehrere Abweichungen gegenüber den NaCl-Serien: einzelne Graphen der IP21-Systeme zeigen sogar eine höhere Wasseraufnahmefähigkeit als der ursprüngliche MX-80 Bentonit.



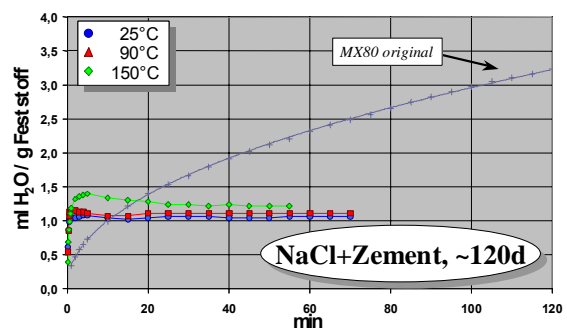
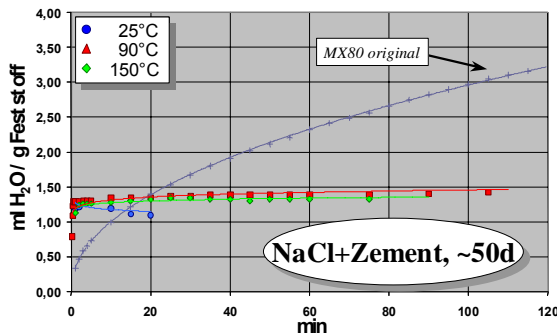
a) Wasseraufnahmefähigkeit der Probenreihe **NaCl** nach **53 Tagen** 25 °, 90 °C und 150 °C

b) Wasseraufnahmefähigkeit der Probenreihe **NaCl** nach **122 Tagen** 25 °, 90 °C und 150 °C



c) Wasseraufnahmefähigkeit der Probenreihe **NaCl+FeCl₃** nach **52 Tagen** 25 °, 90 °C und 150 °C

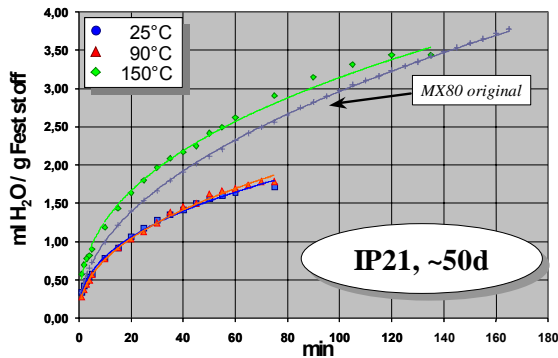
d) Wasseraufnahmefähigkeit der Probenreihe **NaCl+FeCl₃** nach **122 Tagen** 25 °, 90 °C und 150 °C



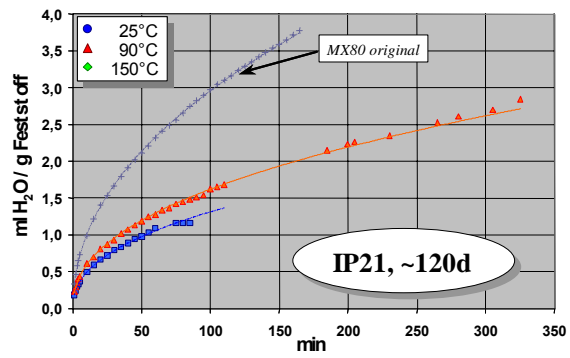
e) Wasseraufnahmefähigkeit der Probenreihe **NaCl+Zement** nach **52 Tagen** 25 °, 90 °C und 150 °C

f) Wasseraufnahmefähigkeit der Probenreihe **NaCl+Zement** nach **122 Tagen** 25 °, 90 °C und 150 °C

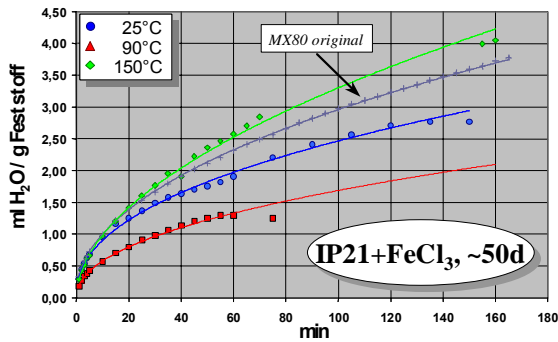
Abb. 7.29 Wasseraufnahmefähigkeit ausgewählter Reaktionsprodukte aus den Probenreihen NaCl sowie Additiva (ENSLIN-Prinzip, Schüttkegel, normiert auf 1 g Einwaage Feststoff)



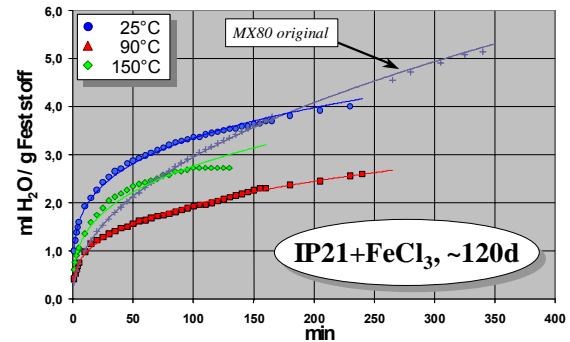
a) Wasseraufnahmefähigkeit der Probenreihe IP21 nach 53 Tagen 25 °, 90 °C und 150 °C



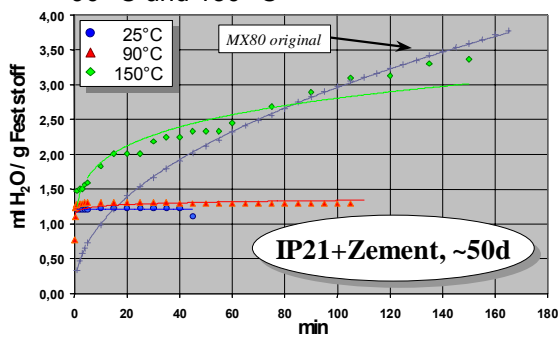
b) Wasseraufnahmefähigkeit der Probenreihe IP21 nach 122 Tagen 25 ° und 90 °C



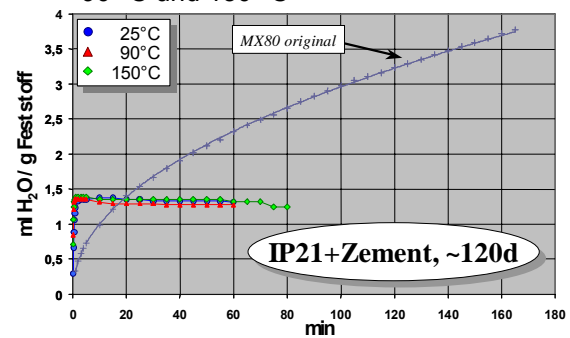
c) Wasseraufnahmefähigkeit der Probenreihe IP21+FeCl₃ nach 52 Tagen 25 °, 90 °C und 150 °C



d) Wasseraufnahmefähigkeit der Probenreihe IP21+FeCl₃ nach 122 Tagen 25 °, 90 °C und 150 °C



e) Wasseraufnahmefähigkeit der Probenreihe IP21+Zement nach 52 Tagen 25 °, 90 °C und 150 °C



f) Wasseraufnahmefähigkeit der Probenreihe IP21+Zement nach 122 Tagen 25 °, 90 °C und 150 °C

Abb. 7.30 Wasseraufnahmefähigkeit ausgewählter Reaktionsprodukte aus den Probenreihen IP21 sowie Additiva (ENSLIN-Prinzip, Schüttkegel, normiert auf 1 g Einwaage Feststoff)

Dies beginnt schon nach einer Kontaktzeit bei 53 Tagen durchgängig bei den 150 °C-Experimenten. Dieses Verhalten ist jeweils reproduzierbar. Das abweichende Verhalten der 150 °C-Experimente ist nach 122 Tagen Kontaktzeit wieder weitgehend beendet. Dafür kann dies wiederum nun bei geringen Temperaturen, wie z. B. bei 25 °C, verfolgt werden (Abb. 7.30d). Somit sind diese Erscheinungen, eine höhere Wasseraufnahmekapazität als der ursprüngliche MX-80 Bentonit aufzuweisen, lediglich als temporäre Prozesse einzustufen.

Bei der Betrachtung einer Kontaktzeit-orientierten Darstellung der Wasseraufnahmekapazität der Reaktionsprodukte (Abb. 7.31 - Abb. 7.34) lässt sich eine generalisierte Visualisierung des Verhaltens der Proben erstellen (Abb. 7.35). Bei der Zeitreihe des NaCl-Systems bei 25 °C kann nahezu eine kontaktzeit-abhängige Reduzierung der Wasseraufnahmekapazität verfolgt werden (Abb. 7.31). Demgegenüber sind in der Serie NaCl+Zement 25 °C keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Bereits in weniger als 5 Sekunden haben die Proben zwischen 53 und 402 Tagen den jeweiligen niedrigen Endwert zwischen 1.2 – 1.4 ml H₂O/ g Feststoff erreicht (Abb. 7.32).

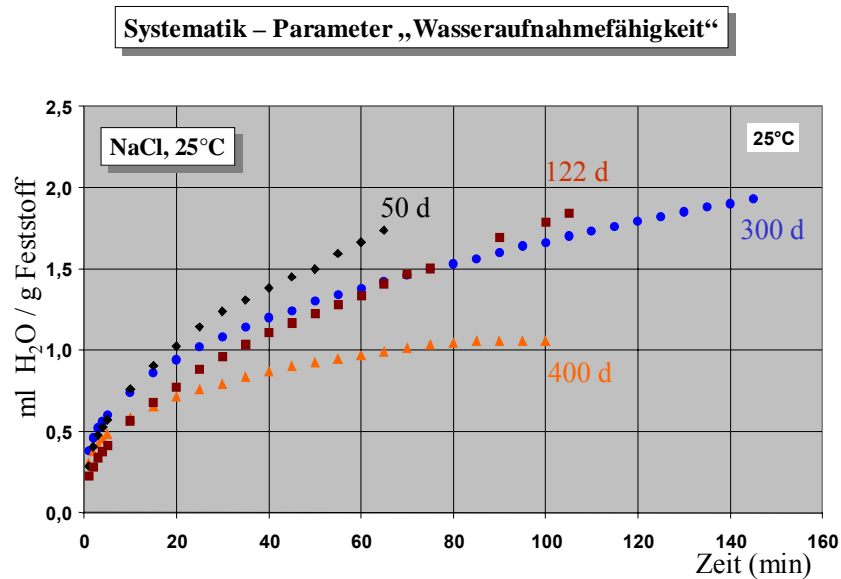


Abb. 7.31 Zeitreihendarstellung der Wasseraufnahmefähigkeit der Reaktionsprodukte des NaCl-Lösungssystems bei 25 °C

Systematik – Parameter „Wasseraufnahmefähigkeit“

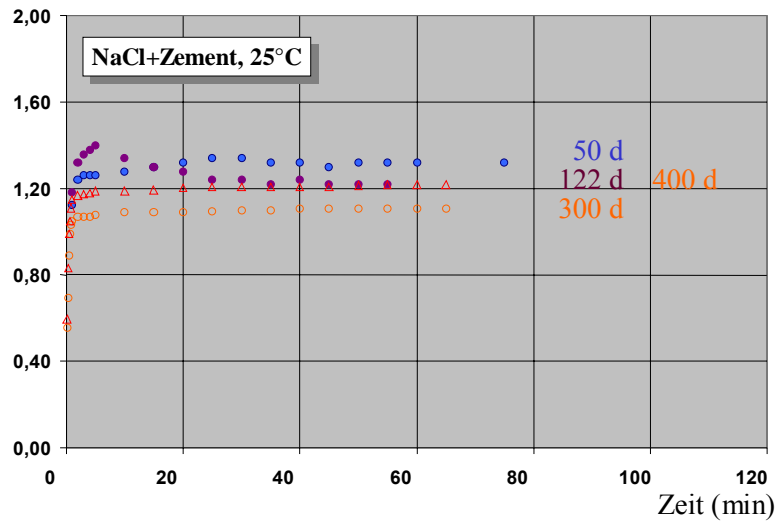


Abb. 7.32 Zeitreihendarstellung der Wasseraufnahmefähigkeit der Reaktionsprodukte des NaCl+Zement-Lösungssystems bei 25 °C

Die Form des Graphenverlaufs ist typisch für Materialien mit sehr geringer Sorptionsfähigkeit, wie im Extremfall z. B. für quarzreiche Gemische. Die bereits erwähnte Auffälligkeit der 150 °C Proben des IP21-Lösungssystems nach 52 Tagen (Wasseraufnahmefähigkeit übersteigt die des ursprünglichen MX-80 Bentonits) wird im Verlaufe einer längeren Kontaktzeit wieder aufgehoben (Abb. 7.33). Dieser Prozess deutete sich bereits in anderen IP21-Lösungssystemen an (Abb. 7.30c, d). Die 150 °C-Probenreihe des Systems IP21+Zement zeigt ebenfalls nach 52 Tagen zunächst eine höhere Wasseraufnahmefähigkeit an als der ursprüngliche MX-80 Bentonit (Abb. 7.34). Auch hier wird dies wieder mit zunehmender Kontaktzeit aufgehoben. Ähnlich wie im System NaCl+Zement 25 °C erreichen alle Proben ab 122 Tagen Reaktionszeit bereits in weniger als 5 Sekunden ihren Maximalwert der Wasseraufnahmefähigkeit von 1.3 - 1.4 ml H₂O/ g Feststoff. Dieser Endwert ist de facto identisch mit dem Endwert aus der Reihe NaCl+Zement 25 °C. Ferner sei darauf hingewiesen, dass der Graph der Wasseraufnahmefähigkeit von IP21 150 °C 402 Tage (Abb. 7.33) genau den gleichen Verlauf und Endwert aufweist, wie die typischen Kurven bei Proben mit Zementzusatz.

Damit lassen sich die bislang gemessenen Wasseraufnahmefähigkeiten von ihrer Entwicklung hier zu zwei Typen generalisieren. Typ I dokumentiert eine kontinuierliche Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit der Reaktionsprodukte mit Zunahme der jeweiligen Kontaktzeit (Abb. 7.35).

Das Lösungssystem NaCl 25 °C wäre hierfür ein typisches Beispiel. Verläuft die Reaktion hinreichend lange werden am Ende ähnliche Wasseraufnahmefähigkeiten analysiert wie bei den Proben mit Zement-Zusätzen (Abb. 7.35).

Beim Typ II ist auch eine Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit mit zunehmender Kontaktzeit zu konstatieren, jedoch treten zwischenzeitlich temporäre Erhöhungen der Wasseraufnahmefähigkeit auf, die ohne weiteres die Werte vom ursprünglichen MX-80 Bentonit übersteigen können (Abb. 7.36). Als typisches Beispiel für dieses Verhalten ist die Probenserie IP21 150 °C zu betrachten.

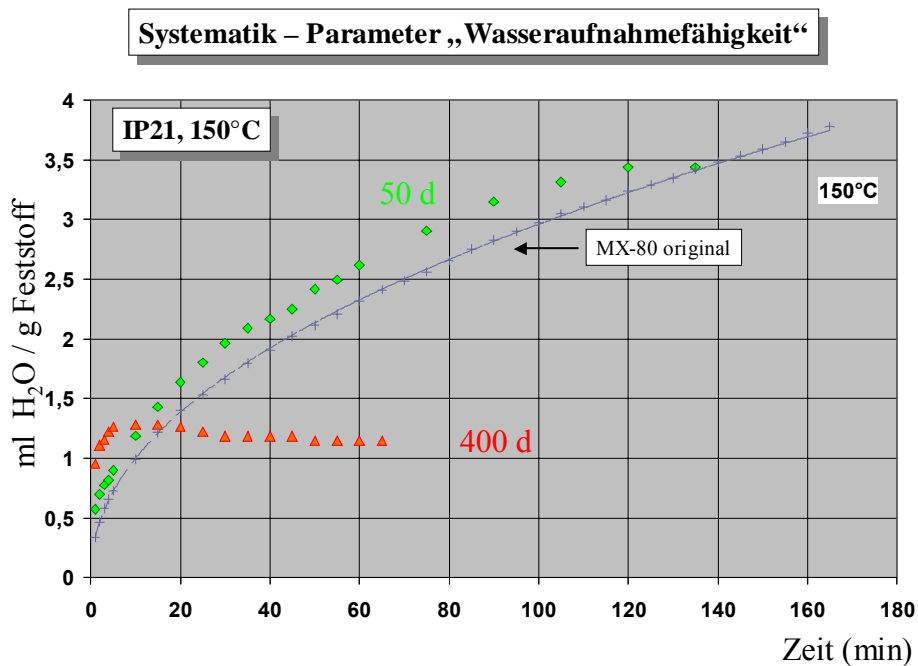


Abb. 7.33 Zeitreihendarstellung der Wasseraufnahmefähigkeit der Reaktionsprodukte des IP21-Lösungssystems bei 150 °C

Systematik – Parameter „Wasseraufnahmefähigkeit“

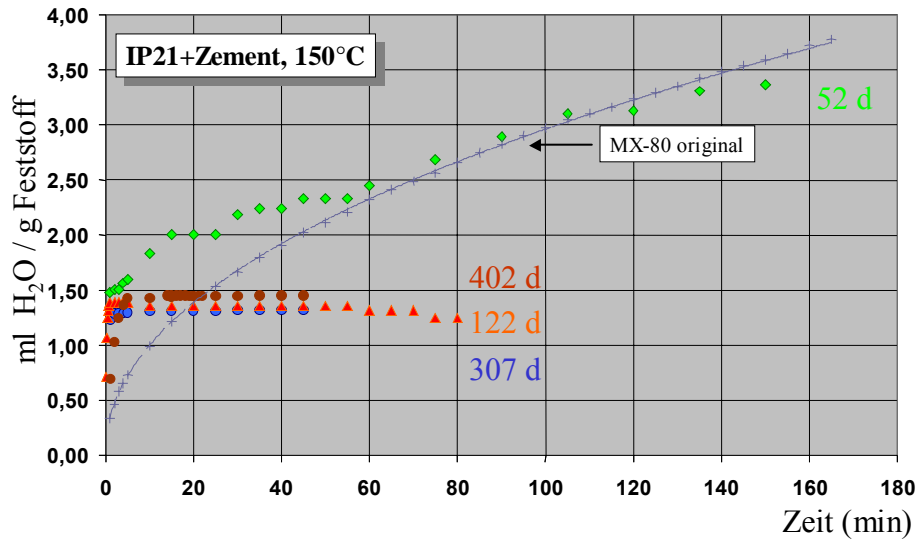


Abb. 7.34 Zeitreihendarstellung der Wasseraufnahmefähigkeit der Reaktionsprodukte des IP21+Zement-Lösungssystems bei 150 °C

Systematik – Parameter „Wasseraufnahmefähigkeit“

Generalisierung – kontinuierliche Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit mit zunehmender Kontaktzeit

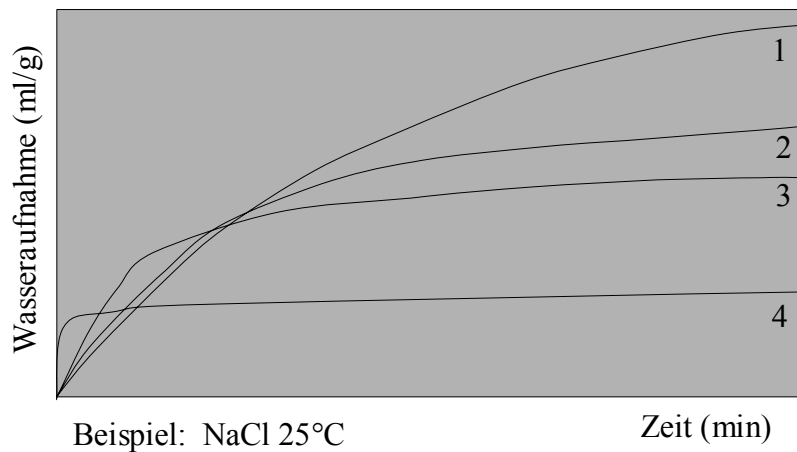


Abb. 7.35 Generalisierung der Entwicklung der Wasseraufnahmefähigkeit in Abhängigkeit mit der Dauer der Kontaktzeit - Typ I: kontinuierliche Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit mit zunehmender Kontaktzeit (von 1 - 4)

Systematik – Parameter „Wasseraufnahmefähigkeit“

Generalisierung – Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit mit zunehmender Kontaktzeit bei einer zwischenzeitlicher Erhöhung

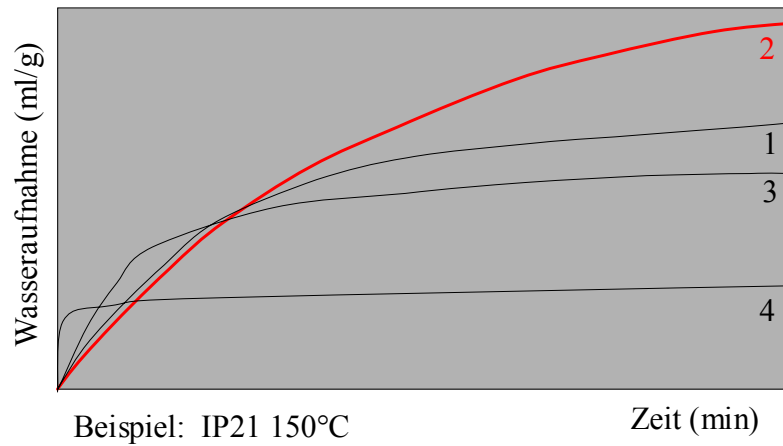


Abb. 7.36 Generalisierung der Entwicklung der Wasseraufnahmefähigkeit in Abhängigkeit mit der Dauer der Kontaktzeit - Typ II: Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit mit zunehmender Kontaktzeit mit zwischenzeitlicher Erhöhung (von 1 - 4)

7.2.5 Theoretische Betrachtung

Die folgende Analyse geht von der Annahme aus, dass die wasseradsorbierende Oberfläche des untersuchten Tons in zwei Kompartimente eingeteilt werden kann. Das erste Kompartiment wird als „schnell“ eingestuft. Für eine modellmäßige Betrachtung soll dies bedeuten, dass sich das Gleichgewicht für die Adsorption von Wasserdampf instantan einstellt. Das zweite Kompartiment wird als „langsam“ eingestuft. Dies bedeutet, dass sich das Gleichgewicht für dieses Kompartiment verzögert einstellt und der aktuellen Wasserdampfkonzentration in der umgebenden Atmosphäre gewissermaßen „hinterhinkt“. Als im Sinne dieser Modellvorstellung „schnell“ reagierende Flächen könnten die äußeren Basalflächen und randliche Abbruchkanten des Tonminerals verstanden werden, während die „langsam“ reagierenden Flächen mit den Zwischenschichten gleichgesetzt werden könnten, in die das Wasser aus der Gasphase nur langsam eingetragen würde.

Der Beginn des Versuches sei gegeben durch ein Volumen V mit einem Anfangswassergehalt zur Zeit $t_0 = 0$ von w_0 . In dieses Volumen werde ein Volumenstrom \dot{V} mit dem Wassergehalt w_{in} eingeleitet. Für den Grenzfall instantaner Durchmischung des einströmenden Gases mit dem vorhandenen wasserdampfenthaltenden und unter Vernachlässigung etwaiger Volumeneffekte gilt für den Wassergehalt der Gasphase im Reaktionsraum V :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\dot{V}}{V} (w_{in} - w) \quad [1]$$

Für diese DGL der allgemeinen Form

$$y' + ay = ab \quad [2]$$

finden wir als allgemeine Lösung

$$y(x) = b + C \exp(-ax) \quad [3]$$

Für den Wassergehalt im Reaktionsraum V ergibt sich als spezielle Lösung von Gleichung [3]

$$w(t) = w_{in} - (w_{in} - w_0) \exp\left(-\frac{\dot{V}}{V} t\right) \quad [4]$$

Wenn L der Anteil der „langsam“ sorbierenden Flächen des Tones ist, setzt sich der Gesamtwassergehalt des Tones anteilig aus den entsprechenden Wassergehalten der „schnell“ und „langsam“ reagierenden Flächen, \bar{w}_s und \bar{w}_L , zusammen. Die Änderung des Wassergehaltes \bar{w} des Tones ist dann gegeben mit

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} = (1 - L) \frac{\partial \bar{w}_s}{\partial t} + L \frac{\partial \bar{w}_L}{\partial t} \quad [5]$$

Da für den schnell reagierenden Anteil instantanes Gleichgewicht vorausgesetzt wird, können wir unter Anwendung der Kettenregel schreiben

$$\frac{\partial \bar{w}_s}{\partial t} = \frac{\partial \bar{w}_s}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial t} \quad [6]$$

Für den letzten Term auf der rechten Seite ist mit Gleichung [4] bereits ein Ausdruck gegeben. Für die Adsorptionsisotherme des Wassers nehmen wir vereinfachend eine durch den Ursprung gehende Geradengleichung an, so dass wir schreiben können

$$\frac{\partial \bar{w}_s}{\partial w} = k_s \quad [7]$$

Die Äquilibration des langsamen Anteils verlaufe proportional zur Differenz zwischen dem Gleichgewichtswert und dem aktuellen Wert für den Wassergehalt und einem Massentransferkoeffizienten α :

$$\frac{\partial \bar{w}_L}{\partial t} = \alpha (\bar{w}_{L,w} - \bar{w}_L) \quad [8]$$

Auch für die Adsorption am langsamen Anteil der Flächen nehmen wir eine durch den Ursprung verlaufende Gerade mit der Steigung k_L an:

$$\frac{\partial \bar{w}_L}{\partial t} = \alpha (k_L w(t) - \bar{w}_L) \quad [9]$$

Auch diese DGL lässt sich in die durch Gleichung [2] gegebene Form bringen, so dass wir als spezielle Lösung formulieren können:

$$\bar{w}_L(t) = k_L w - (k_L w - \bar{w}_{L,0}) \exp(-\alpha t) \quad [10]$$

mit $\bar{w}_{L,0}$ als Anfangswassergehalt des langsamen Kompartimentes.

Wertet man Gleichungen [4], [7] und [10] aus, so ergibt sich für ein hypothetisches Sorbens, dessen Sorptionskapazität zu 50 % auf langsam reagierenden Flächen beruht folgendes Bild.

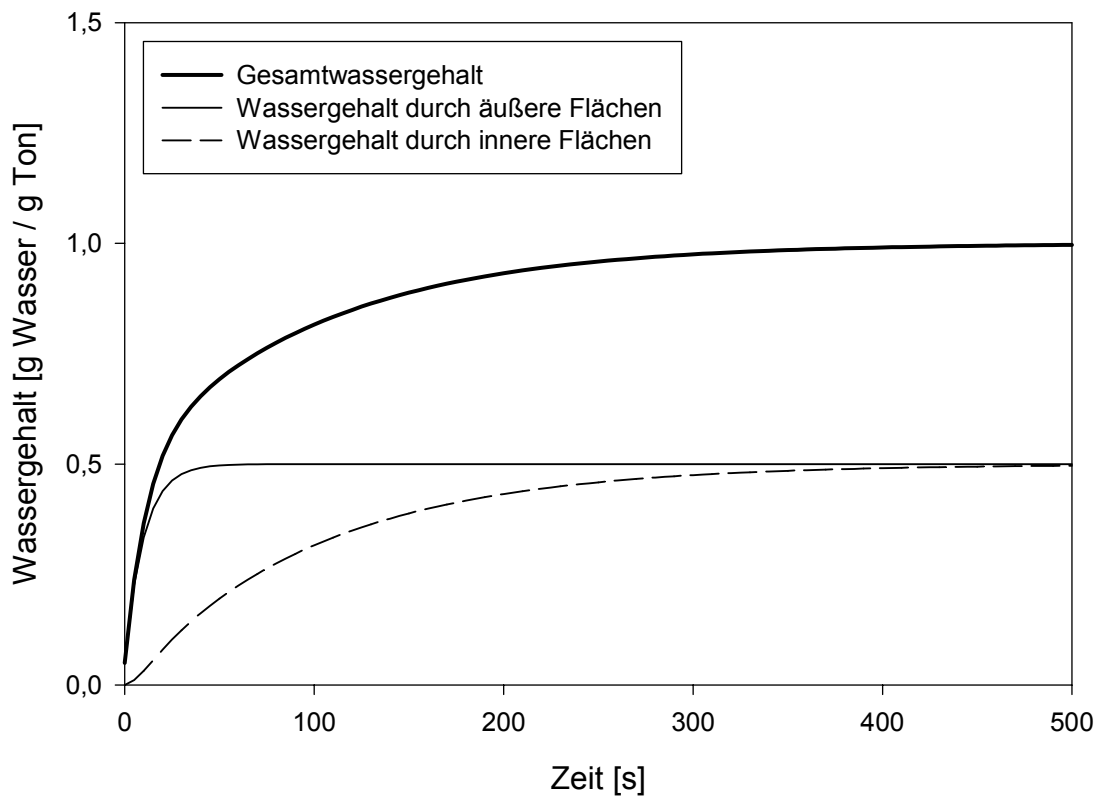


Abb. 7.37 Modellierung der Wasseraufnahme von Ton mit inneren Oberflächen

Der Gesamtwassergehalt steigt zunächst stark an. Diese Zunahme beruht hauptsächlich auf der Adsorption von Wasser auf äußeren Flächen. In einem zweiten Abschnitt verläuft die Wasseraufnahme langsamer. Die Wasseradsorption auf äußeren Flächen ist dort bereits abgeschlossen, und die Wasseraufnahme geschieht an „langsam“ reagierenden Flächen.

Das folgende Bild ergibt sich für eine Rechnung mit identischen Randbedingungen wie im zuvor gezeigten, mit der einzigen Ausnahme, dass nun das Sorbens keine inneren, das heißt: „langsam“ adsorbierenden Flächen mehr aufweist.

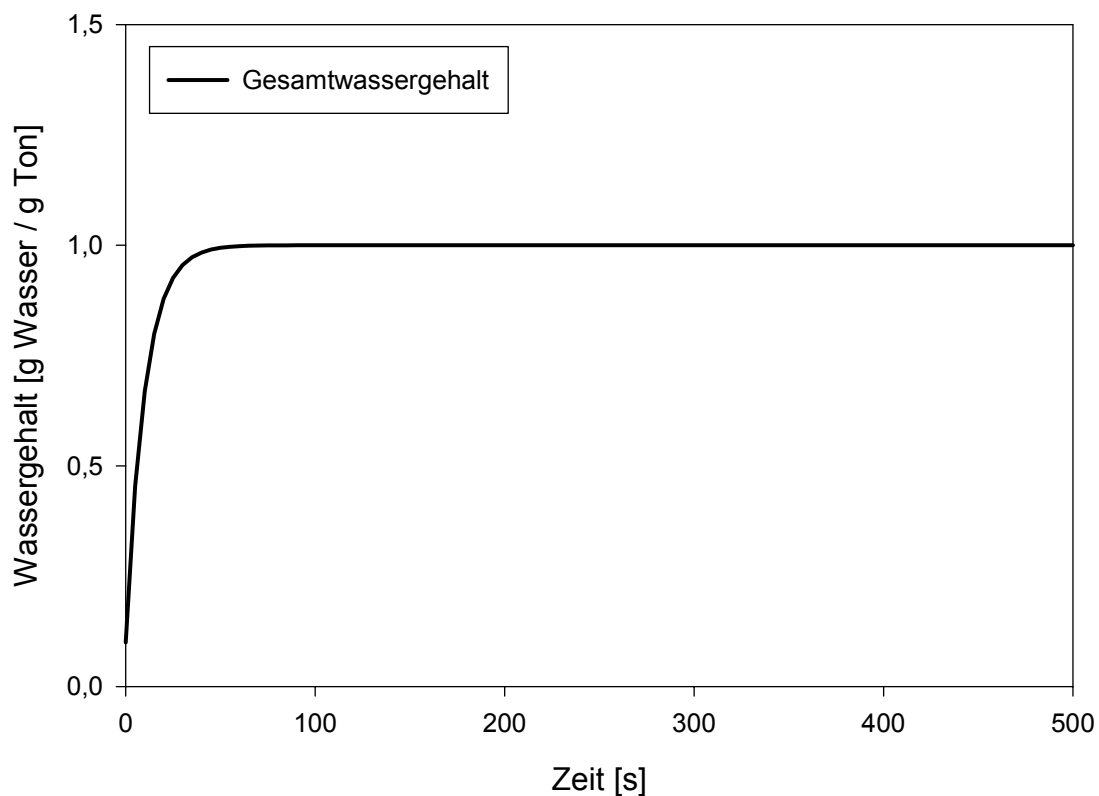


Abb. 7.38 Modellierung der Wasseraufnahme von Ton ohne innere Oberflächen

Wie man sieht, ist die Wasseraufnahme bereits nach kurzer Zeit abgeschlossen.

Die hier angestellten Modellrechnungen wurden für idealisierte, im Experiment nur schwierig realisierbare Randbedingungen durchgeführt. Sie müssen insbesondere nicht die in den realen Versuchen eingestellten, teilweise wahrscheinlich nicht mal bekannten Bedingungen wiedergeben. Diese Rechnungen belegen aber qualitativ, dass die meisten experimentell gefundenen Adsorptionskurven kompatibel sind mit der Annahme, dass die Wasseradsorption simultan auf äußeren und langsamer reagierenden, inneren Oberflächen geschieht. Die gefundenen Adsorptionskurven an einigen, mit Zement reagierten Proben (siehe beispielsweise Abb. 7.34) legen jedoch die Interpretation nahe, dass dort nur noch in sehr eingeschränktem Maße innere Oberflächen für die Adsorption zur Verfügung standen.

8 Diskussion

8.1 Montmorillonit in den Reaktionsprodukten

Aus der Betrachtung des Mineralbestandes der Reaktionsprodukte bzgl. Alteration und/oder Neubildungen lassen sich erste Schlussfolgerungen zu möglichen Reaktionsmechanismen ableiten. Montmorillonit ist unter Einbeziehung aller hier eingesetzten analytischen Methoden auch in den Reaktionsprodukten als Hauptphase zu bewerten. Röntgenographisch und elektronenmikroskopisch sind jedoch mehrere Merkmale von Alterationsprozessen gegenüber dem Montmorillonit des ursprünglichen MX-80 Bentonits auffällig (Tab. 8.1).

Kristallinität:

Unter Kristallinität wird hier der Grad an Fehlern im Gitterbau verstanden. Typische Fehlern für Schichtsilikate sind z. B. in /BRI 80/ beschrieben. Solche Fehlern wirken sich im Diffraktogramm u. a. durch Intensitätsreduzierung und Peakverbreiterung aus. Solch eine Reduzierung der Intensität des gesamten Diffraktogramms ist nur sehr vereinzelt anzutreffen (z. B. Tafel III: NaCl 150 °C 402 Tage). Dabei tritt diese Intensitätsreduzierung nicht auch gleichzeitig in den Texturaufnahmen auf. Somit kann insgesamt von einer geringen Fehlern ausgegangen werden. Auch die Ultra-Mikrotomschnitte (s. Abb. 7.22 bis Abb. 7.25) zeigen im Vergleich zu Abb. 8.1 keine markanten Anzeichen für Defektstrukturen in c^* .

Tab. 8.1 Übersicht zu möglichen Alterationen von Montmorillonit und Auflistung der entsprechenden Nachweisquellen

Veränderlicher Parameter	Röntgendiffraktometrie			Transmissionselektronen-mikroskopie				BET-Oberfläche
	Pulverpräparation	Texturpräparation	Alkyl ⁷ -ammonium	Morphologie	Elektronenbeugung	EDX	HR-TEM	
Kristallinität	X	X		X	X		X	
Partikelhöhe		X					X	X
Partikelgröße (ab-Ebene)				X			X	X
Quellfähigkeit		X				X		
Kationenbelegung der Zwischenschicht	X	X				X		
Zwischenschichtladung			X			X		
Chemismus der Oktaederschicht						X		

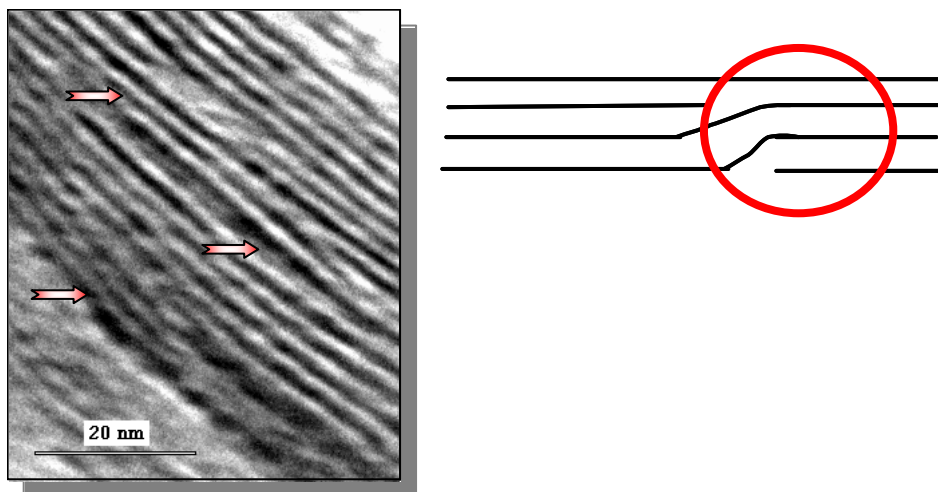


Abb. 8.1 Defektstrukturen in c*; rechts: Schematische Darstellung des Schichtenverlaufs; links: HR-TEM-Aufnahme von Montmorillonit aus Calcigel-Bentonit mit einer Häufung Defektstrukturen (Pfeile)

Die Abb. 8.1 demonstriert den geringen Fehlorderungsgrad der Reaktionsprodukte.

⁷ Messungen durch R. Dohrmann (BGR Hannover, 2002)

Partikelhöhe:

Auf die Peakform der Interferenzen im Diffraktogramm hat auch die mittlere Partikelhöhe einen signifikanten Einfluss. Ein Übergewicht sehr feiner Partikel verursacht im Röntgendiffraktogramm z. B. auch eine Peakverbreiterung. Insgesamt kann durch Fourieranalysen z. B. nach Bertaut-Warren-Averbach (BWA) auch die Verteilung der Partikelhöhen ermittelt werden. Aus der Form der Partikelhöhenverteilung kann wiederum auf die prinzipiellen Kristallwachstumsmechanismen geschlossen werden /EBE 98a/. Eine log-normale bzw. pseudo-log-normale Verteilung der Partikeldicken weist auf ein offenes System mit einem oberflächen-kontrollierten Wachstum („surface-controlled growth“) der Kristallite hin. Dabei findet keine Bildung aus Kondensationskernen („nucleation“) statt. Ein typisches Beispiel für eine log-normale bzw. pseudo-log-normale Partikelhöhenverteilung ist in Abb. 8.2 dargestellt. Ausgangspunkt dieser Verteilung ist das Ausgangsmaterial des MX-80 Bentonits. Diese log-normale Verteilungsart der Partikeldicken ist für die meisten Reaktionsprodukte zutreffend. Eine Auswahl von Mittelwerten für diese Partikeldicken ist in Tab. 8.2 zusammengestellt.

Diese Mittelwerte resultieren aus der Behandlung der Diffraktogramme, insbesondere aus der Bearbeitung des ethylenglykolierten (001)-Montmorillonitreflexes, mittels der Excel-Software MudMaster /EBE 96/. Die Kontrollmessungen ergeben dort prinzipiell vergleichbare Werte. Die gegenüber HR-TEM-Messungen in der Regel höheren mittleren Partikeldicken aus den BWA-Techniken resultieren aus der Problematik, dass das BWA-Verfahren Partikel, die nur aus einer Schicht bestehen, sogenannte ‚monolayer‘, nicht erfassen kann. In Abb. 8.2 sind die maximalen Häufigkeiten an Partikelhöhen mit 6 - 8 nm ausgewiesen.

Tab. 8.2 Übersicht mehrerer Methoden zur Partikelhöhenverteilung an ausgewählten Reaktionsprodukten

Proben	Röntgendiffraktometrie		HR-TEM
	MUDMASTER GREIFSWALD	MUDMASTER ⁸ BRATISLAVA	
NaCl 25 °C 53 Tage	98 Å	98 Å	92 Å
NaCl 90 °C 53 Tage	93 Å		83 Å
NaCl 150 °C 53 Tage	89 Å		106 Å
NaCl 25 °C 53 Tage	98 Å	98 Å	92 Å
NaCl 25 °C 122 Tage	91 Å	89 Å	
NaCl 25 °C 214 Tage	90 Å	93 Å	
NaCl+Zement 25 °C 53 Tage	100 Å	104 Å	
NaCl+Zement 25 °C 122 Tage	98 Å	106 Å	
NaCl+Zement 25 °C 214 Tage	100 Å	100 Å	
IP21 150 °C 53 Tage	88 Å	99 Å	
IP21 150 °C 122 Tage	84 Å	87 Å	
IP21 150 °C 214 Tage	94 Å	96 Å	
IP21+FeCl ₃ 150 °C 53 Tage	86 Å	91 Å	
IP21+FeCl ₃ 150 °C 122 Tage	88 Å	83 Å	
IP21+FeCl ₃ 150 °C 214 Tage	88 Å	89 Å	

⁸ Messungen und Auswertung dankenswerter Weise von V. Šucha (Comenius Universität, Bratislava) durchgeführt

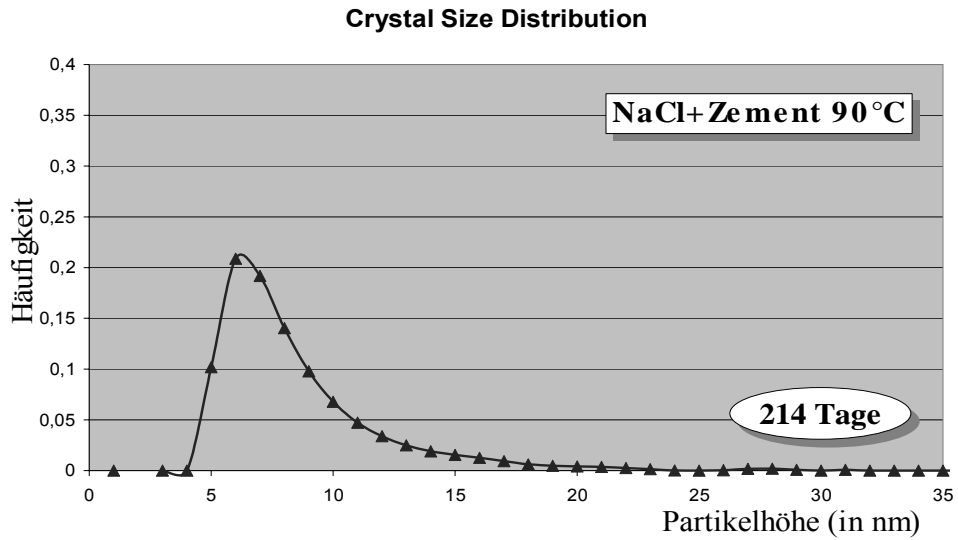


Abb. 8.2 Pseudo-log-normale Verteilung der Partikelhöhen der Reaktionsprodukte des Systems **NaCl-Lösung+Zement** bei 90 °C nach 214 Tagen Reaktionszeit

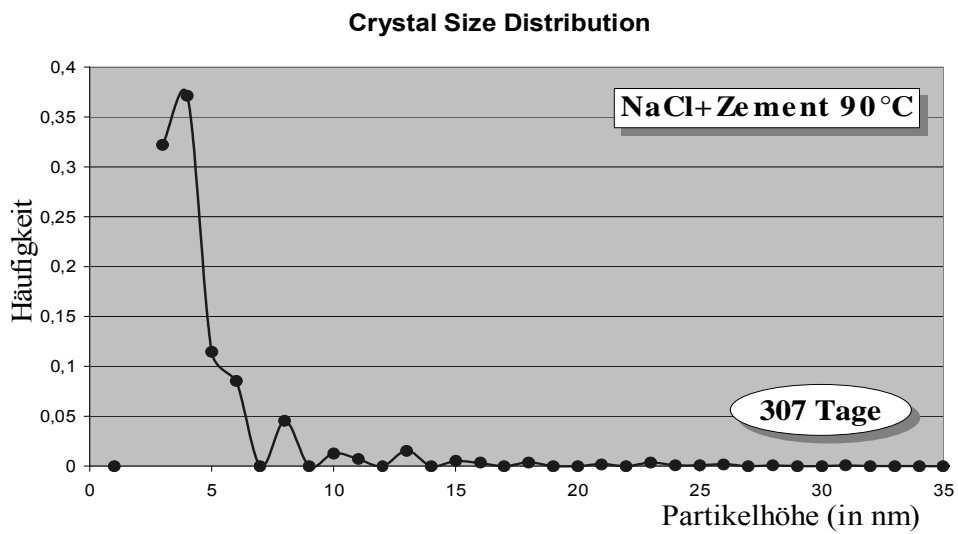


Abb. 8.3 Asymptotische Verteilung der Partikelhöhen der Reaktionspunkte des Systems **NaCl-Lösung+Zement** bei 90°C nach 307 Tagen Reaktionszeit

Die Daten zur Bestimmung der Partikelhöhen wurden aus röntgendiffraktometrischen Messung mittels MudMaster aus der 001 Montmorillonitinterferenz von ethylglykolierten Proben gewonnen.

Außer dem log-normalen Verteilungsschema der Partikelhöhen gibt es in den Reaktionsprodukten auch asymptotische Verteilungen (Abb. 8.3). Solche Verteilungsprinzipien treten insbesondere in den Serien mit Zement-Zusätzen auf (NaCl+Zement 90 °C 307 Tage; IP21+ Zement 90 °C 53 ... 402 Tage; IP21+Zement 150 °C 122, 214, 307 und 580 Tage). Bei solchen asymptotischen Verteilungstypen ist von einer konstanten Neubildung der Partikel aus Kondensationskernen („nucleation“) in zumeist übersättigten Lösungen auszugehen. Bei diesen Situationen liegt die mittlere Partikelhöhe bei 1.5 nm, d. h. es hat sich eine deutliche Partikelverfeinerung entwickelt. Somit tritt in Proben mit Zementzusätzen ab 90 °C innerhalb einer Zeitreihe z. T. ein mehrfacher Wechsel der Kristallwachstumsmechanismen auf.

Um weitgehend die Prozesse der Veränderung der Partikelhöhen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit zu visualisieren, wurde eine zeitabhängige Differenzverteilung der Partikelhöhen entwickelt (Abb. 8.4, Abb. 8.5). Auf der Grundfläche dieser Darstellung sind die Achsen der Partikelhöhe (in nm) und der Reaktionszeit (in Tagen) zugeordnet worden. Auf der z-Achse findet sich der eigentliche Parameter wieder – die Häufigkeits-Differenzwerte. Diese Häufigkeits-Differenzwerte je Bereich einer Partikeldicke resultieren aus der Subtraktion der Häufigkeitswerte von 0 – 580 Tagen innerhalb der gleichen Partikelhöhe mit dem Minimalwert innerhalb derselben Partikeldickenserie. Dabei entspricht eine „0 Tage“-Kontaktzeit den Daten der Ausgangsprobe MX-80. Auf diese Weise werden die tatsächlichen Unterschiede innerhalb der Kontaktzeit betont. Dabei geht jedoch die Information, welche Partikeldicke am stärksten zur Verteilung beiträgt verloren. Es werden eben nur die Änderungen in Abhängigkeit der Reaktionszeit ersichtlich.

Aus diesen Darstellungen (Abb. 8.4, Abb. 8.5) werden folgende generelle Bezüge offensichtlich:

- dominierend treten Veränderungen im Bereich von 5 – 7 nm auf - somit vorwiegend eine Kornverfeinerung,
- diese Veränderungen haben keinen eindeutigen Trend oder Orientierung, d. h. es tritt ein ständiges Wechselspiel von Kornverfeinerung und Kornvergrößerung auf,
- die Intensität der Veränderungen, insbesondere im Bereich der Partikelhöhen zwischen 5 – 7 nm, ist i. d. R. nicht mittelbar von der Temperatur abhängig (vgl. Abb. 8.4d-f sowie Abb. 8.4g-i) - mögliche Ausnahme: IP21 (Abb. 8.5a-c)

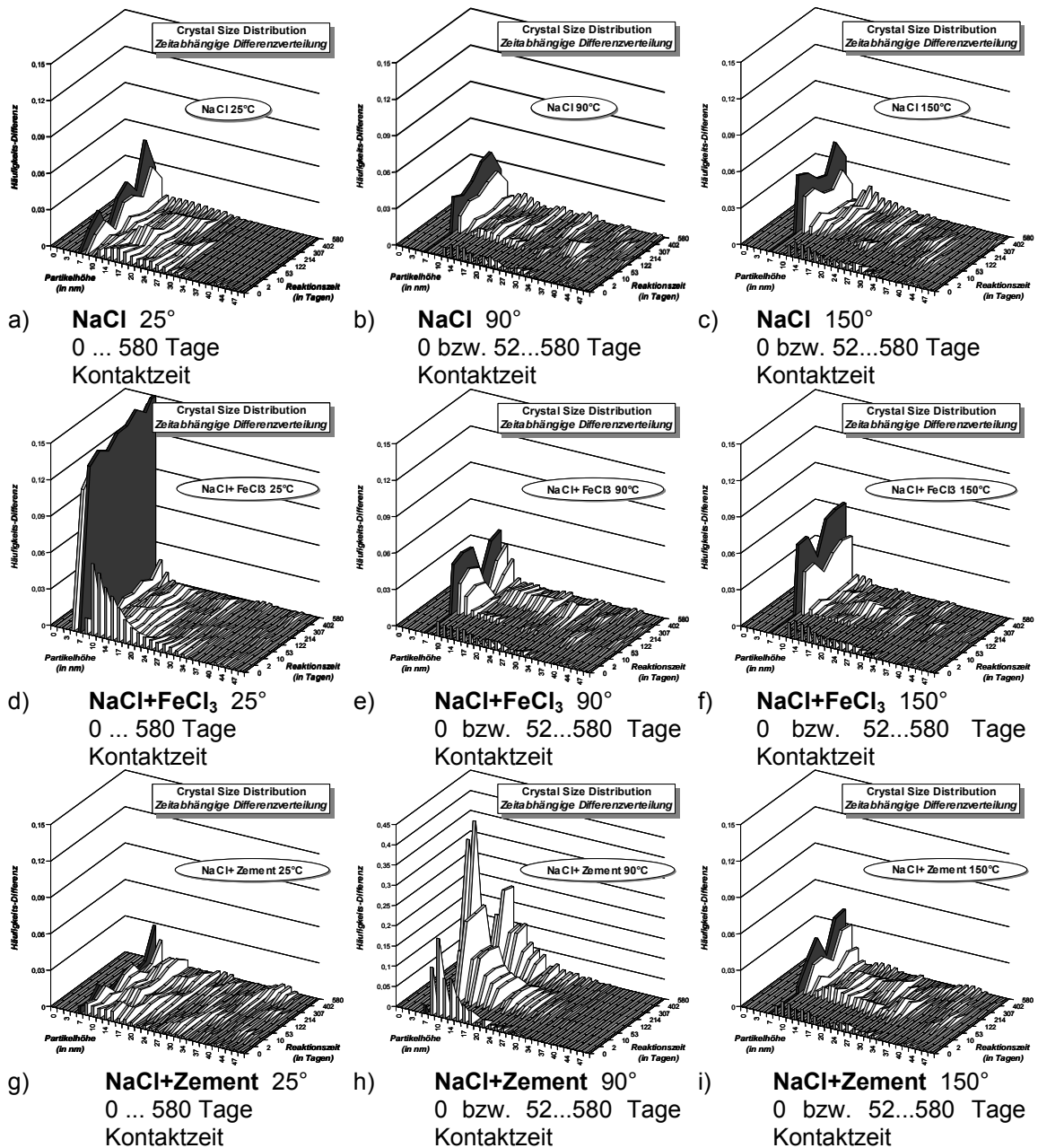


Abb. 8.4 Veränderungen der Partikelhöhenverteilung in den Reaktionsprodukten mit NaCl-Lösung in Abhängigkeit von der Kontaktzeit

Bei der Betrachtung der Abb. 8.4 und Abb. 8.5 ist zu berücksichtigen, dass nur in den Darstellungen der Proben bei 25 °C auch die Werte nach 2 Tagen und 10 Tagen Kontaktzeit enthalten sind. Bei den anderen beiden Temperaturbereichen liegen solche Kurzzeit-Experimente nicht vor. Ferner sei darauf hingewiesen, dass Abb. 8.4h sowie Abb. 8.5h+i gegenüber den anderen Schemata über eine andere Skalierung der Ordinate verfügen (Maximalwert: 0.45 statt sonst 0.15).

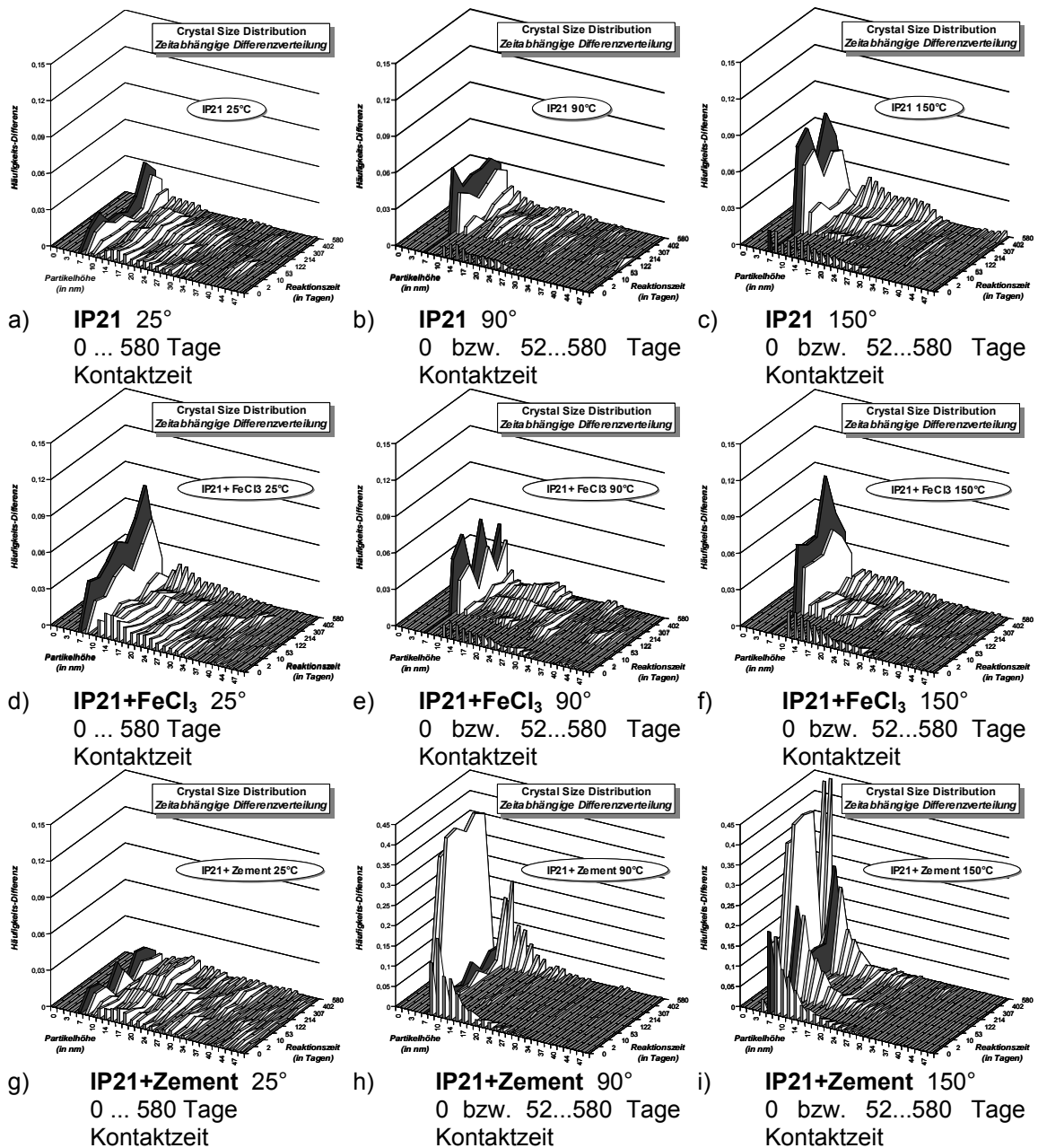


Abb. 8.5 Veränderungen der Partikelhöhenverteilung in den Reaktionsprodukten mit IP21-Lösung in Abhängigkeit von der Kontaktzeit

In den Abb. 8.4 und 8.5 ist auf der x-Achse die Partikelhöhe (in nm) und auf der y-Achse die Reaktionszeit (in Tagen) dargestellt. Die z-Achse zeigt die Differenz der Häufigkeit bzgl. dem Minimalwert der jeweiligen Partikelhöhe innerhalb der Kontaktzeit von 0 ... 580 Tagen; „0-Tage“-Werte entsprechen dem Original Montmorillonit des MX-80 Bentonits. Die z-Achsen der Serien NaCl+Zement bei 90 °C und IP21+Zement bei 90 °C gehen bis 0,45 nm, sonst überall bis 0,15 nm.

Im Detail werden aus der Interpretation der Abb. 8.4 und Abb. 8.5 folgende Aspekte erfasst:

Während in anderen Proben log-normale bzw. pseudo-log-normale Verteilungen der Partikelhöhen vorherrschen, treten in zement-haltigen Proben Paradigmen-Wechsel beim Kristall-Wachstumsmechanismus zu asymptotischen Verteilungsprinzipien auf. Schwerpunkt dieser Wechsel sind bei 90 °C zu verfolgen. Bei niedriger Temperatur (25 °C) war ein solches Verhalten noch nicht erkennbar, während bei 150 °C diese Erscheinung ebenfalls nicht mehr auftritt (siehe NaCl+ Zement – Serie, Abb. 8.4i) bzw. schon wieder deutlich zeitlich reduziert erscheint (IP21+ Zement – Serie, Abb. 8.5i). Bei der letzteren Probenserie (Abb. 8.5i) kann es im Verlauf der langen Reaktionszeit anscheinend mehrfach zu solchen Paradigmen-Wechsel kommen. Somit scheinen mittlere Temperaturen bei zementhaltigen Proben die Veränderungen der Partikelhöhenverteilung nicht nur durch oberflächenkontrolliertes Wachstum zu kontrollieren, sondern zeitweise auch durch tatsächliche Neubildung von Partikeln per Kondensationskernen („nucleation“) aus übersättigten Lösungen. Das Material für diese Neubildungen muss aber aus weitgehenden vorherigen Auflösungsprozessen stammen.

Aus der Betrachtung der Intensität der Veränderungen bei der Häufigkeit der Partikelhöhen resultiert, dass in Probensystemen mit einem solchen Paradigmen-Wechsel beim Kristallwachstum die höchsten Raten der Veränderungen der Partikelhöhen zu beobachten sind. Darüber hinaus war lediglich noch bei der Probenserie NaCl+FeCl₃ 25 °C (Abb. 8.4d) eine verstärkte Veränderung der Partikelhöhen zu verfolgen. Die NaCl- und IP21-Lösungssysteme ohne Additiva bzw. mit Zement-Zusatz zeigen bei 25 °C generell nur geringe Veränderungen der Partikeldickenverteilungen.

Die Analyse hinsichtlich der speziellen Sequenzen der vorwiegend veränderten Partikelhöhenbereiche bestätigt die intensivsten Veränderungen bei feinen Partikeldicken (3 - 7 nm). Es scheinen aber auch Tendenzen bei höheren Partikeldicken erkennbar zu sein. Allen Probensystemen gemeinsam ist, dass die wesentlichen Veränderungen in den beiden Partikelhöhenbereichen von 2 - 7 nm und 8 - 25 nm zu erkennen sind. Es sind aber auch Unterschiede zwischen 25 °C-Serien im Vergleich zu den 90 °C- und 150 °C-Serien festzustellen. Bei 90 °C und 150 °C zeigen alle Probenserien nahezu gleichermaßen bei Kornvergrößerungen eine breitbandige Erhöhung der höheren Partikeldicken. Es erhöhen sich also die Häufigkeiten im gesamten Spektrum der Partikelhöhen oberhalb von 7 nm (Beispiele: NaCl+FeCl₃ 90 °C – Abb. 8.4e, IP21+FeCl₃ 90 °C –Abb. 8.5e). Demgegenüber sind bei 25 °C wesentlich häufiger zeitabhängige

Translationen von Maxima auch bei höheren Partikeldicken ausgeprägt (Beispiel: NaCl+Zement 25 °C – Abb. 8.4g, IP21+Zement 25 °C – Abb. 8.5g). Hintergrund solcher unterschiedlicher Ausprägungen bei 25 °C einerseits und 90 °C bzw. 150 °C andererseits könnten möglicherweise auch unterschiedliche Reaktionsmechanismen sein.

Weil überwiegend eine Kornverfeinerung zu beobachten ist (Ausnahmen insbesondere bei den Zement-Serien) liegt zunächst die Beschreibung dieses Prozesses als einfache Delamination nahe. Eine Delamination vollzieht sich bekanntermaßen bei Belegung der Zwischenschichten mit monovalenten Kationen. Jedoch widerspricht die gleiche Situation im Partikelhöhenbereich zwischen 3 – 7 nm bei den IP21-Serien dieser simplifizierten Annahme. Das IP21-Lösungssystem ist aufgrund der Hartsalzanalogen Zusammensetzung durch Mg-Ionen dominiert. Sollten diese Prozesse nur durch die unterschiedliche Kationenbelegung der Montmorillonitzwischenschichten bedingt sein, dann müsste eigentlich bei den IP21-Proben eine Kornvergrößerung zur Ausgangsprobe vorliegen. Somit sollten auch Lösungsprozesse und damit wiederum auch Kristallisationsprozesse die in Abb. 8.4 und Abb. 8.5 dargestellten Veränderungen in der Verteilung der Partikelhöhen kontrollieren.

Partikelgröße (ab-Ebene):

Die Kationenbelegung beeinflusst infolge der Kationengröße und der Hydrathüllen in den Zwischenschichten auch sehr deutlich die Partikelhöhen. Die in Tab. 7.26 angeführten BET-Messwerte zeigten nur sehr schwache funktionale Zusammenhänge mit der Kationenbelegung der Zwischenschichten bei Montmorillonit (anhand der Positionen der (001)-Montmorillonit-Interferenz bei der lufttrockenen Texturaufnahme). Auch wenn durch Ethylenglykolierung der Faktor der Belegung der Zwischenschicht durch unterschiedliche Kationen reduziert wird, zeigt sich keine Verbesserung bei einem Zusammenhang der BET-Messungen im Vergleich z. B. mit den mittleren Partikelhöhen aus den MudMaster-Berechnungen zur Partikelhöhenverteilung in den Reaktionsprodukten.

Grad des Zusammenhangs zwischen dem gemessenen BET-Wert des Reaktionsproduktes und der mittleren Partikelhöhe aus MudMaster-Berechnung an der ethylenglykolierten (001)-Montmorillonit-Interferenz:

NaCl 25 °C	Bestimmtheitsmaß = 0.2649
NaCl+Zement 25 °C	Bestimmtheitsmaß = -0.1433
IP21 150 °C	Bestimmtheitsmaß = -0.3406
IP21+FeCl ₃ 150 °C	Bestimmtheitsmaß = -0.2156

Mit den obigen Zahlen zu den Bestimmtheitsmaßen scheint kein alleiniger funktionaler Zusammenhang zwischen BET-Wert der Gesamtprobe des jeweiligen Reaktionsproduktes und der mittleren Partikelhöhe von Montmorillonit zu bestehen. Somit sind noch weitere Parameter zu berücksichtigen, die auf die BET-Werte Einfluss nehmen könnten.

Neben der Partikelhöhe wird die spezifische ‚äußere‘ Oberfläche auch durch die laterale Ausdehnung der Partikel kontrolliert. Da die gemessenen BET-Werte aus der Gesamtprobe der Reaktionsprodukte und nach Temperung bei 300 °C resultieren, sind diese BET-Werte nicht geeignet, zur Charakterisierung der vertikalen und lateralen Wachstumsverhältnisse herangezogen zu werden.

/SRO 92/ entwickelten eine Berechnungsmöglichkeit der ‚äußeren‘ Oberfläche (SSA – ‚specific surface area‘ in m²/g) aus der Teilchendicke heraus. Dabei wird dem Tonmineralpartikel eine flache Zylinderform als Flächenberechnungsbasis zugrunde gelegt. Die Oberfläche eines Partikels (in m²) ist somit aus der Addition der doppelten Grundfläche mit der einfachen Kantenfläche zu erfassen (mit Grundfläche = πr^2 und Kantenfläche = $2 \pi r T$; T = Partikelhöhe). Unter Berücksichtigung der Dichte (in g/cm³) und des Partikelvolumens (= $\pi r^2 T$) kann daraus eine spezifische Oberfläche (in m²/g) abgeleitet werden. Zur Vereinfachung wurde dabei von einem generalisierten Verhältnis von Radius zur Partikelhöhe ($r + T = 1.05 r$) ausgegangen. Dieses Prinzip ist auch im MudMaster-Programm enthalten. Dabei wird dort die spezifische Oberfläche als gewichteter Mittelwert aus volumengewichteten Häufigkeitsverteilungen der Partikelhöhen abgeleitet /EBE 96/.

$$SSA = \sum \frac{2100}{d T} f_v(T)$$

SSA – spezifische Oberfläche (in m²/g); d – Dichte (in g/m³); T – Teilchenhöhe; f_v(T) – volumengewichtete Häufigkeitsverteilung der Partikelhöhen

Solange nun diese Beziehung von Radius zur Partikelhöhe ($r + T = 1.05 r$) nach /SRO 92/ und auch /NAD 85/ gilt, muss auf Grundlage der ethylenglykolierten (001)-Montmorillonit-Interferenz ein linearer Zusammenhang zwischen der mittleren Partikelhöhe und der nach /EBE 96/ per MudMaster-Programm berechneten spezifischen Oberfläche bestehen. Es kann nun je Reaktionssystem eine solche Darstellung ‚SSA-MudMaster vs. mittlere Partikelhöhe‘ für die Kontaktzeit zwischen 0 ... 580 Tagen erstellt werden (Abb. 8.6). Liegen dabei einzelne Punkte signifikant nicht an der Soll-Linie, ist obige Relation zwischen Radius und Partikelhöhe nicht zutreffend. Aus der Position der abweichenden Werte können Rückschlüsse auf das laterale Wachstum der Partikel in der jeweiligen Probe gezogen werden. Sind z. B. für die jeweiligen Partikelhöhen die SSA-Werte gegenüber dem linearen Soll zu klein, d.h. sie befinden sich unterhalb der Soll-Linie, dann hat gegenüber dem generalisierten Trend ein verstärktes Längenwachstum stattgefunden.

Bei einer Bewertung der Abb. 8.6 wird ein linearer Zusammenhang zwischen der berechneten spezifischen Oberfläche von Montmorillonit und seiner mittleren Partikelhöhe in den jeweiligen Reaktionsprodukten offensichtlich. Somit scheint weitgehend eine konstante Korrelation zwischen der Veränderung in der Partikelhöhe und der Änderung der lateralen Erstreckung der Partikel fixiert zu sein. Es sind dabei nur wenige Ausreißer zu erkennen. Diese zeigen bei der Beschreibung der Partikelhöhenverteilung mittels α - und β^2 -Parameter dort ebenfalls Abweichungen gegenüber den anderen Proben. Bei den abweichenden Werten handelt es sich um die Proben:

NaCl 90 °C 122 Tage, NaCl+FeCl₃ 90 °C 307 Tage, NaCl+Zement 25 °C 402 Tage, NaCl+Zement 90 °C 307 Tage, NaCl+Zement 150 °C 122 Tage

sowie

IP21 90 °C 122 Tage, IP21 150°C° 307 Tage und IP21 150 °C 580 Tage.

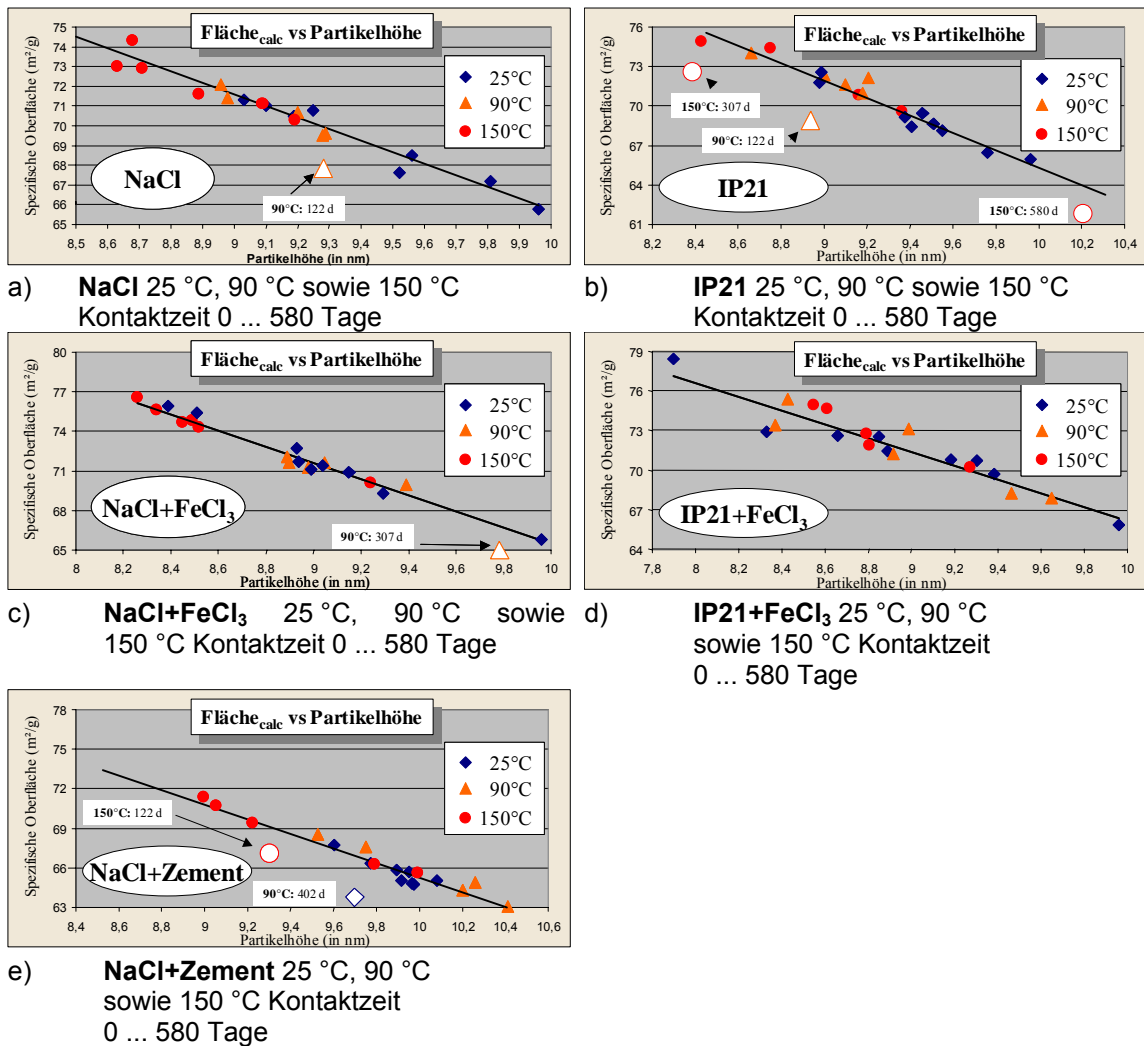


Abb. 8.6 Gegenüberstellung der mittleren Partikelhöhe und äußeren Oberfläche für Montmorillonit-Partikel in den Reaktionprodukten

Die in Abb. 8.6 dargestellten äußeren Oberflächen wurden mit MudMaster berechnet. Die deutlichen linearen Zusammenhänge bedeuten eine signifikante, positive Korrelation zwischen Änderung der Partikelhöhe und Änderung der lateralen Erstreckung der Montmorillonit-Partikel. Die eingetragenen Ausreißer zeigen auch leicht abweichende α - und β^2 -Reaktionen bei der Beschreibung der Partikelhöhenverteilung.

Eine nahezu vollständig abweichende Entwicklung scheint in der Probenserie von IP21+ Zement abzulaufen. Während bei 25 °C noch eine Clusterung der Werte zu beobachten ist, verschieben die asymptotischen Partikelhöhenverteilungen (Abb. 8.5h, i) das Bild vollständig, so dass keine sachgemäße Darstellung für diese Probenserie angefertigt werden konnte. Die oben angeführten Proben scheinen in Konsequenz zur

oben geführten Vordiskussion zu den Darstellungen bzgl. Relation Radius zu Partikelhöhe ein verstärktes Längenwachstum aufzuweisen. Demgegenüber sprechen die asymptotischen Verteilungsformen für reduzierte laterale Wachstumsmechanismen.

Bis auf die erwähnten Ausnahmen müssten die Montmorillonit-Partikel sich in ihren Ausmaßen gleichmäßig in Höhe und Dicke verändern. Diese Veränderungen verlaufen jedoch nicht in einer Richtung (siehe auch Abb. 8.4, Abb. 8.5).

Quellfähigkeit:

Röntgenographisch waren alle smektitischen Komponenten in den Proben nach Ethylenglykolbehandlung vollständig auf 17 Å quellfähig. Durch Asymmetrien an den Basisreflexen zweiter und dritter Ordnung waren Indikationen für das Auftreten von Wechsellagerungen ersichtlich. Nur in einigen zementhaltigen Proben fehlten diese röntgenographischen Hinweise (Tab. 7.21). Mittels Transmissionselektronenmikroskopie konnte dies anhand von morphologischen Änderungen der feinen Matrix, zunehmenden Ordnungsstrukturen (Elektronenbeugung) und Änderungen in der chemischen Zusammensetzung (TEM-EDX) weitgehend verifiziert werden. Fehlende Anzeichen im Röntgendiffraktogramm für das Auftreten von Wechsellagerungen standen nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Jedoch wurden mittels TEM nicht in allen Proben auch Wechsellagerungsstrukturen nachgewiesen, obwohl ausreichend röntgenographische Indikationen vorlagen (s. Abb. 7.17, Abb. 7.18). In solchen Proben, bei denen im Gegensatz zu den röntgenographischen Messungen kein TEM-Nachweis von Wechsellagerungen erfolgte, sind lediglich die gleichen morphologischen Änderungen erkennbar. Jedoch ist bei weitem nicht die gleiche Intensität der Ordnung in Richtung 1M-Polytypie zu beobachten und es fehlen vor allem die erforderlichen Änderungen in der Zusammensetzung der Tetraederschichten der analysierten Partikel.

Somit muss davon ausgegangen werden, dass Illit-Montmorillonit-Wechsellagerungen im Verlaufe der Kontaktzeit verschiedentlich gebildet und wieder aufgelöst werden. Als intermediäre Phasen scheinen beim Fehlen solcher Wechsellagerungen irreversibel und lediglich partiell kontrahierte Schichtverbände zu existieren.

Zwischenschicht und Chemismus der Oktaederschicht bei Montmorillonit:

Die röntgenographischen Untersuchungen lieferten Hinweise zu einer Besetzung der Zwischenschichten mit einer variablen Zusammensetzung von Kationen (Positionen der (001)-Montmorillonit-Interferenz bei Pulver- und lufttrockenen Texturaufnahmen). Die ermittelten Zwischenschichtabstände sprachen auch für den Einbau von monovalenten und auch bivalenten Kationen in die Zwischenschicht. Mittels TEM-EDX war nun in den Reaktionsprodukten auch Mg den Zwischenschichten zuzuordnen. Während IP21-Lösungssysteme über hinreichende Mg-Mengen verfügen, bleibt bei den NaCl-Systemen nur eine Erklärung der Herkunft von Mg aus dem ursprünglichen Montmorillonit des eingesetzten MX-80 Bentonits. An allen Proben wurde mittels TEM-EDX in der Oktaederschicht generell eine Substituierung von Mg durch Al beobachtet. Somit könnte die Herkunft von Mg in den Zwischenschichten eine Erklärung finden. Diese Substitution des zweiwertigen Magnesiums durch dreiwertiges Aluminium müsste bei gleich bleibender Besetzung der Tetraederschicht zu einer Reduzierung der Zwischenschichtladung führen.

Temärdarstellungen zur Zusammensetzung von DSS

(Kationenbelegung der Oktaederschicht – MAF-Dreieck)

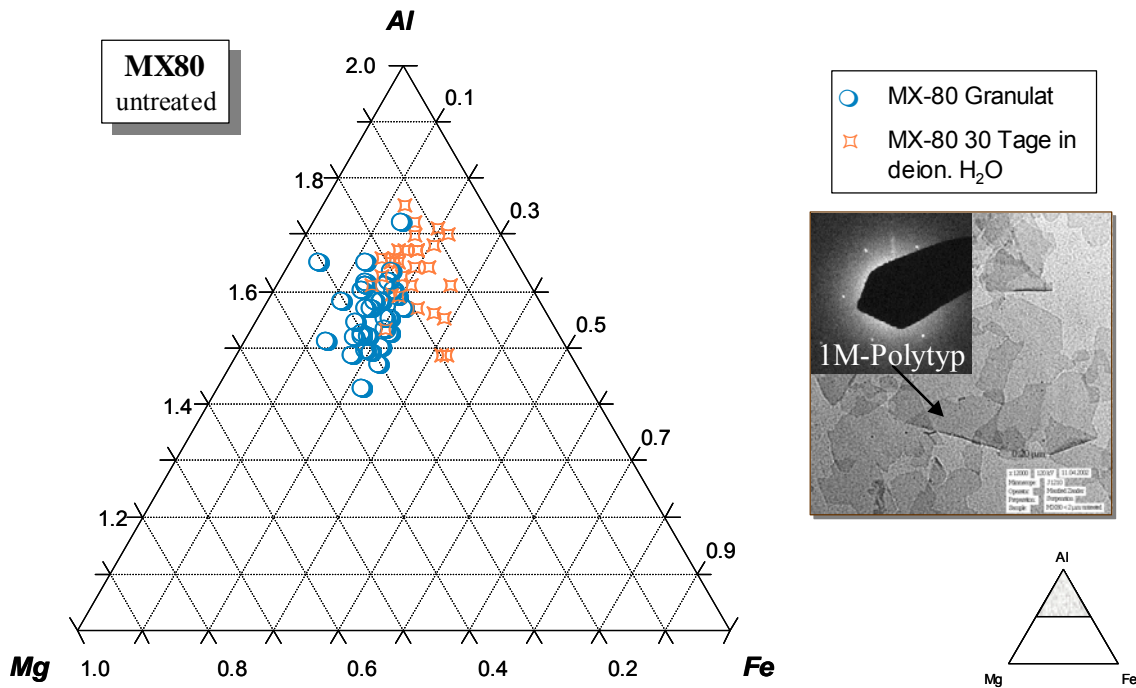


Abb. 8.7 Vergleich von unbehandeltem MX-80 und 30 Tage lang in deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur gelagerten Montmorillonit

MX-80 Bentonit wurde lediglich zu Disaggregationszwecken in Wasser gelagert, um Zwischenschichtladungs-Bestimmungen mittels Alkylammoniumketten-Einlagerungen zu ermöglichen. Gegenüber ursprünglichem Montmorillonit ist eine signifikante Substitution von Mg durch Al bei \pm konstantem FE-Anteil zu erkennen. Zudem zeigt die 30-tägige Lagerung in deionisiertem Wasser deutliche morphologische Änderungen und eine Umordnung der Schichten 1M-Polytypie (siehe Abb. 8.7 TEM-Bild oben rechts).

Mit der Berechnung der Mineralformeln aus den TEM-EDX-Analysen in Anlehnung an /KÖS 77/ ist dieser Zusammenhang zwar nachzuvollziehen, jedoch fehlte bislang auch der analytische Beleg dafür. Dies erfolgte nun durch /DOR 03/ (mündliche Mitteilung). Dabei resultierte bereits lediglich durch eine 30-tägige Aufbewahrung des MX-80 Bentonits in deionisiertem Wasser zu Dissaggregationszwecken wegen der beabsichtigten Zwischenschichtladungs-Bestimmungen die gleichen Effekte wie in Lagerung des MX-80 Bentonits in NaCl-Lösung für vier Tage. Die 30-tägige Lagerung des MX-80 Bentonits in deionisiertem Wasser zeigt bereits deutlich morphologische Änderungen der ursprünglich filmartigen Matrix und eine Umordnung der Schichten in Richtung 1M-Polytypie (s. Abb. 8.7 oben rechts). Die Proben mit NaCl-Behandlung zwischen 1 und 20 Tagen zeigen gegenüber der 30-tägigen Lagerung in deionisiertem Wasser keine weiteren wesentlichen Veränderungen mehr. Die Bestimmung der Zwischenschichtladung mittels der n-Alkylammonium-Methodik führte auch nach Einbau der 18-er Kette zu keiner Ausbildung der ‚Bilayer‘-Grenze. Es wird eine mittlere Schichtladung um 0,20 abgeleitet. Jedoch steht dies unter Vorbehalt, da die ‚Bilayer‘-Ausrichtung der Alkylammoniumketten noch nicht erfassbar war.

Mit diesem Beleg der Zwischenschichtladungs-Reduzierung kann nun auch die bisherige Erklärung für die generell Reduzierung der Wasseraufnahmefähigkeit bei den Reaktionsprodukten gegenüber dem MX-80 Bentonit unterstützt werden.

8.2 Zu möglichen Reaktionsmechanismen

Parameter-Entwicklung:

Die Eingangsbetrachtungen ließen im Vorfeld der Experimente einen Illitisierungsprozess erwarten. Ein solcher Prozess ist jedoch unter den eingestellten UTD-nahen Randbedingungen lediglich partiell und vor allem nur temporär zu beobachten. Das im physikalischen Sinne geschlossene System der Experimente verhindert möglicherweise eine dauerhafte Si-Abführung, die zur Reduzierung von Silizium in der Tetraederschicht erforderlich wäre.

Anstelle einer Illitisierung verblieb Montmorillonit die Hauptphase auch in den Reaktionsprodukten. Dabei änderte sich nachweislich bereits nach 10 Tagen die chemische Zusammensetzung der Oktaederschicht von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten. Es war in allen Reaktionsprodukten eine Substitution von Mg durch Al in der Oktaeder-

schicht zu beobachten. Diese Veränderung ist für alle durchgeführten Experimente typisch. Jedoch haben nicht alle Experimente den gleichen Grad der Substitution und es gibt keinen einheitlichen Verlauf dieser Substitution in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. Die Mittelwerte schwanken und vereinzelt erreichen sie sogar auch wieder die ursprüngliche chemische Zusammensetzung. Dieser Zustand ist jedoch wiederum nur temporär (Abb. 7.11, Abb. 7.12; Tab. 7.23).

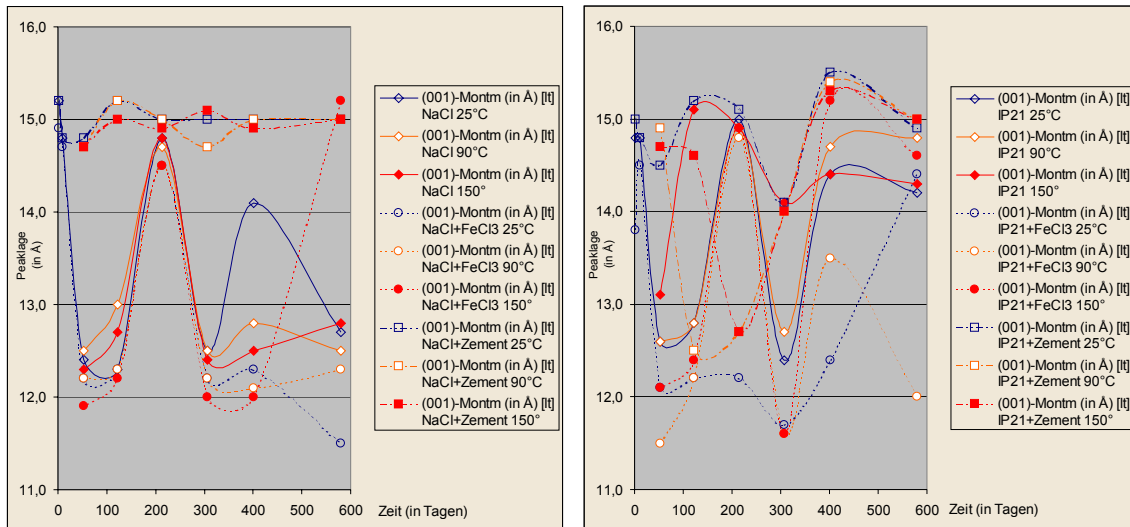
Bei der Charakterisierung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten wiederholt sich ständig dieses Bild:

Die herangezogenen Parameter zeigen zeitabhängig keine einheitliche Tendenz in ihren Veränderungen. Im Prinzip dokumentiert die Entwicklung der Parameter im Vergleich zur Kontaktzeit ein oszillierendes Verhalten der Werte. Teilweise ist mit zunehmender Reaktionszeit eine Reduzierung der Geschwindigkeit der Veränderungen zu beobachten.

Dieses Bild trifft zu auf:

- Position der (001)-Montmorillonit-Interferenz bei den röntgenographischen Pulver- und lufttrockenen Texturaufnahmen (Abb. 8.8)
- Peakintensität und Peakhalbwertsbreite der (001)- und (003)-Interferenzen von Montmorillonit bei den röntgenographischen Pulveraufnahmen
- Intensitätsrelation der (001)/(003)-Interferenz von Montmorillonit bei den röntgenographischen Pulveraufnahmen
- mehrfach temporäres Auftreten von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen innerhalb einer Probenserie (Abb. 7.17 – Abb. 7.19)
- Entwicklung der CSD-Werte als ein Maß für die mittlere Partikelhöhe anhand der (001)-Montmorillonit-Interferenzen im ethylenglykol-gesättigten Zustand der Zwischenschichten (Abb. 7.4, Abb. 8.5)
- chemische Zusammensetzung der Oktaederschicht von Montmorillonit (Tab. 7.23; Abb. 7.11, Abb. 7.12)
- Entwicklung der spezifischen Oberfläche aus den BET-Messungen (Abb. 8.9).

Mit diesen angeführten Parametern werden entweder Gleichgewichte zwischen der Kationenbelegung der Zwischenschicht und der temporären Lösungszusammensetzung (z. B. mittels Peakpositionen, BET), Aspekte von Kristallwachstumsmechanismen (mittels CSD, BET) bzw. chemische Alterationsprozesse (z. B. mittels Oktaederbelegung) beschrieben.



a) NaCl-Lösungssystem 25°, 90 °C und 150 °C b) IP21-Lösungssystem 25°, 90 °C und 150 °C

Abb. 8.8 Röntgenographische (001)-Montmorillonit-Peakposition am lufttrockenen Texturpräparat mit Hinweis auf ein oszillierendes Verhalten der Parameter-Entwicklung
(Raute – NaCl- bzw. IP21-Lösung; Kreis – Zusatz von FeCl₃; Quadrat – Zusatz von Zement)

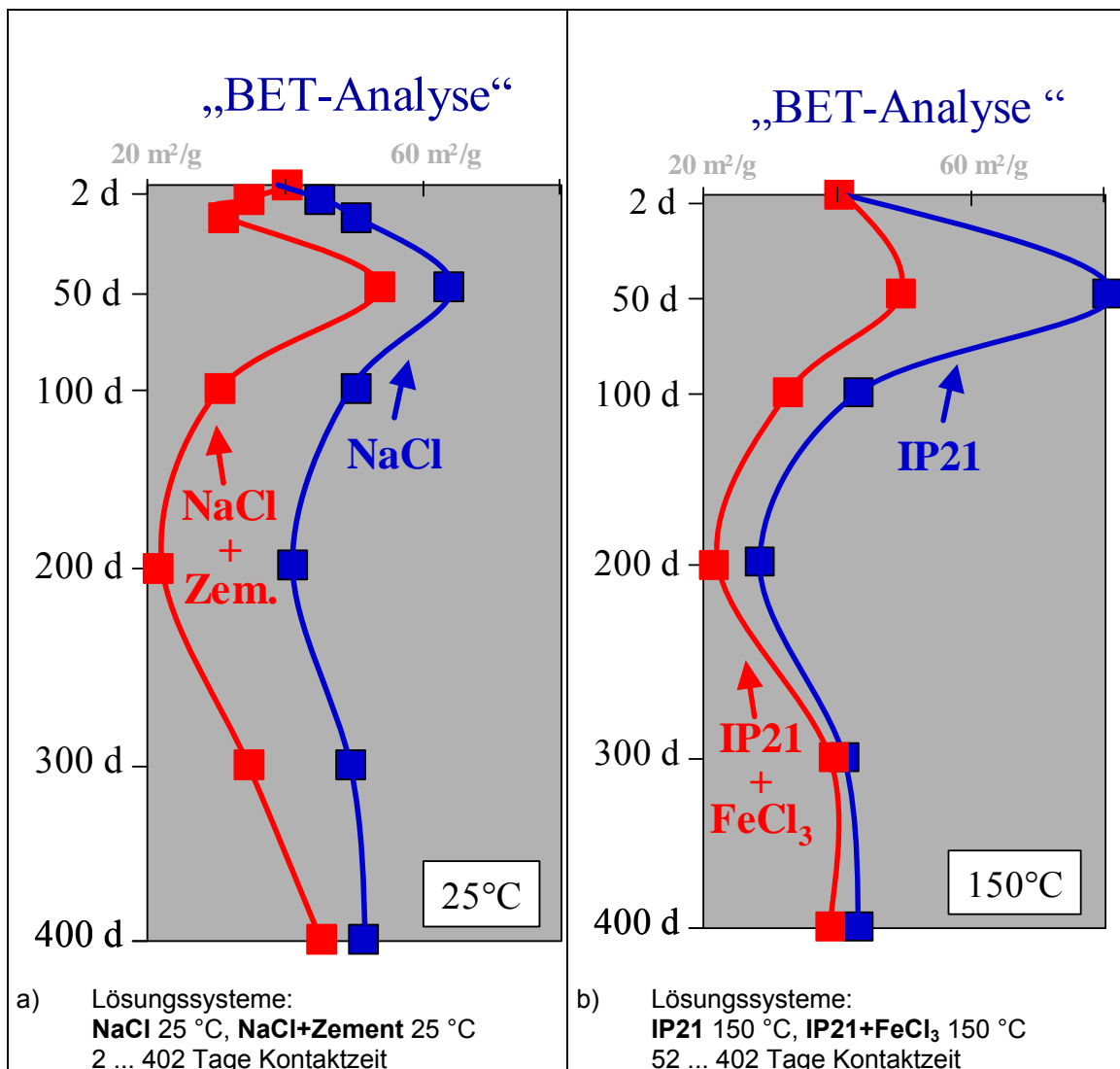


Abb. 8.9 Oszillierendes Verhalten der BET-Messwerte an ausgewählten Reaktionsprodukten

Jedoch sind in der Literatur solche Entwicklungen von Parametern bislang lediglich nur vereinzelt und dann meist in alkalischen Systemen beschrieben worden. /BAU 99/ beobachteten in Montmorillonit-KOH-Systemen bereits das intermediäre Auftreten von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen als Teil komplexer Auflösungs- und Ausfällungsprozesse. In sauren Salzlösungen (1m KCl- bzw. NaCl-Lösung) untersuchten /BAU 01/ u.a. das Adsorptionsverhalten von Th, Eu und U an einem Ceca-Montmorillonit. Während Th nicht mehr in der Lösung enthalten war, fanden sie für Eu und U kontinuierlich schwankende Konzentrationen in der Reaktionslösung, die sie als konstanten Wert mit einem erheblichen Messfehler von $\pm 10\%$ interpretierten. Diese Schwankungen, so

betonten sie, zeigten auch keinen zeitabhängigen Trend. Auffallend war dort aber auch das Auftreten von starken, kurzfrequenten Schwankungen (Oszillationen) in der Anfangszeit der Experimente, die dann mit zunehmender Reaktionszeit einen langwelligen Charakter bekamen. Das heißt, die Geschwindigkeit/Häufigkeit der Veränderung der Parameter scheint mit zunehmender Experimentdauer abzunehmen (vgl. BAU 01/). Ein ähnliches oszillierendes Verhalten eines Parameters beschrieben sie auch mit den Werten der Kationenaustauschkapazität. Allerdings wird der Oszillationscharakter durch einen generell abnehmenden Trend überlagert (Abb. 6 in /BAU 01/). Dieser Trend resultiert wohl aus der dort u. a. bereits röntgenographisch diagnostizierten Amorphisierung des eingesetzten Smektit.

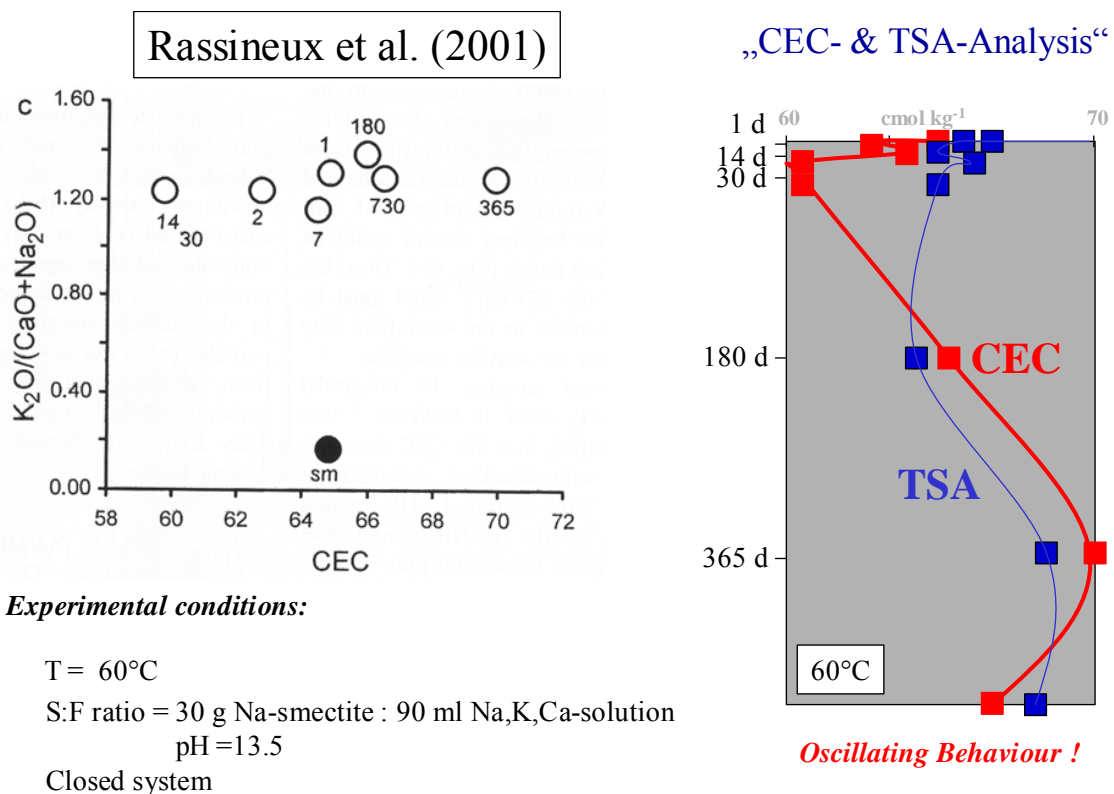


Abb. 8.10 Verhalten des Parameters Kationenaustauschkapazität (CEC) von Na-Montmorillonit (Wyoming) in alkalischer Lösung

Der linke Teil der zweigeteilten Abb. 8.10 enthält die Darstellung von CEC-Literaturdaten /RAS 01/. Der linke Teil verdeutlicht, dass die CEC-Literaturdaten ein ähnlich oszillierendes Verhalten aufweisen wie die spezifische Oberfläche der Reaktionsprodukte.

Kationenaustauschbarkeit (CEC) und spezifische Oberfläche (TSA) oszillieren in ihren Werten. Die Geschwindigkeit/Häufigkeit der Veränderung der Parameter scheint mit zunehmender Experimentdauer abzunehmen

Ähnliche Beobachtungen zu einem oszillierenden Verhalten einiger Parameter können dem Beitrag von /RAS 01/ entnommen werden. Sie setzten einen Na-Montmorillonit (Wyoming) für ihre Experimente in alkalischen Lösungen bei 30 °C und 60 °C ein. Auch hier zeigte Montmorillonit eine im TEM erkennbare morphologische Veränderung seines Habitus. Aus der filmartigen Matrix wurden nun idiomorphe und pseudohexagonale Kristallite. Halbwertsbreite der (001)-Montmorillonit-Interferenz, Granulometrie-Kenn Daten, Gesamtchemismus, Kationenaustauschbarkeit und die spezifische Oberfläche schwanken in ihren Werten unabhängig von der Experimentdauer. Am Beispiel der Kationenaustauschkapazität (CEC) publizierten sie eine Abbildung bzgl. K-Anteil in der Zwischenschicht und der Kationenaustauschkapazität (Abb. 4.4 in /RAS 01/). Dabei wurden in dieser Abbildung auch die Reaktionszeiten mit eingetragen (Abb. 8.10 links). Eine Übertragung dieser Werte in eine „Kontaktzeit vs. CEC“-Darstellung demonstriert den zuvor erwähnten Charakter des oszillativen Verhaltens der Parameterwerte (Abb. 8.10 rechts). Auch hier scheint wiederum mit zunehmender Experimentdauer die Häufigkeit der Schwankungen abzunehmen.

Somit scheint niederthermalen Experimenten zum Verhalten von Bentoniten in Salzlösungen unter sauren Bedingungen (niedriger pH-Wert), wie bei den eigenen Messungen und bei /BAU 01/, sowie unter alkalischen Bedingungen (höherer pH-Wert), wie bei /BAU 01/, ein Reaktionsverlauf als dynamisches Gleichgewicht gleichermaßen zugrunde zu liegen. Dies scheint zumindest für Feststoff : Lösung – Relationen von 1 : 1 (eigene Messungen), von 1 : 9 /RAS 01/ bis zu einem Verhältnis von 1 : 100 /BAU 01/ zu zutreffen. Dieser Reaktionstyp scheint durchaus auch für fast als offene Systeme zu betrachtende Experimentansätze zu gelten. Letztendlich ist diese Situation bei einem Feststoff : Lösungs-Verhältnis von 1 : 100 als solch ein eigentlich offenes System einzustufen.

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass bei den Wiederholungsmessungen zwar die Grundtendenz der Alterationen nachzuvollziehen ist (Chemismus, Morphologie etc.), aber die konkreten Werte nicht wieder reproduzierbar waren. Somit scheinen entscheidende Zusammenhänge nach wie vor noch nicht vollständig erfasst zu sein.

Darüber hinaus stellt sich die Frage nach den Reaktionsmechanismen - handelt es sich um Auflösungs- und Ausfällungsmechanismen oder sind auch sogenannte ‚solid-state‘-Transformationen beteiligt? Je höher der Feststoffanteil im Reaktionssystem ist, so dringender scheint sich diese Frage in den Vordergrund zu schieben. Ein Teil der Experimentserien mit Zement-Zusatz scheint betont als Auflösungs- und Ausfällungsreaktionen abzulaufen. Dafür spricht der asymptotische Verlauf der Partikelhöhenverteilung vor allem bei IP21+ Zement bei 90 °C (Abb. 8.5h). Dieser Verlauf präjudiziert eine Ausfällung der Kristallite aus einer übersättigten Lösung. Auch die log-normalen Verteilungsbilder der Partikelhöhen sprechen vorwiegend für eine dreidimensionale Ostwald-Reifung, weil in diesen Proben ein Kristallwachstum in Form des Typs ‚surface controlled growth‘ vorliegt, wo bis auf wenige Ausnahmen ein gleich bleibendes Verhältnis von Partikelhöhe : Partikelerstreckung bei kontinuierlicher Veränderung der Partikelhöhe in beiden Richtungen im Verlaufe der Kontaktzeit zu beobachten ist (siehe /ALT 97/).

Es kann jedoch das Auftreten von Feststoff-Reaktionen nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Es sind Probenserien dargestellt worden, wo nahezu keine gravierende Veränderungen an der Partikeldimension zu belegen sind, die aber sehr wohl einer Veränderung der Oktaederschichtbesetzung unterzogen waren (Abb. 8.5g, Abb. 8.6e). Das Modell von /ALT 97/ könnte so auch für das temporäre Auftreten von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen in den Reaktionsprodukten eine plausible Erklärung geben (Abb. 8.11).

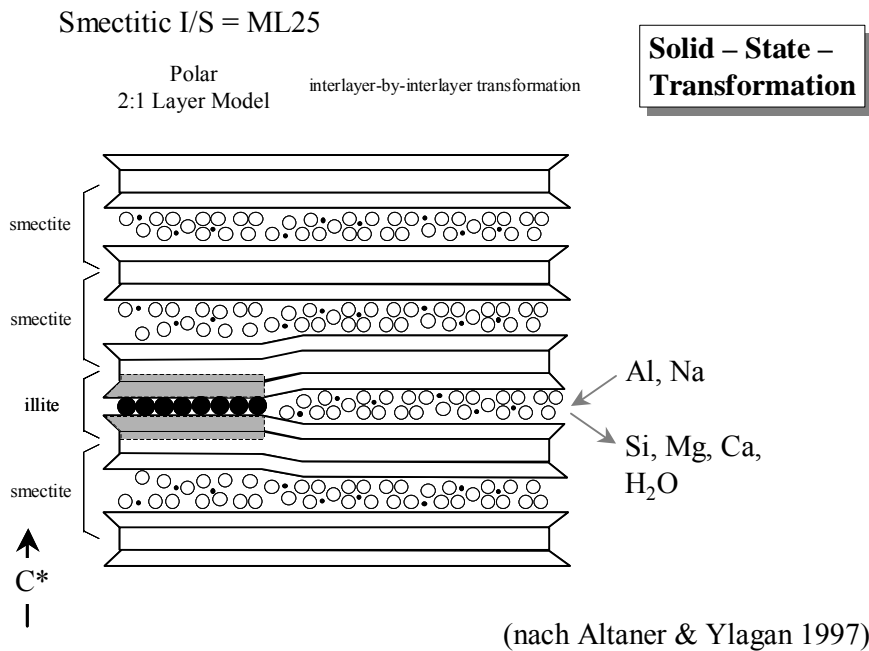


Abb. 8.11 'Interlayer-by-Interlayer'-Transformation als Feststoffreaktion nach /ALT 97/ als ein Vorschlag zur Erklärung des temporären Auftretens von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen in den Reaktionsprodukten

Insbesondere der Vorschlag von ihnen bzgl. des Modells ‚Reacting Polyhedra‘ könnte unter Voraussetzung einer Reversibilität dieses Mechanismus die Grundlage dafür darstellen. Dieses Modell könnte auch den Schlüssel für die Veränderung der Zusammensetzung der Oktaederschicht auch unter Feststoff-Reaktionsbedingungen repräsentieren. In jedem Falle müssen jedoch auch Auflösungsprozesse beteiligt sein, um den Al-Bedarf für die beobachtete Substitution von Mg überhaupt decken zu können.

Ein Reaktionsverlauf in Form eines dynamischen Gleichgewichtes wirkt sich aufgrund der damit verbundenen Schwankungen und Veränderungen einer Vielzahl von stofflichen Parametern sehr wohl auch signifikant auf technologische Eigenschaften des eingesetzten Bentonits aus. Kennzeichen dafür sind einerseits die Wasseraufnahmekapazitätsmessungen (Abb. 7.29 bis Abb. 7.36) als auch die Quelldruckmessungen am kompaktierten MX-80 Bentonit, wie sie beispielsweise in /HER 02/ hinsichtlich der Problematik Langzeitmessung und ‚Salzfilter‘-Eigenschaft von Bentonit beschrieben wurden. Ähnliches kommt auch bei Hydrothermal-Versuchen mit Salzlösungen am MX-80 /PUS 01/, /PUS 02/ zum Ausdruck.

Diese Feststellung wiederum hat Konsequenzen für die Konzipierung von weiteren Experimenten, der Bewertung diverser bislang üblicher technischer Prüfverfahren (Was passiert tatsächlich mit der Probe bis zur Einstellung des für die eigentliche Messung erforderlichen Gleichgewichtes?) und für die mathematischen Ansätze für thermodynamische Berechnungen.

Ebenso kann dann als Konsequenz dieser Bewertung der Experimente nach Ansicht der Autoren einem Einsatz von Bentonit-Barrieren in Untertagedepomien und Endlagern nicht uneingeschränkt zugestimmt werden.

9 Zusammenfassung

Die Eignung von Bentoniten als Dicht- und Verschlussmaterial in Untertagedeponien (UTD) und Endlagern in Salzformationen ist abhängig von der Langzeitstabilität der darin enthaltenen quellfähigen Smektit- bzw. Montmorillonit-Anteile. Das Forschungsvorhaben 02 C 06590 „Langzeitstabilität von Tondichtungen in Salzformationen“ setzt sich mit der Frage auseinander, ob quellfähige Montmorillonite in Salzformationen stabil sind, bzw. wie ihr Langzeitverhalten im Kontakt zu Salzlösungen unter unterschiedlichen geochemischen Randbedingungen zu beurteilen ist. Dafür wurden eine Literaturstudie durchgeführt, mehrere natürliche Analoga betrachtet und experimentelle Arbeiten vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden in diesem Bericht dokumentiert.

Literaturstudie

Aus dem sehr umfangreichen Fundus von Publikationen zur Umwandlung und besonders zur Illitisierung von Montmorilloniten wurden besonders die experimentellen Arbeiten herangezogen. Die Literaturdaten decken eine weite Bandbreite von untersuchten Parametern und experimentellen Randbedingungen ab. Entsprechend unterschiedlich sind die Bewertungen hinsichtlich der Illitierungsmechanismen und der Kinetik der Umwandlung. Besonders deutlich wird dies am Beispiel der abgeleiteten Umwandlungs- bzw. Illitierungszeiten, für die Zeiträume zwischen 300 Sekunden und 10^8 Jahren angegeben werden. Die meisten Experimente wurden bei Temperaturen um 250 °C und Drucken um 1 kbar durchgeführt. Für die Fragestellung der Umwandlung unter endlagerrelevanten Bedingungen ($T = 25 - 150\text{ °C}$ und 1bar) waren nur begrenzt belastbare Erkenntnisse zu gewinnen. Unter Berücksichtigung auch der Lösungszusammensetzung, sind keine der gesichteten Literaturstellen als UTD-relevant zu betrachten.

Die ausgewerteten Arbeiten wurden unter dem Aspekt der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, der Lösungszusammensetzung, des diskutierten Umwandlungsmechanismus Smektit/Illit, der Temperatur und der Umwandlungskinetik betrachtet. Als Ergebnis ist festzuhalten:

Die chemische Zusammensetzung des Montmorillonits, besonders die Kationenbelegung der Zwischenschichten, beeinflussen den Verlauf der Umwandlung. Kalium in

den Zwischenschichten und in der Lösung führt kurzfristig zur Reduzierung der Quellfähigkeit und langfristig zur Illitisierung. Nicht K-belegte Zwischenschichten, Montmorillonit in Wechsellagerungsstrukturen, reduzierte Ladungsdefizite in der Tetraederschicht und trioktaedrische Smektite verzögern bei sonst vergleichbaren salinaren Randbedingungen eine Illitisierung. Kaliumgesättigtes Ausgangsmaterial oder kaliumhaltige Nebengemengteile wie K-Feldspat sowie Karbonat im Bentonit und organische Anionen wie Oxalat und Azetat in der Lösung beschleunigen den Illitierungsprozess. Dagegen hemmen Kationen mit größeren Hydrathüllen als die des Kaliums die Umwandlung. In Durchflussapparaturen wurden höhere Umwandlungsraten erzielt, als im geschlossenen System. In vielen Experimenten wird eine Zweistufigkeit der Umwandlungsreaktion beobachtet. Innerhalb der ersten 30 bis 50 Tage ist ein beschleunigter Prozess auszuhalten, der dann in einen zweiten asymptotischen Prozess übergeht.

Zwei Hauptmechanismen werden in der Literatur für die Smektit/Illit-Umwandlung diskutiert: a) Auflösung und Kristallisation sowie b) „solid-state-transformation“. Beide Mechanismen sollen in Abhängigkeit von den externen Randbedingungen auftreten. Bei hohen Temperaturen und großen Lösungsmengen wird meist der erste Mechanismus beobachtet. Eine hinreichende Beschreibung zum Prozess einer Festphasenumwandlung wurde nicht gefunden.

Die Ergebnisse der Literaturstudie wurden für die Planung der eigenen Versuche berücksichtigt. Bestätigt wurde durch die Literaturobwertung, dass die geplante Versuchsdauer von 580 Tagen sinnvoll gewählt war, um mittelfristige Umwandlungsprozesse zu erkennen. Dass sehr frühe und sehr schnelle Prozesse ebenfalls zu erwarten sind, war eine neue Erkenntnis, die im Probennahmeplan durch kürzere Probennahmeintervalle in der Anfangszeit und durch Wiederholungsmessungen berücksichtigt und bestätigt wurde,

Natürliche Analoga

In einem zweiten Arbeitspaket „Natürliche Analoga“ wurden Tone unterschiedlichen geologischen Alters aus salinärer Umgebung untersucht. Es sollten gezielt Mechanismen und Faktoren identifiziert werden, die für die Umwandlung von Smektiten unter UTD-nahen Bedingungen von Bedeutung sind. Untersucht wurden Salz-Tone aus dem Salzbergwerk Bernburg, Tone aus dem Gipshut und aus dem des Deckgebirges von Gorleben, Tonformationen aus dem slovakischen Becken, aus unterschiedlichen Teu-

fen und mit unterschiedlicher Zusammensetzung des Porenwassers sowie rezente Tone aus dem Amazonasbecken.

Die Untersuchung von Salztonen aus dem Kalibergwerk Bernburg ergab, nach Entfernung der Fe-Hydroxid-Überzüge, quellfähige Dreischichtsilikate, zumeist als Illit-Montmorillonit-Wechselagerungsstrukturen. Auch vermikulitische und saponitische Phasen wurden nachgewiesen. Eine zeitliche Einordnung der Mineraltransformationen ist nicht möglich. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass Tone in Salzgesteinen auch nach 200 Millionen Jahren in geringem Umfang noch quellfähige Anteile aufweisen. Die Untersuchung der Tonproben aus dem Deckgebirge des Salzstocks Gorleben belegen, dass nach einem über mehrere 10er Millionen Jahre dauernden Kontakt der Smektiten mit gesättigter NaCl-Lösung noch bedeutende Mengen stark quellfähiger Tonminerale erhalten geblieben sind. Als Tonmineralneubildungen wurden Beidellit, Vermikulit und Saponit beobachtet, Minerale, die in unseren Experimenten bereits nach sehr kurzer Reaktionszeit auftraten. Saponit wurde nur in einer Probe beobachtet, und zwar in derjenigen, die Kontakt zu Mg- und K-reichen Lösungen aus dem Kaliflöz Staßfurt hatte.

Die Untersuchung smektitischer Tone aus dem Slowakischen Becken, die aus Tuffen hervorgegangen sind, zeigt, dass Montmorillonite aus Bereichen mit Salzlösungseinfluss stärker illitisiert sind als solche, die ausschließlich im Kontakt mit Süßwasser standen. Anhand von K/Ar-Bestimmungen kann von einer Reaktionsdauer von über einer Million Jahren ausgegangen werden.

Weitere Untersuchungen an ca. 1000 Jahre alten indianischen Erdhügeln der Pantanal-Ebene im brasilianischen Mato Grosso belegen eine beschleunigte Umwandlung des Hügelmaterials zu Fe-reichem Beidellit.⁹ Im umliegenden Überschwemmungsgebiet ist diese Umwandlung nicht zu beobachten. Die Umwandlung des Hügelmaterials wird auf erhöhte Salzkonzentrationen der Porenraumlösungen, infolge verstärkter Verdunstung an der Bodenoberfläche der Siedlungshügel, zurückgeführt.

⁹ Beidellit ist wie Montmorillonit ein smektitisches dioktaedrisches Tonmineral. Smektiten sind quellfähige Tonminerale mit einem Ladungsdefizit von 0,2-0,6 in den Tetraederschichten und/oder den Oktaederschichten. Die Übergänge von Montmorillonit zu Beidellit sind fließend. Der Unterschied besteht darin, dass das Ladungsdefizit beim Montmorillonit überwiegend in den Oktaederschichten und beim Beidellit in den Tetraederschichten liegt.

Als Fazit der Untersuchungen natürlicher Analoga ist hervorzuheben, dass signifikante Änderungen des ursprünglichen Mineralbestandes durch die Einwirkung salzhaltiger Porenlösungen nachweisbar sind. Je nach Bedingungen sind Prozesse wie Illitisierung, Vermikulitisierung oder Smektitisierung (Beidellit-Bildung) erkennbar. Besonders früh und stark macht sich die Beidellit-Bildung bemerkbar, während die Illitisierung auch nach extrem langen Zeiträumen nicht abgeschlossen ist. Mineralumwandlungen im Kontakt mit salzhaltigen Lösungen treten früh auf und setzen sich über lange (geologische) Zeiträume fort, ohne erkennbar zu einem Abschluss zu kommen.

Experimente

In einem experimentellen Laborprogramm wurde versucht, die identifizierten Reaktionsprozesse teilweise nachzuvollziehen. Konkret sollte die Umwandlung von quellfähigen Montmorilloniten in 1 M-Illite unter UTD-relevanten Bedingungen (Eh, pH, Salzgehalt der Lösungen, realistisches K-, Si-, Al-, Fe-Angebot) bei einem realistischen Feststoff/Lösungsverhältnis, bei niedrigen mittleren und hohen pH-Werten und bei drei Temperaturen verfolgt werden.

10 g Montmorillonit der Siebfraction $< 2\mu\text{m}$ wurden in speziellen Reaktionsgefäßen über einen Zeitraum von ca. 580 Tagen mit 10 ml zweier UTD-relevanten Salzlösungen, eine NaCl- und eine MgCl_2 -reiche Lösung, in Kontakt gebracht. Eine erste Versuchsserie wurde mit den beiden Salzlösungen ohne weitere Zusätze angesetzt. Eine zweite Serie wurde ebenfalls mit den genannten beiden Salzlösungen und mit Eisenchloridzugabe durchgeführt, wodurch der pH-Wert herabgesetzt wurde. In einer dritten Serie wurde zu den Salzlösungen Salzbeton zugegeben, um den pH-Wert zu erhöhen. Alle Versuchsserien wurden bei 25, 90 und 150 °C durchgeführt, um das Verhalten von Smektiten auch bei höheren Temperaturen zu klären. Aus den Versuchsserien wurden nach 2, 10, 50, 53, 100, 122, 214, 307, 402 und 580 Tagen Proben gezogen und folgende Parameter gemessen:

- die Veränderung der Lösungszusammensetzung
- die Veränderung der Zusammensetzung der eingesetzten Smektite
- die Veränderung der Stapelsequenzen, d. h. der Partikelhöhe bzw. der Schichten der Partikel
- Morphologieänderungen der Partikel
- die strukturellen Veränderungen der Smektite, d. h. des Ordnungsgrades und der Polytypie
- die Zwischenschichtabstände
- Veränderungen der Schichtladung
- das mögliche Auftreten von Mehrkomponenten-Wechselagerungen
- die Veränderung der Si-Gehalte in den Si-Tetraedern

In allen Reaktionslösungen der drei Serien wurde, wenn auch in unterschiedlichem Maße, zunächst eine starke Erhöhung und nach wenigen Tagen eine kontinuierliche Reduzierung der Si- und Al-Gehalte beobachtet. Die Kurzzeitproben, die nach einer Reaktionszeit von 2 - 10 Tagen untersucht wurden, zeigen, dass eine Auflösung von Montmorillonit und damit der starke Anstieg von Si und Al in den Lösungen praktisch sofort nach dem ersten Kontakt der Tone mit den Lösungen einsetzt.

Die Mobilisierung von Kalium bei 150 °C und bei niedrigen pH-Werten, deutet auf eine Entwicklung hin, die der Illitisierung entgegen läuft und von aufgeführten Milieubedingungen abhängig ist. Eine verstärkte Mobilisierung von Al- und Mg-Kationen aus den Oktaederschichten (Substitution ist eine Voraussetzung für eine Illitisierung) wurde im NaCl-System mit einem niedrigen pH-Wert festgestellt. Die stark wechselnden Konzentrationen dieser Komponenten in den Reaktionslösungen lassen jedoch keine eindeutigen langfristigen Trends erkennen, die eine einheitliche Entwicklung der Tonminerale widerspiegeln. Sie weisen auf komplexes Verhalten hin, das von spezifischen Milieubedingungen abhängig ist.

Röntgenographisch zeigen die untersuchten Proben keine signifikanten Veränderungen der Hauptphase Montmorillonit. Auch nach 580 Tagen behält der Montmorillonit seine vollständige Quellfähigkeit mit Ethylenglykol bei. Diese Aussage bezieht sich auf alle Proben, mit Ausnahme derjenigen, die gleichzeitig auch Kontakt zu Zement hatten.

Bei Proben mit Zementkontakt wurde eine deutliche Reduzierung der Wasseraufnahmekapazität festgestellt. Lediglich eine unterschiedliche Kristallinität bzw. Kristallitgröße ist mit den Diffraktogrammen belegbar. Das Auftreten von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen als neue Phase und ihre Instabilität im Verlaufe der Experimentdauer wird auch durch die 580-Tage-Proben bestätigt. In geringen Mengen wurden auch Saponit¹⁰ und trioktaedrischer Vermikulit¹¹ als neue Phasen gefunden. Im Gegensatz zu den XRD-Messungen werden unter dem Transmissionselektronenmikroskop signifikante Änderungen an den Montmorilloniten offensichtlich. Dabei handelt es sich um eine Änderung der Partikel-Morphologie zu diskreten, xenomorphen Blättchen, die von einer zunehmenden Stapelordnung begleitet wird (durch Elektronenbeugung belegt). Vor allem ändert sich auch die chemische Zusammensetzung der Hauptkomponente Montmorillonit. Hier ist eine Substitution von Mg der Oktaederschicht durch Al zu beobachten. Al-Anreicherungen im Montmorillonit sind bereits nach 10 Tagen in NaCl-Lösung reproduzierbar nachweisbar. Die Entwicklung läuft zum Al-reichen Endglied der Montmorillonit-Gruppe („Pseudobeidellitisierung“) hin und wirkt der Illitisierung entgegen. Diese Entwicklung zeigt jedoch, ähnlich wie die Variabilität der Kristallinität, keinen einheitlich zunehmenden Trend mit zunehmender Experimentdauer.

Um Hinweise auf die Beeinflussung technischer Parameter des Bentonits durch die beobachteten Materialveränderungen zu bekommen, wurden aus den festen Reaktionsprodukten Wasseraufnahmetests durchgeführt. Diese Tests zeigten mit zunehmender Experimentdauer schon nach 50 Tagen eine signifikante Reduzierung des Wasseraufnahmevermögens des eingesetzten Montmorillonit. Eine mögliche Ursache ist die reduzierte Schichtladung des umgewandelten Al-reicheren Montmorillonits. Diese Reduzierung der Schichtladung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten wurde inzwischen auch röntgenographisch mittels Einbau von n-Ammoniumalkylketten in die Zwischenschicht direkt bestätigt /DOR 03/.

Zur Klärung möglicher weiterer Ursachen wurden an ausgewählten Proben auch BET-Oberflächen und Partikelhöhenverteilungen ermittelt (je geringer die BET-Oberflächen, um so geringer prinzipiell das Adsorptionsvermögen). Die BET-Ergebnisse zeigen ein oszillierendes Verhalten. Dieses Verhalten gilt auch für die Entwicklung der durch-

¹⁰ Saponit gehört auch zur Gruppe der Smektiten.

¹¹ Vermikulit ist auch ein quellfähiges 2:1 Tonmineral, das jedoch gegenüber den Smektiten eine leicht erhöhte Schichtladung aufweist (0,6-0,9 gegenüber maximal 0,6 bei Smektiten).

schnittlichen Partikelhöhen. Das Verhalten der BET- und der Partikelhöhenwerte impliziert zugleich eine ständige Änderung von Partikellänge und Partikeldicke. Diese Veränderungen zeigen ebenfalls ein oszillierendes Verhalten. Derartige Veränderungen können als Auflösungs- und Ausfällungsreaktionen um ein sich neu ausbildendes Gleichgewicht gedeutet werden. Von einem solchen Gleichgewicht ist man allerdings nach 580 Tagen Versuchsdauer noch weit entfernt. Gemessen an den Veränderungen der Zusammensetzung der Reaktionslösungen und den mineralogischen Veränderungen (den TEM-Ergebnissen bzgl. Morphologie, dem Chemismus, der Stapelanordnung und der Partikelcharakterisierung) scheinen teilweise schon nach 10 Tagen (z. B. in NaCl-Lösung) fast alle Montmorillonitpartikel in der beschriebenen Art und Weise beeinflusst zu sein. Die Veränderungen halten über die Versuchsdauer von 580 Tagen an, ein Ende ist nicht abzusehen. Das sehr variable Verhalten der verschiedenen Parameter wurde bereits in Arbeiten anderer Autoren (z. B. /BAU 01/, /RAS 01/ verbal bzw. per Abbildung publiziert, ohne dies jedoch als Oszillation erkannt zu haben). Beide Autorengruppen wiesen solche Schwankungen als konstanten Wert aus, allerdings mit nicht erklärbaren erhöhten Standardabweichungen. Sie betonten jedoch, dass diese Änderungen keinen Zusammenhang zur Kontaktzeit aufweisen. Auch, dass zuerst Si und zeitlich erst danach auch Al in den Reaktionslösungen nachzuweisen ist, wurde bereits in /BAU 01/ angeführt. Unter diesem Aspekt eines sich nur langsam einstellenden Gleichgewichtes werden auch Komplikationen bei den lang andauernden Messungen technologischer Parameter erklärbar (siehe Quelldruckmessungen in /HER 02/).

Aus der beobachteten Substituierung von Mg aus der Oktaederschicht und der zunehmenden Ordnung der Schichtverbände innerhalb der Montmorillonitpartikel wird gefolgert, dass Auflösungs- und Ausfällungsprozesse einen wesentlichen Anteil an den Reaktionsprozessen haben müssen (Al-Bedarf). Dies wird auch durch die anfänglich hohen Si-Werte in den Reaktionslösungen bereits nach 2 - 10 Tagen gestützt. Die prinzipielle Ähnlichkeit der Partikelhöhenverteilung von neu gebildeten Montmorillonit (Hauptphase in den Reaktionsprodukten) mit dem ursprünglichen Material und das Fehlen signifikanter Mengen an idiomorphen Kristalliten in den Reaktionsprodukten sind andererseits Hinweise darauf, dass nicht ausschließlich „Dissolution/Crystallization“-Prozesse ablaufen.

Unter diesem Blickwinkel können Überlegungen von /ALT 97/ zu möglichen Mechanismen der Smektit-Illitisierung adaptiert werden. Danach könnten für die Experimente folgende Prozesse zugrunde gelegt werden:

- (i) Es dominiert ein Prozess in Anlehnung des „Interlayer-by-Interlayer Transformation“-Modells von /ALT 97/. Hierbei werden innerhalb der Partikel Reaktionsfronten entwickelt, die die betroffenen Zwischenschichten umgeben. Dabei kann im Fall von „Reacting Interlayers“ (ein Sub-Modell zur „Interlayer-by-Interlayer Transformation“) nach einer temporären Auflösung der beiden zur betroffenen Zwischenschicht angrenzenden Tetraederschichten auch die Substituierung in der Oktaederschicht erklärt werden. Die nachfolgende ‚Heilung‘ der beiden Tetraederschichten durch Kristallisation vermag dann auch die beschriebene zunehmende Aufhebung der ursprünglichen turbostratischen Anordnung der Schichten innerhalb eines Partikels bewirken. Es handelt sich somit um ein kombiniertes System von „Solid State Transformation“ und „Dissolution/Crystallization“, dass im Ergebnis sowohl nonpolare 2 : 1 Schichtmodelle (= Montmorillonit) als auch polare 2:1 Schichtmodelle (= Illit-Montmorillonit-Wechselagerungsstrukturen) verursachen kann.
- (ii) Innerhalb der prinzipiellen Ähnlichkeit der Partikelhöhenverteilung zwischen Montmorillonit im Ausgangsmaterial und in den Reaktionsprodukten treten noch geringe Veränderungen in der Häufigkeit bestimmter Partikelhöhen auf. Diese könnten durch zusätzliche Oswald-Reifungsprozesse in einem zumeist dreidimensionalen Wachstumsprozess erklärt werden. Das bedeutet, dass aus einer bzw. zwei Schichten bestehende Partikel aufgelöst werden und diese aufgelösten Anteile wieder an bereits bestehenden Partikeln kristallisieren. Das Verhältnis zwischen aufgelöster und wieder kristallisierter Menge kann variieren. Zumeist gewährleistet das dreidimensionale Wachstum die Beibehaltung der generalisierten Relation: Partikelhöhe ~ 20 % des Partikelradius.
- (iii) Die angeführte zusätzlich und bzgl. (i) untergeordnet ablaufende Oswald-Reifung kann zeitweilig durch einen reinen „Dissolution/Crystallization“-Prozess abgelöst werden. Vorstufen eines solchen Wechsels sind meist Delaminationen durch Auftrennung von Partikeln in mehrere Einzelpartikel infolge erhöhter „Reacting Interlayers“-Prozesse (Abtrennung durch intensive Auflösungsprozesse um die betroffene Zwischenschicht innerhalb eines Partikels).

Das höhere Kationen- und Anionenangebot der IP21-Lösungszusätze gegenüber dem reinen NaCl-Lösungssystem beschleunigt anscheinend die beschriebenen Prozesse. Die Intensität der Reaktionen scheint sich ebenfalls mit zunehmender Temperatur zu verstärken.

Jedoch muss sich zwischen 90 °C und 150 °C, zumindest in Gegenwart von Zement, ein Wechsel im Reaktionsprozess vollziehen. Bei 90 °C verändert sich sowohl im NaCl-Lösung+Zement- als auch im IP21-Lösung+Zement-System die röntgenographisch erfasste, sonst übliche log-normale Verteilung der Partikelhöhen von Montmorillonit zu einer eher asymptotischen Verteilung (Zunahme des Fehlorderungsgrades der Partikel). Diese Situation ist bei 150 °C im NaCl-Lösung+Zement-System nicht mehr und im IP21-Lösung+Zement-System nur noch im verringerten Maße erkennbar. Es ist davon auszugehen, dass Auflösungsprozesse in zementhaltigen Systemen eine größere Rolle spielen.

Die zementhaltigen Systeme zeigen sowohl in NaCl-Lösung als auch in IP21-Lösung die schnellsten Reduzierungen der Wasseraufnahmekapazität. Dies wäre somit eine Indikation dafür, dass Bentonit-Zement-Barriere-Systeme generell sehr früh wichtige ursprünglich gewünschte technologische Eigenschaften verlieren können.

Ursprünglich war eine geochemische Modellierung der Versuchsergebnisse nach dem Modell von /WAN 88/ vorgesehen, um die Ergebnisse auf die UTD- und endlagerrelevanten Feststoff/Lösungsverhältnisse, die experimentell nicht eingestellt werden können, zu extrapolieren. Nach Vorlage der Versuchsergebnisse und einem Vergleich mit den Modellierungsergebnissen wurde deutlich, dass die geochemische Modellierung nicht in der Lage ist, die experimentellen Ergebnisse nachzuzeichnen. Darum wurde auf die Darstellung der Modellierungsergebnisse in diesem Bericht verzichtet. Als Ergebnis des angestellten Vergleichs lässt sich jedoch festhalten, dass für eine belastbare Modellierung sowohl das Systemverständnis noch weiter verbessert werden, als auch die thermodynamische Datenbasis erweitert werden muss. Zur Verbesserung des Systemverständnisses tragen die erzielten Ergebnisse, über die im Weiteren berichtet wird, bei. An der Erweiterung der thermodynamischen Datenbasis um die benötigten Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzerkoeffizienten) für Si und Al mit den Ionen des Systems der ozeanische Salze wird zur Zeit in einem getrennt laufenden FuE-Vorhaben (02 C 0912) gearbeitet.

Fazit

Aufgrund der durchgeführten Experimente und der Untersuchung natürlicher Analoga ist davon auszugehen, dass Bentonite im Kontakt mit hochsalinaren Lösungen sich unter UTD- bzw. Endlagerbedingungen verändern werden. Bereits innerhalb weniger Tage wurden signifikante Veränderungen des Mineralbestands festgestellt. Allerdings führen die beobachteten Veränderungen auch in langen Zeiträumen nicht zu einer vollständigen Umwandlung der quellfähigen Tonminerale in nicht mehr quellfähige. Eine Restquellfähigkeit bleibt über lange Zeit erhalten. Möglicherweise reicht diese aus, den Zeitraum abzudecken, für den die Funktionalität einer Bentonitbarriere erhalten bleiben muss. Dabei handelt es sich um eine Trendaussage, denn mit dem heutigen Kenntnisstand ist sie nicht quantifizierbar. Mit diesen Veränderungen sind auch Änderungen der technischen Parameter, z.B. des Quelldrucks der Bentonitbarriere verbunden. Diese offenen Fragen lassen eine belastbare Modellierung des Langzeitverhaltens von Bentonitbarrieren in Salzformationen noch nicht zu.

Für thermodynamische Berechnungen sind Modelle zu entwerfen, die nicht nur unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten innerhalb einer Zeitserie, sondern auch die Einstellung metastabiler Gleichgewichte im Reaktionssystem berücksichtigen sollten.

10 **Literatur**

- /AJA 91a/ Aja, S. U.; Rosenberg, P. E.; Kittrick J.A. (1991): Illite equilibria in solution: I. Phase relationships in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ between 25 and 250°C. - *Geochim. Cosmochim. Acta.* (55): 1353-1364
- /AJA 91b/ Aja, S. U.; Rosenberg, P. E.; Kittrick J.A. (1991): Illite equilibria in solution: II. Phase relationships in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ between 25 and 250°C. - *Geochim. Cosmochim. Acta.* (55): 1365-1374
- /AJA 91c/ Aja, S. U. (1991): Illite equilibria in solution: III. A reinterpretation of the data of Sass et. al. (1987). - *Geochim. Cosmochim. Acta.* (55): 3431-3435
- /ALT 97/ Altaner, S. P.; Ylagan, R. F. (1997): Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. - *Clays Clay Min.* (45/4): 517-533
- /AMO 91/ Amouric, M.; Olive J. (1991): Illitization of smectite as seen by high-resolution transmission microscopy. - *Eur. J. Min.*, (3): 831-835
- /BAK 97/ Baker, J. C. (1997): Green ferric clay in non-marine sandstones of the Rewan Group, southern Bowen basin. - Eastern Australia.- *Clay Minerals* (32): 499-506
- /BAR 91/ Barbour, S. L.; Yang, N. (1991): The influence of clay-brine interactions on the geotechnical properties of clayey soils of Western Canada. - *Kali* (91)
- /BAT 96/ Batchelder, M.; Cressey, G.; Mather, J. D.; Joseph, J. B. (1996): Smectite-to-illite transformation at low temperature and implications for landfill containment. - *Chemical containment of wastes in the geosphere*
- /BAU 97/ Bauer, A. (1997): Étude du comportement des smectites et de la kaolinite dans des solutions potassiques (0,1 - 4 m). - *Dissertation, Mem, Sc. Terre Univ. P. et M. Curie, Paris* (97/14)
- /BAU 99/ Bauer, A.; Velde, B. (1999): Smectite transformation in KOH solutions. - *Clay Minerals* (34/2): 261-276

- /BAU 01/ Bauer, A.; Schäfer, T.; Dohrmann, R.; Hoffmann, H.; Kim, J. I. (2001): Smectite stability in acid salt solutions and the fate of Eu, Th and U in solution. - *Clay Minerals* (36/1): 93-103
- /BET 86/ Bethke, C. M.; Vergo, N.; Altaner, S. P. (1986): Pathways of Smectite Illitization. - *Clays and Clay Minerals*, (3/2): 125 - 135
- /BOD 78/ Bodine, M. W. (1978): Clay mineral assemblages from drill core of Ochoan evaporites, Eddy County. - *New Mexico Bur. Mins. Min. Resources Circ. v. (159)*: 21-32
- /BRA 92/ Brammer, K. (1992): Stoffbestand und Lanthanidenverteilung der wasserunlöslichen Mineralfraktion in marinen Zechsteinevaporiten. - Dissertation, Math.-Naturwiss. Fakultät, TU Clausthal, 154 S
- /BRI 80/ Brindley, G. W. (1980): Order-disorder in clay mineral structures.- in: Brindley, G. W.; Brown, G.: *Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification*. - Mineralogical Society, London
- /BRO 83/ Brodda, B.-G.; Merz, E. (1983): Zur Wirksamkeit von Tonmineralen als Rückhaltebarriere bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle in Salzgesteinen. - *Z. dt. geol. Ges.*, (134): 453-466
- /CLA 97/ Clauer, N.; Srodon, J.; Francu, J.; Šucha, V. (1997): K-Ar dating of illite-smectite fundamental particles in bentonites.- in: *Clay Minerals*, 32: 181-196
- /CUA 96/ Cuadros, J.; Linares, J. (1996): Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. - *Geochim. Cosmochim. Acta* (60):, 439-453
- /DOR 03/ Dohrmann, R. (2003): Einbau von n-Ammoniumalkylketten in die Zwischenschichten von K-Montmorillonit nach unterschiedlichen Kontaktzeiten mit Salzlösungen. - Messungen der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe – mündliche Mitteilung
- /DRI 96/ Drits, V. A., Salyn, A. L.; Šucha, V. (1996): Structural transformations of interstratified illite-smectites from Dolna Ves hydrothermal deposits; dynamics and mechanisms. - *Clays Clay Min.* (44/2): 181-190

- /EBE 77/ Eberl, D. D. Hower, J. (1977): The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. - *Clays Clay Min.* (25): 215-227
- /EBE 78a/ Eberl, D. D. (1978): The reaction of montmorillonite to mixed-layer clay: effect of interlayer alkali and alkaline earth cations. - *Geochim. Cosmochim. Acta.* (42): 1-7
- /EBE 78b/ Eberl, D. D.; Whitney, G.; Khoury, H. (1978): Hydrothermal reactivity of smectite. - *Am.Mineral.* (63): 401-409
- /EBE 93/ Eberl, D. D.; Velde, B.; McCormick, T. (1993): Synthesis of illite-smectite from smectite at Earth surface temperatures and high pH. - *Clay Minerals* (28): 49-60
- /EBE 96/ Eberl, D. D.; Drits, V.; Srodon, J.; Nüesch, R. (1996): MudMaster: a program for calculating crystallite size distributions and strain from the shapes of X-ray diffraction peaks. - U.S. Geological Survey Open File Report (96/171): 55 p
- /EBE 98a/ Eberl, D. D.; Nuesch, R.; Šucha, V.; Tsipursky, S. (1998): Measurement of fundamental illite particle thicknesses by x-ray diffraction using PVP-10 intercalation. - *Clays and Clay Minerals* (46/1): 89-97
- /EBE 98b/ Eberl, D. D.; Drits, V.; Srodon, J. (1998): Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions. - *American Journal of Science* (298), 499 - 533
- /ENG 97/ Engelhardt, H.-J.; Brammer, K.-J. (1997): Geochemical and mineralogical changes in argillaceous sediments due to the influence of salt brines. - Abstracts Tagung Sediment '97, Terra Nostra, Schriften der Alfred-Wegener-Stiftung (97/2):41
- /ERD 13/ Erdmannsdörffer, O. H. (1913): Über Koenenit von Sarstedt. - *Cbl. Mineral.*, (1913): 449
- /GRA 88/ Grauer, R. (1988): Zum chemischen Verhalten von Montmorillonit in einer Endlagerverfüllung. - *NAGRA, Techn. Ber. NTB* (88/24)

- /GÜV 91/ Güven, N.; Huang, W.-L. (1991): Effects of octahedral Mg²⁺ and Fe²⁺ substitutions on hydrothermal illitization reactions. - *Clays and Clay Minerals* (39): 387-399
- /HEN 86/ Henning, K.-H.; Störr, M. (1986): Electron micrographs (TEM, SEM) of clays and clay minerals. - Akademie-Verlag Berlin [Schriftenreihe für geologische Wissenschaften, (25): 352 S
- /HER 02/ Herbert, H.-J.; Moog, H. C. (2002): Untersuchungen zur Quellung von Bentoniten in hochsalinaren Lösungen. - Abschlussbericht, GRS-179: 148 S
- /HOW 85/ Howard, J. J.; Roy, D. M. (1985): Development of layer charge and kinetics of experimental smectite alteration. - *Clays and Clay Minerals* (33): 81-88
- /HUA 87/ Huang, W.-L. (1987): Smectite illitization: Effect of smectite composition. - Program & Abstracts, 24. Annual Meeting of the Clay Minerals Society
- /HUA 88/ Huang, Wu-Liang (1988): Smectite illitization: effect of smectite composition. - 88:20119 GeoRef ND 88-19917
- /HUA 93/ Huang, W.-L.; Longo, J. M.; Pevear, D. R. (1993): An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. - *Clays and Clay Minerals* (41): 162-177
- /INO 83/ Inoue, A. (1983): Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment. - *Clays and Clay Minerals* (31): 81-91
- /INO 90/ Inoue, A.; Watanabe, T.; Kohyama N.; Brusewitz, A. M. (1990): Characterization of illitization of smectite in bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. - *Clays Clay Min.* (38/3), 241-249
- /JAS 93/ Jasmund, K.; Lagaly, G. (1993): Tonminerale und Tone - Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. - Steinkopf Verlag Darmstadt, 490 S
- /KAS 91/ Kascandes, G. H., Barnes, H. L., Kump, L. R. (1991): The smectite to illite reaction: fluid and solids evolution under flow-through conditions. - Program & Abstracts, 28. Annual Meeting of the Clay Minerals Society

- /KAS 92/ Kascandes, G. H., Barnes, H. L., Kump, L. R. (1992): Illitization by tetrahedral exchange: evidence from the laboratory flow-through experiments. - Program & Abstracts, Geological Society of America
- /KAS 97/ Kasbohm, J.; Hennig, K.-H. (1997): Rastersondenmikroskopie - neue analytische Möglichkeiten beim Einsatz von Tonmineralen in Industrie und Umweltschutz. - Greifswalder Geowissenschaftliche Beiträge (5): 179 – 185
- /KAS 98a/ Kasbohm, J.; Henning, K.-H. (1998): Charakterisierung von ausgewählten Na- und Ca-Industrie-Bentoniten mittels Rasterkraftmikroskopie. Teil I: Phasenanalytische Bestimmung des Mineralbestandes.- unveröffentl. Ergebnisbericht zur GRS-Studie, Greifswald 1998
- /KAS 98b/ Kasbohm, J.; Henning, K.-H.; Herbert, H.-J. (1998): Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen am Bentonit MX-80.- In: Berichte der DTTG, Jahrestagung Greifswald, 3.-5.9.1998: 228-236
- /KAS 01/ Kasbohm, J.; Zander, M. (2001): „TEM-Charakterisierung von ausgewählten prähistorischen Böden Brasiliens“. - unveröffentl. Kurzbericht zur Studie, Greifswald 2001
- /KÖS 77/ Köster, H. M. (1977): 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. - In: Clay Miner. (12): 45-54
- /KOM 83/ Komarneni, S.; Roy, D. M. (1983): Alternation of clay minerals and zeolites in hydrothermal brines. - Clays and Clay Minerals (31): 383-391
- /KRU 94/ Krumm, S. (1994): WINFIT 1.0 - A Computer Program for X-ray Diffraction Line Profile Analysis. - Acta Universitatis Carolinae Geologica, 38, XIIIth Conference on Clay Mineralogy and Petrology, Praha, 253-261
- /LAH 80/ Lahann, R. W.; Roberson, H.E. (1980): Dissolution of silica from montmorillonite: effect of solution chemistry. - Geochim. Cosmochim. Acta. (44): 1937-1943

- /LEE 90/ Lee, J.-F.; Mortland, M. M.; Chiou, C. T.; Kile, D. E.; Boyd, S. A. (1990): Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities.- *Clay and Clay Minerals* (38/2): 113-120
- /LEO 84/ Leoni, L.; Polizzano, C.; Sartori, F., Sensi, L. (1984): Chemical and mineralogical transformations induced in Pliocene clays by a small subvolcanic body and consequences for the storage of radioactive wastes. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* (1984/4), 155-168
- /LI 97/ Li, G.; Peacor, D. R.; Coombs, D. S. (1997): Transformation of smectite to illite in bentonite and associated sediments from Kaka Point, New Zealand: Contrast in rate and mechanism. - *Clays Clay Min.* (45/1), 54-67
- /LIP 79/ Lippmann, F. (1979): Die Stabilitätsbeziehungen der Tonminerale. - *N. Jb. Min. Abh.* 136, 287 - 309
- /LIP 82/ Lippmann, F. (1982): The thermodynamic status of clay minerals. In: H. van Olphen, Proc. 7. - *International Clay Conf.* Bologna, Pavia, 1981, Elsevier, Amsterdam, 475 - 485
- /LYN 97/ Lynch, F. L.; Mack, L. E.; Land, L. S. (1997): Burial diagenesis of illite/smectite in shales and the origins of authigenic quartz and secondary porosity in sandstones. - *Geochim. Cosmochim. Acta* (61): 1995-2006
- /MAD 98/ Madsen, F. T. (1998): Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal.- *Clay Minerals* (33): 109-129
- /MET 03/ Meyer, Th., Herbert, H.-J. (2003): The Long-Term Performance of Cementitious Materials in Underground Repositories for Nuclear Waste. - *Proceedings of the International Congress on the Chemistry of Cement*, 11 – 16 May 2003 in Durban
- /MOO 97/ Moore, D. M.; Reynolds, R. C. (1997): X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. - *Oxford University Press*: 378 pp

- /NAD 85/ Nadeau, P. H.; Wilson, M. J.; McHardy, W. J.; Tait, J. M. (1985): The conversion of smectite to illite during diagenesis: Evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones. - Mineral. Mag. (49), 393-400
- /PUS 01/ Pusch, R.; Kasbohm, J. (2001): Can the water content of highly compacted bentonite be increased by applying a high water pressure ? - Technical Report TR-01-33, SKB, Stockholm
- /PUS 02/ Pusch, R.; Kasbohm, J. (2002): Alteration of MX-80 by hydrothermal treatment under high salt content conditions. - Technical Report TR-02-06, SKB, Stockholm
- /PYT 82/ Pytte, A. M. (1982): The kinetic of smectite to illite reaction in contact metamorphic shales. - Thesis M.A. Dartmouth College, N. H.
- /RAS 97/ Raske, J. H.; Bryndzia, L. T.; Braunsdorf, N. R.; Murray T. E. (1997): Smectite illitization in Pliocene-age Gulf of Mexico mudrocks. - Clays and Clay Minerals, (45/1): 99 - 109
- /RAS 01/ Rassineux, F.; Griffault, L.; Meunier, A.; Berger, G.; Petit, S.; Vieillard, P.; Zellgui, R.; Munoz, M. (2001): Expandibility-layer stacking relationship during experimental alteration of a Wyoming bentonite in pH 13.5 solutions at 35 and 60 °C. - Clay Minerals (36/2): 197-210
- /REG 80/ Register, J. K.; Brookins, D. G.; Register, M. E.; Lambert, S. J. (1980): Clay mineral-brine interactions during evaporite formation: Lanthanide distribution in WIPP samples. - C.J.M. Northrup, Ed., The Scientific Basis for Nuclear Waste Management. v. II. Plenum Press, New York, p. 445-452
- /ROA 98/ Roaldset, E.; Wei, H.; Grimstad, S. (1998): Smectite to illite conversion by hydrous pyrolysis. - Clay Minerals (33): 147-158
- /ROB 81/ Roberson, H. E.; Lahann, R. W. (1981): Smectite to illite conversion rates: effects of solution Chemistry. - Clays and Clay Minerals (29): 129-135
- /ROS 85/ Rosenberg, P. E.; Kittrick J. A. (1985): Implications of illite/smectite stability diagrams: A discussion. - Clays and Clay Minerals (33): 561-562

- /SAS 87/ Sass, B.; Rosenberg, P. E.; Kittrick, J. A. (1987): The stability of illite/ smectite during diagenesis: An experimental study. - *Geochim. Cosmochim. Acta.* (51): 2103-2115
- /SCH 92/ Schmidt, W.; Sitz, P.; Kessler, J. (1992): Physikalische und chemische Eigenschaften von Bentonit als Verfüll- und Versiegelungsmaterial bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle.- NAGRA, 93-37
- /SRO 84/ Srodon, J.; Eberl, D. D. (1984): Preburial and post-burial illitization of smectite. - Program and Abstracts, 21. Annual Meeting of the Clay Minerals Society, Baton Rouge, LA, USA. Sept. 30 - Oct. 3 1984, 111-112
- /SRO 92/ Srodon, J.; Elsass, F.; Mchardy, W. J.; Morgan, D. J. (1992): Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. - *Clay Minerals* (27/2): 137-158
- /SRO 94/ Srodon, J.; Elsass, F. (1994): Effect of the shape of fundamental particles on XRD characteristics of illitic minerals. - *Eur. J. Mineral.*, (6): 113-122
- /ŠUC 93/ Sucha, V.; Kraus, I.; Gerthofferova, H.; Petes, J.; Serekova, M. (1993): Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak Basin. - *Clay Minerals*, (28): 243-253
- /ŠUC 96/ Šucha, V.; Srodon, J.; Elsass, F.; McHardy, W. J. (1996): Particle shape versus coherent scattering domain of illite/smectite: Evidence from HRTEM of Dolná Ves clays. - *Clays and Clay Minerals*, (44): 665-671
- /TSO 95/ Tsotomu, S.; Takashi, M.; Hiroshi, I.; Toshihiko, O. (1995): Effect of crystallochemistry of starting materials on the rate of smectite to illite reaction. - *Materials Research Society Symp.Proc.* (353): 239-246
- /VEL 63/ Velde, B. (1963): Diagenetic reactions in Clays. - In A. Parker und B. W. Shellwood (eds.): *Sediment Diagenesis*, - NATOASI Ser. C,(115): 215 - 268; D. Reidel Publ. Co., Dordrecht
- /WAN 86/ Wanner, H. (1986): Modelling interaction of deep groundwaters with bentonites and radionuclide speciation, Nagra, Technical Report (86-21)

- /WAN 88/ Wanner, H.: Modelling Interaction of deep groundwaters with bentonite and radionuklide speciation. - NAGRA Tech. Rep. NTB (86-12)
- /WHI 88/ Whitney, G.; Northrop, H. R. (1988): Experimental investigation of the smectite to illite reaction: Dual reaction mechanism and oxygen-isotope systematics. - Am. Mineral. (73): 77-90
- /WHI 90/ Whitney, G. (1990): Role of water in the smectite-to-illite reaction. - Clays and Clay Minerals (38): 343-350
- /WIT 94/ Wittke, W. (1994): Eigenschaften hochverdichteter Bentonite - Ergebnisse einer Literaturstudie. - unveröffentlichter Bericht
- /ZÖL 93/ Zöllner, M. H. (1993): Charakterisierung von Illitkristallen durch konvergente Elektronenbeugung. - Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V.: 211-220 (Beiträge zur Jahrestagung der DTTG 1992)

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Stabilitätsfelder von Smektit und Illit im System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ bei 25 °C /JAS 93/	2
Abb. 4.1	Röntgendiffraktogramm eines Texturpräparates der Fraktion < 2 µm der Gorleben-Deckgebirgsprobe 5878.....	25
Abb. 4.2	Charakterisierung der Muskovit-Montmorillonit-Wechselagerungsstrukturen in den Proben 5875, 5876, 5877 und 5878 hinsichtlich des Illitschichtanteiles dieser Wechselagerungen (Differenzierung mittels TEM-EDX).....	28
Abb. 4.3	Lage des Ostslowakischen Beckens innerhalb des Pannonischen Systems des Neogen-Beckens.....	32
Abb. 4.4	Quellfähigkeit in Abhängigkeit von der Versenkungsteufe in salinaren (offene Kreise) und salzfreien Bentoniten (geschlossene Kreise) aus verschiedenen Bohrungen aus dem Ostslowakischen Becken /SUC 93/.....	34
Abb. 4.5	Berechnetes Modell der Zeit/Temperatur – Abhängigkeit der Tonprobe Senné 45 1/5.....	35
Abb. 4.6	Ternärdarstellung der Ladungsverteilung in smektitischen Komponenten in Böden indianischer Siedlungshügel (Probe Anterro 1; Darstellung in Anlehnung an /KÖS 77/; Abb. aus /KAS 01/	39
Abb. 5.1	Transmissionselektronenmikroskopisch-morphologische Typisierung von Montmorillonit im MX-80.....	48
Abb. 6.1	Methodik und Versuchsdurchführung. Probenaufbereitung, -behandlung und Analytik.....	52
Abb. 6.2	Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung	53

Abb. 6.3	Schematische Darstellung eines Probenbehälters im Anschnitt.....	54
Abb. 6.4	Kombination von Fitting-Prozeduren mit Newmode-Modellierung von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen aus /MOO 97/ am Friedländer Ton < 2 µm.....	60
Abb. 6.5	Ermittlung der Illit-Montmorillonit-Verteilung im Friedländer Ton aus Fourierdiagrammen durch /LAH 80/	60
Abb. 6.6	XRD-Profilanalyse zur Bestimmung der ‚Coherent Scattering Domains‘ (CSD) mittels BWA-Interferenzfunktion und Mud Master /EBE 96/	61
Abb. 7.1	Entfaltung des (060)-Interferenzbereiches von Schichtsilikaten (1.50 Å bei dioktaedrischen und 1.53 Å bei trioktaedrischen Schichtsilikaten)	105
Abb. 7.2	Neubildungen in den IP21-Zement-Probenserien (diverse Zeolithe und Serpentin-Minerale) am Beispiel der Probe IP21+Zement 150 °C 214 d	109
Abb. 7.3	Asymmetrie der (002)-Montmorillonit-Interferenz in Röntgengtextur-Diffraktogrammen – ein Hinweis auf das Vorkommen von irreversibel kontrahierten Schichten oder von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen gemeinsam mit Montmorillonit ?	112
Abb. 7.4	Beispiel Friedländer Ton: Vergleich von Ergebnissen mittels WinFit-Peakentfaltungen (oben) mit früheren Fouriertransformations-Arbeiten /LAH 80/ zur Bestimmung des Illit-Schichtanteiles in Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen (unten).....	114
Abb. 7.5	TEM-Durchstrahlungsaufnahme einer Probe in NaCl-Lösung mit FeCl ₃ bei 25 °C nach 25 Tagen Reaktionszeit (25.000-fache Vergrößerung).....	117

Abb. 7.6	MX-80 unbehandelt: Typisches ringförmiges Elektronenbeugungsbild bei turbostratischer Anordnung der Schichten zueinander bei unbehandelten Montmorillonit-Aggregaten.....	118
Abb. 7.7	MX-80 behandelt: Zunehmender Übergang von turbostratischer Anordnung der Schichten im Montmorillonit (ringförmiges Elektronenbeugungsbild) zu diskreten Beugungsmaxima. Dabei sind teilweise diese Einzelreflexe nicht üblicherweise kreisförmig ausgebildet, sondern oval bzw. sichelförmig.....	118
Abb. 7.8	MX-80 behandelt: Diskrete Beugungsmaxima eines xenomorphen Blättchens infolge gleicher Orientierung sämtlicher Schichten des Aggregates zueinander. Herausbildung eines 1M-Polytyps.	118
Abb. 7.9	Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in NaCl- und IP21-Lösung bei 25 °C nach 53 Tagen.....	121
Abb. 7.10	Ladungsverteilung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in NaCl- und IP21-Lösung bei 25 °C nach 53 Tagen.....	122
Abb. 7.11	Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in NaCl-bei 25 °C nach 10-580 Tagen Reaktionszeit.....	123
Abb. 7.12	Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in NaCl- und IP21-Lösung bei 25 °C nach 10-580 Tagen Reaktionszeit	124
Abb. 7.13	Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in NaCl-Lösung mit Additive bei 25, 90 und 150 °C nach 53 Tagen Reaktionszeit.....	125
Abb. 7.14	Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in IP21-Lösung mit Additive bei 25, 90 und 150 °C nach 53 Tagen Reaktionszeit.....	126

Abb. 7.15	Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in NaCl-Lösung mit Additive bei 25, 90 und 150 °C nach 122 Tagen Reaktionszeit.....	127
Abb. 7.16	Oktaederschichtbesetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten in IP21-Lösung mit Additive bei 25, 90 und 150 °C nach 122 Tagen Reaktionszeit.....	128
Abb. 7.17	Darstellung der Verteilung von Montmorillonit und Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen in den Reaktionsprodukten der Serie NaCl 25 °C im Verlaufe der Reaktionszeit von 10 bis 580 Tagen (TEM-EDX)	131
Abb. 7.18	Darstellung der Verteilung von Montmorillonit und Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen in den Reaktionsprodukten der Serie IP21 25 °C im Verlaufe der Reaktionszeit von 10 bis 580 Tagen (TEM-EDX)	132
Abb. 7.19	Zeitliche und temperaturabhängige Entwicklung der Montmorillonit und Illit-Montmorillonit-Wechselagerung in den Reaktionsprodukten der untersuchten Systeme.	133
Abb. 7.20	Zeitliche und temperaturabhängige Entwicklung der Montmorillonit und Illit-Montmorillonit-Wechselagerung in den Reaktionsprodukten im System NaCl-Lösung mit FeCl ₃	134
Abb. 7.21	TEM-Abbildung und TEM-EDX-Punktanalysen von Tonmineralneubildungen/-alterationen am Beispiel der Probe IP21+Zement 150° 122 Tage: Neubildungen: C, D, E = Übergangsstruktur von dioktaedrischem Smektit mit dioktaedrischem Vermikulit, F, G = Saponit	139
Abb. 7.22	HR-TEM-Aufnahme (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) der Probe NaCl 25 °C 53 Tage (BS01H02SX); Vergrößerung: 100.000x	140

Abb. 7.23	HR-TEM-Aufnahme (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) der Probe NaCl 90 °C 53 Tage (BS03H06SX); Vergrößerung: 100.000x	140
Abb. 7.24	HR-TEM-Aufnahme (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) der Probe NaCl 150 °C 53 Tage (BS05H02SX); Vergrößerung: 100.000x	141
Abb. 7.25	HR-TEM-Aufnahme (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) der Probe NaCl+Zement 25 °C 53 Tage (BS13H05SX); Vergrößerung: 100.000x.....	141
Abb. 7.26	HR-TEM-Aufnahme (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) der Probe NaCl+Zement 25 °C 53 Tage mit Beispiel der Auswertung zur Partikelhöhen (BS13H05SX); Vergrößerung: 100.000x	142
Abb. 7.27	HR-TEM (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) der Probenreihe NaCl 53 Tage 25 °C, 90 °C und 150 °C: Häufigkeitsverteilung der Schicht-Anzahl je Schichtverband („stack“)	143
Abb. 7.28	HR-TEM (Ultra-Mikrotomschnitt, Harzeinbettung) – Häufigkeitsverteilung der Schicht-Anzahl je Schichtverband („stack“): Vergleich der Probe NaCl 53 Tage 25 °C mit NaCl+Zement 52 Tage 25 °C.....	144
Abb. 7.29	Wasseraufnahmefähigkeit ausgewählter Reaktionsprodukte aus den Probenreihen NaCl sowie Additiva (ENSLIN-Prinzip, Schüttkegel, normiert auf 1 g Einwaage Feststoff).....	147
Abb. 7.30	Wasseraufnahmefähigkeit ausgewählter Reaktionsprodukte aus den Probenreihen IP21 sowie Additiva (ENSLIN-Prinzip, Schüttkegel, normiert auf 1 g Einwaage Feststoff).....	148
Abb. 7.31	Zeitreihendarstellung der Wasseraufnahmefähigkeit der Reaktionsprodukte des NaCl-Lösungssystems bei 25 °C	149

Abb. 7.32	Zeitreihendarstellung der Wasseraufnahmefähigkeit der Reaktionsprodukte des NaCl+Zement-Lösungssystems bei 25 °C.....	150
Abb. 7.33	Zeitreihendarstellung der Wasseraufnahmefähigkeit der Reaktionsprodukte des IP21-Lösungssystems bei 150 °C.....	151
Abb. 7.34	Zeitreihendarstellung der Wasseraufnahmefähigkeit der Reaktionsprodukte des IP21+Zement-Lösungssystems bei 150 °C	152
Abb. 7.35	Generalisierung der Entwicklung der Wasseraufnahmefähigkeit in Abhängigkeit mit der Dauer der Kontaktzeit - Typ I: kontinuierliche Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit mit zunehmender Kontaktzeit (von 1 - 4).....	152
Abb. 7.36	Generalisierung der Entwicklung der Wasseraufnahmefähigkeit in Abhängigkeit mit der Dauer der Kontaktzeit - Typ II: Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit mit zunehmender Kontaktzeit mit zwischen-zeitlicher Erhöhung (von 1 - 4).....	153
Abb. 7.37	Modellierung der Wasseraufnahme von Ton mit inneren Oberflächen.....	156
Abb. 7.38	Modellierung der Wasseraufnahme von Ton ohne innere Oberflächen.....	157
Abb. 8.1	Defektstrukturen in c^* ; rechts: Schematische Darstellung des Schichtenverlaufs; links: HR-TEM-Aufnahme von Montmorillonit auf Calcigel-Bentonit mit einer Häufung Defektstrukturen (Pfeile).....	160
Abb. 8.2	Pseudo-log-normale Verteilung der Partikelhöhen der Reaktionsprodukte des Systems NaCl-Lösung+Zement bei 90 °C nach 214 Tagen Reaktionszeit.....	163
Abb. 8.3	Asymptotische Verteilung der Partikelhöhen der Reaktionspunkte des Systems NaCl-Lösung+Zement bei 90°C nach 307 Tagen Reaktionszeit	163

Abb. 8.4	Veränderungen der Partikelhöhenverteilung in den Reaktionsprodukten mit NaCl-Lösung in Abhängigkeit von der Kontaktzeit	166
Abb. 8.5	Veränderungen der Partikelhöhenverteilung in den Reaktionsprodukten mit IP21-Lösung in Abhängigkeit von der Kontaktzeit	167
Abb. 8.6	Gegenüberstellung der mittleren Partikelhöhe und äußeren Oberfläche für Montmorillonit-Partikel in den Reaktionsprodukten.....	172
Abb. 8.7	Vergleich von unbehandeltem MX-80 und 30 Tage lang in deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur gelagerten Montmorillonit.....	175
Abb. 8.8	Röntgenographische (001)-Montmorillonit-Peakposition am luft-trockenen Texturpräparat mit Hinweis auf ein oszillierendes Verhalten der Parameter-Entwicklung	178
Abb. 8.9	Oszillierendes Verhalten der BET-Messwerte an ausgewählten Reaktionsprodukten	179
Abb. 8.10	Verhalten des Parameters Kationenaustauschkapazität (CEC) von Na-Montmorillonit (Wyoming) in alkalischer Lösung	180
Abb. 8.11	'Interlayer-by-Interlayer'-Transformation als Feststoffreaktion nach /ALT 97/ als ein Vorschlag zur Erklärung des temporären Auftretens von Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen in den Reaktionsprodukten	183

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1	Verteilung unterschiedlicher Tonminerale in einem geologischen Standardprofil /WIT 94/.....	3
Tab. 3.1	Typisierte Übersicht der bislang erfassten Publikationen zu den experimentellen Parametern Temperatur und Lösungszusammensetzung.....	8
Tab. 3.2a	Gruppe der Publikationen von Experimenten, in denen erkennbare Veränderungen der Mineralstruktur beschrieben wurden.....	11
Tab. 3.2b	Gruppe der Publikationen von Experimenten, in denen keine erkennbaren Veränderungen der Mineralstruktur beschrieben wurden.....	12
Tab. 4.1	Chemische Zusammensetzung der Betonit-Eluate aus dem Ostslowakischen Becken.....	36
Tab. 4.2	K-Ar-Datierung zweier salzhaltiger Bentonite aus dem Ostslowakischen Becken. S_{XRD} – Smektit-Anteil nach XRD.....	37
Tab. 5.1	Chemische Analyse des Original MX-80 (GRS-Laboranalyse 18007).....	45
Tab. 5.2	Fraktionierungsergebnis der Probe MX80 mittels Atterberg in Gegenüberstellung mit adaptierten Literaturdaten [in Masse-%], Masseverlust bei 4%.....	46
Tab. 5.3	Semiquantitativer Mineralbestand der Probe MX80 (Gesamtprobe und Fraktion < 2 μ m) nach Röntgendiffraktometrie, Differentialthermoanalyse und Transmissionslektronenmikroskopie (%)......	47
Tab. 5.4	Rezeptur für die eingesetzte Hallit-Calciumgesättigte Lösung.....	50
Tab. 6.1	Gegenüberstellung Zentrifugation und Dialyse (1 S = 1 A/V).....	56

Tab. 6.2	Beispiel für eine komplexe Phasenanalyse mittels Transmissionselektronenmikroskopie	66
Tab. 7.1	Siliziumgehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung.....	72
Tab. 7.2	Aluminiumgehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung	74
Tab. 7.3	Kaliumgehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung.....	76
Tab. 7.4	Magnesiumgehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung	78
Tab. 7.5	Calciumgehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung.....	80
Tab. 7.6	Eisengehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung.....	82
Tab. 7.7	Sulfatgehalte im Zentrifugat der NaCl-Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung.....	84
Tab. 7.8	Siliziumgehalte im Zentrifugat der MgCl ₂ -Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung	86
Tab. 7.9	Aluminiumgehalte im Zentrifugat der MgCl ₂ -Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung	88
Tab. 7.10	Kaliumgehalte im Zentrifugat der MgCl ₂ -Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung.....	90

Tab. 7.11	Magnesiumgehalte im Zentrifugat der $MgCl_2$ - Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung	92
Tab. 7.12	Calciumgehalte im Zentrifugat der $MgCl_2$ - Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung	93
Tab. 7.13	Eisengehalte im Zentrifugat der $MgCl_2$ - Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung.....	95
Tab. 7.14	Sulfatgehalte im Zentrifugat der $MgCl_2$ - Lösung mit grafischer Darstellung der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung.....	97
Tab. 7.15	Übersicht zu der in Pulver-Diffraktogrammen in Spuren erkennbaren Bande bei 6.1 Å (Böhmit od. 002-Montmorillonit ?)	102
Tab. 7.16	Übersicht zu möglichen weiteren in Pulver-Diffraktogrammen in Spuren erkennbaren neu gebildeten Phasen.....	103
Tab. 7.17	Röntgendiffraktometrischer Nachweis von Analcim in der Probenreihe NaCl+Zement 150 °C (Pulverpräparation) (Koinzidenzen bestehen mit Montmorillonit)	104
Tab. 7.18	Übersicht zu in XRD-Textur-Diffraktogrammen in Spuren erkennbaren möglichen Neubildungen (s. Abb. 7.2)	111
Tab. 7.19	Übersicht zu Illit-Schichtanteilen (in %) in vermuteten Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen anhand von Peakentfaltungen mittels WinFit-Software	115
Tab. 7.20	Übersicht zu den CSD-Werten (in Å) aus den (001)-Interferenzen von ethylenglykol-gesättigten Montmorillonit der Reaktionsprodukte (mittels WinFit-Software)	115

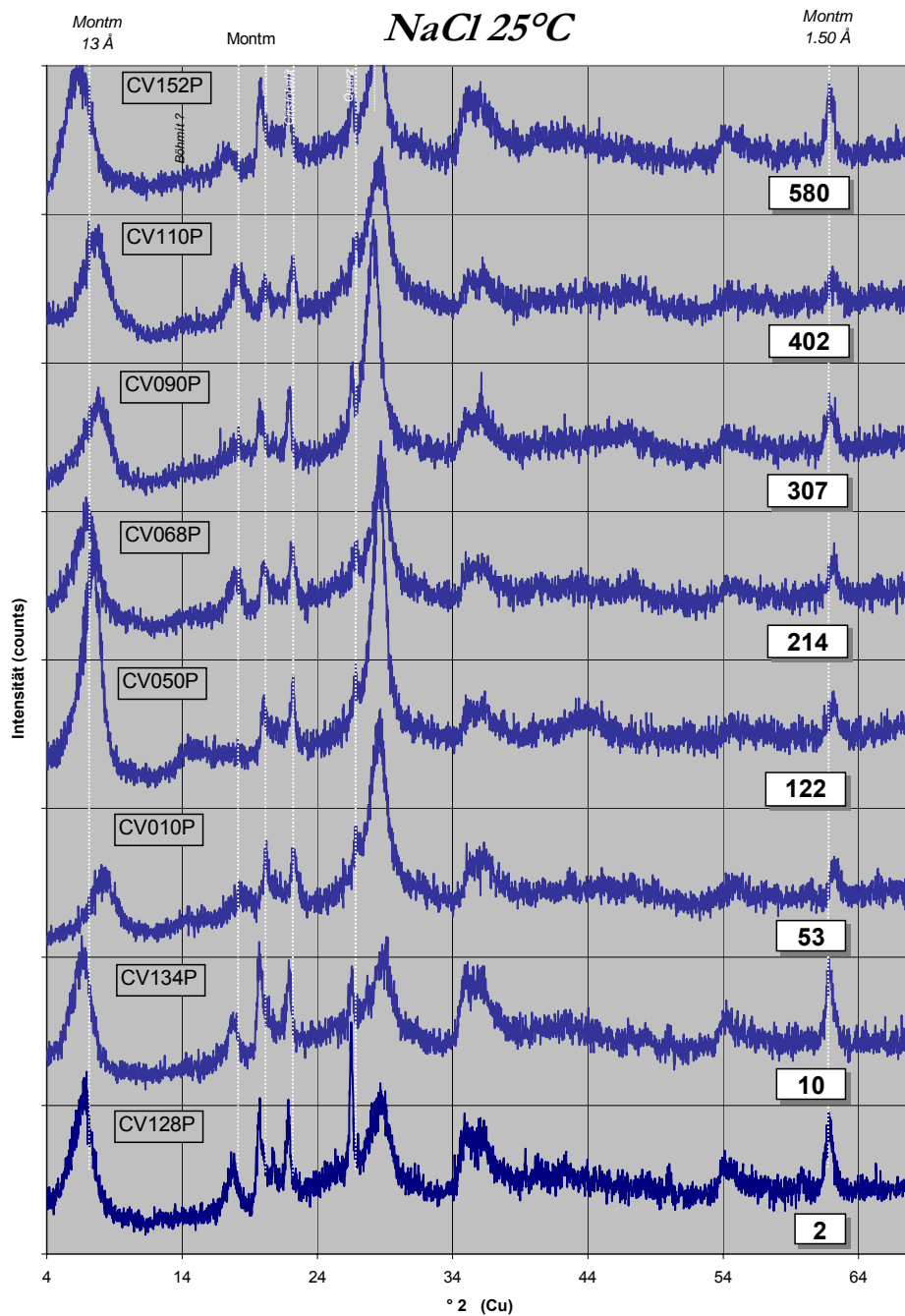
Tab. 7.21	Übersicht zur mittleren Zusammensetzung von Montmorillonit in den Reaktionsprodukten mittels TEM-EDX am Beispiel der Serien NaCl 25 °C und IP21 25 °C	120
Tab. 7.22	Verteilung von Montmorillonit und Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen in den Reaktionsprodukten der Serie NaCl 25 °C und IP21 25 °C im Verlaufe der Reaktionszeit von 10 bis 580 Tagen (Datengrundlage für Abb. 7.17, Abb. 7.18)	132
Tab. 7.23	Übersicht zu möglichen Neubildungen/Alterationen in den Reaktionsprodukten (analysiert mittels TEM-EDX)	135
Tab. 7.24	BET-Messungen an den Probenserien NaCl 25 °C, NaCl+Zement 25 °C, IP21 150 °C sowie am MX-80 Bentonit und MX-80 < 2 µm (BET nach Brunauer-Emmet-Teller).....	145
Tab. 8.1	Übersicht zu möglichen Alterationen von Montmorillonit und Auflistung der entsprechenden Nachweisquellen	160
Tab. 8.2	Übersicht mehrerer Methoden zur Partikelhöhenverteilung an ausgewählten Reaktionsprodukten.....	162

11 Anhang Tafeln I - XXIV

Röntendiffraktogramme an Pulverpräparaten

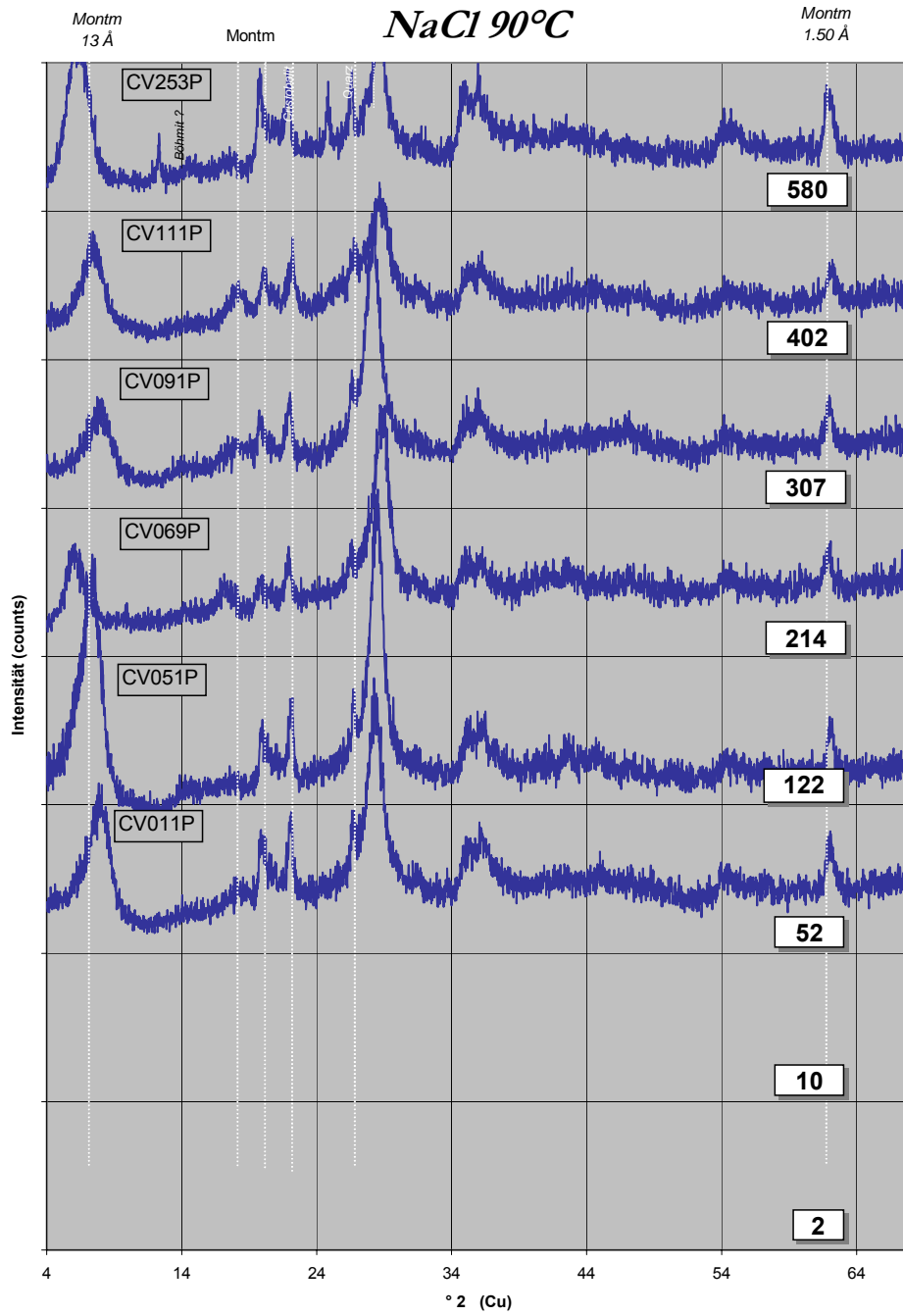
TAFEL I

Röntgendiffraktogramme Pulver



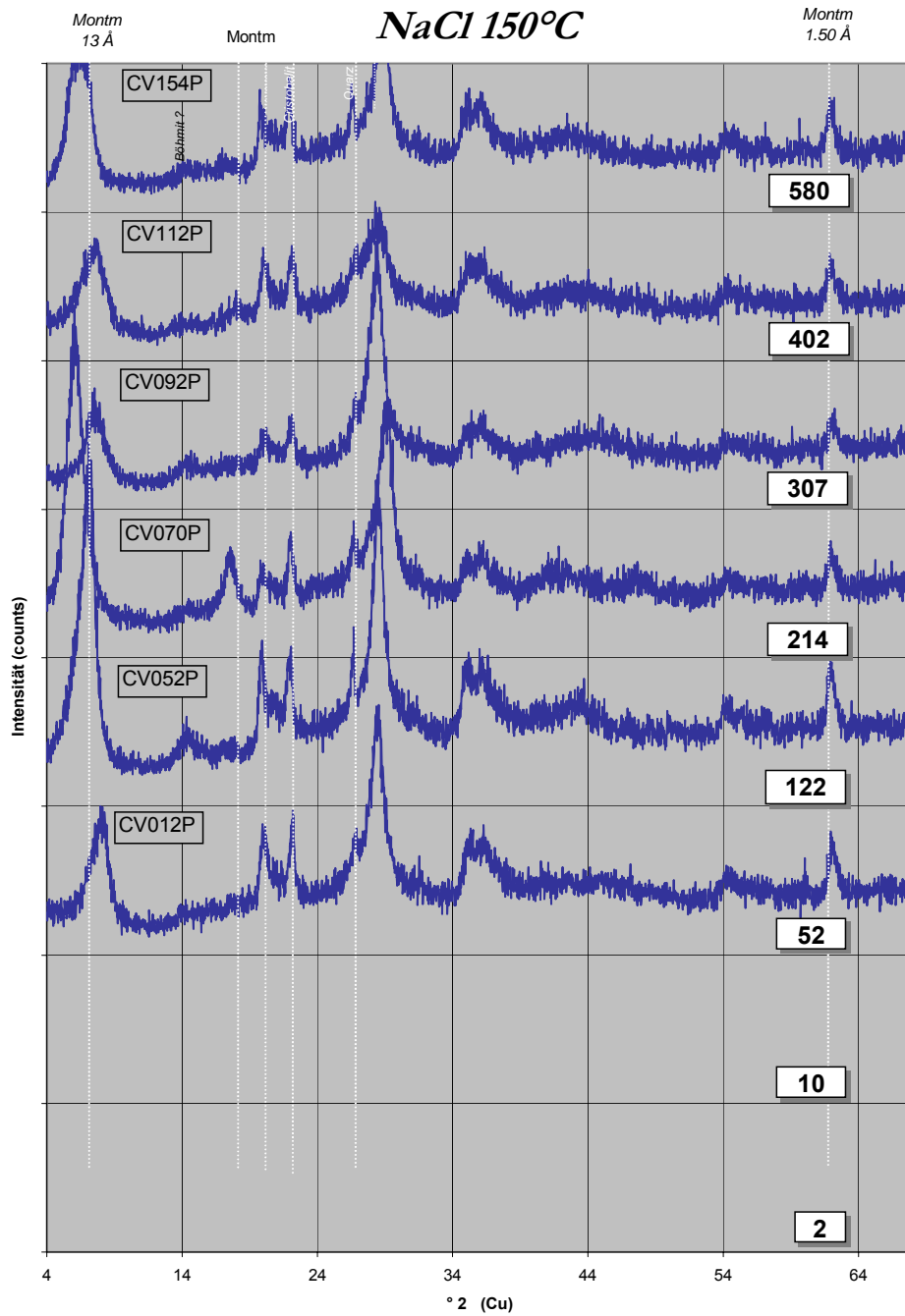
TAFEL II

Röntgendiffraktogramme Pulver



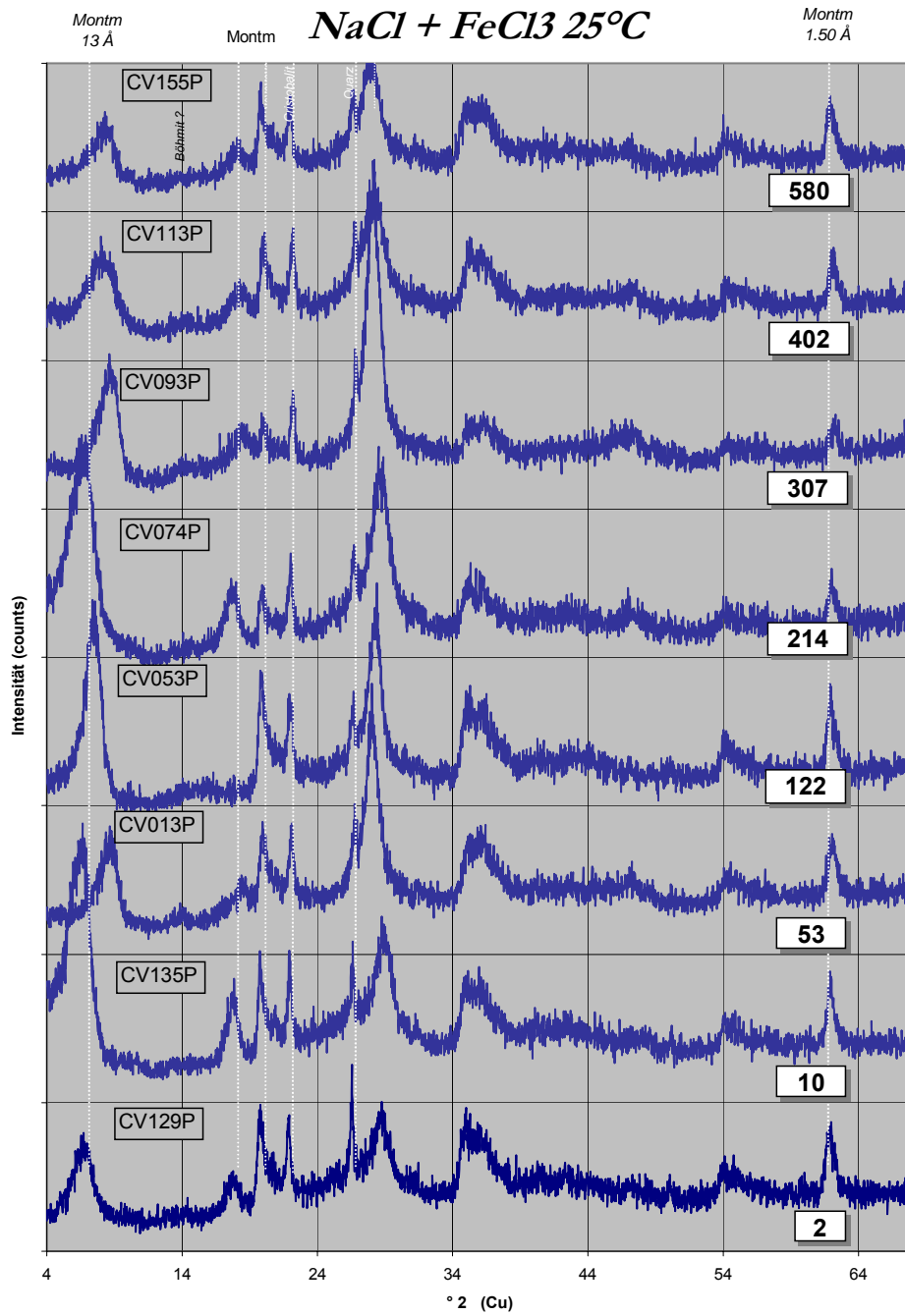
TAFEL III

Röntgendiffraktogramme Pulver



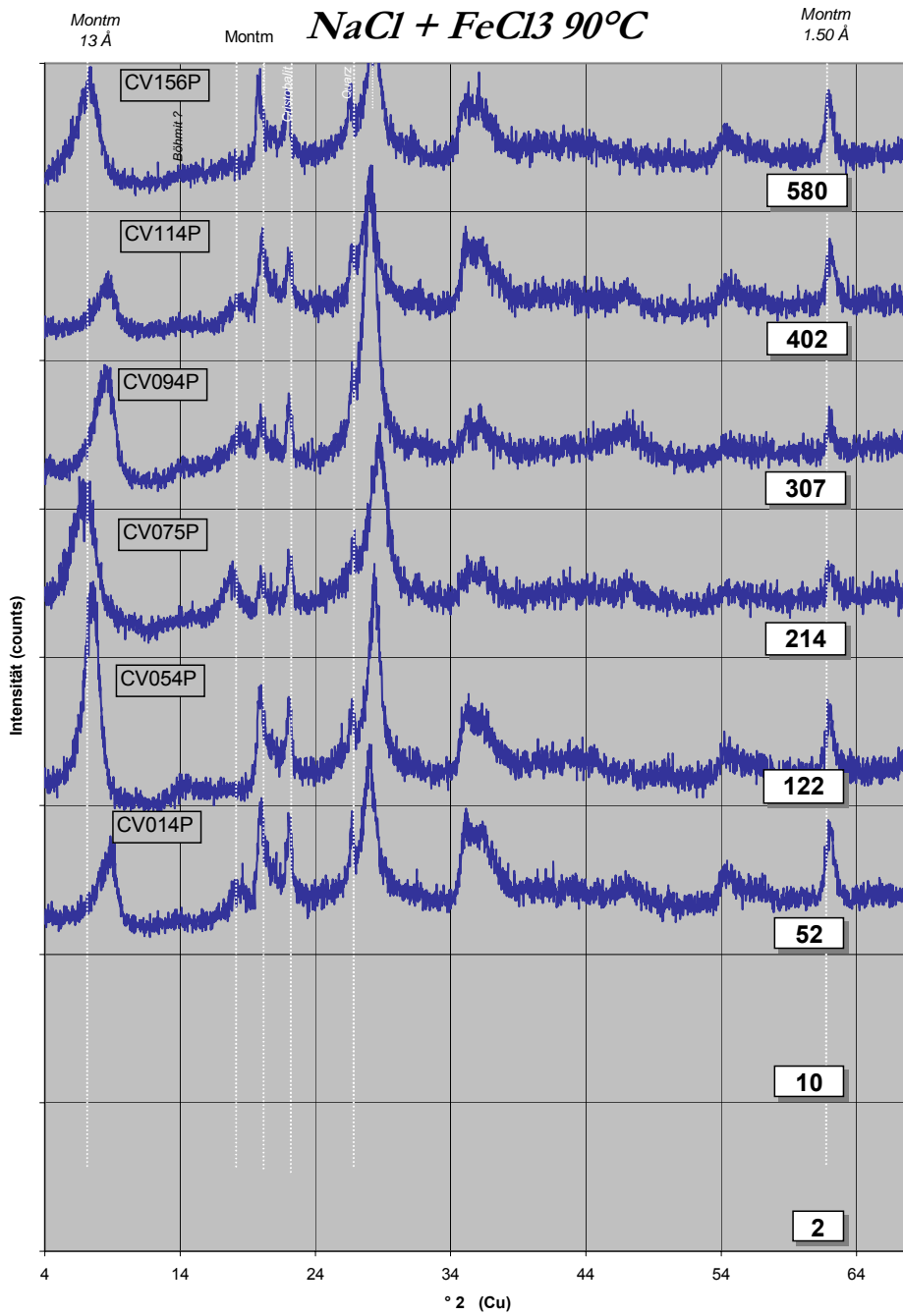
TAFEL IV

Röntgendiffraktogramme Pulver



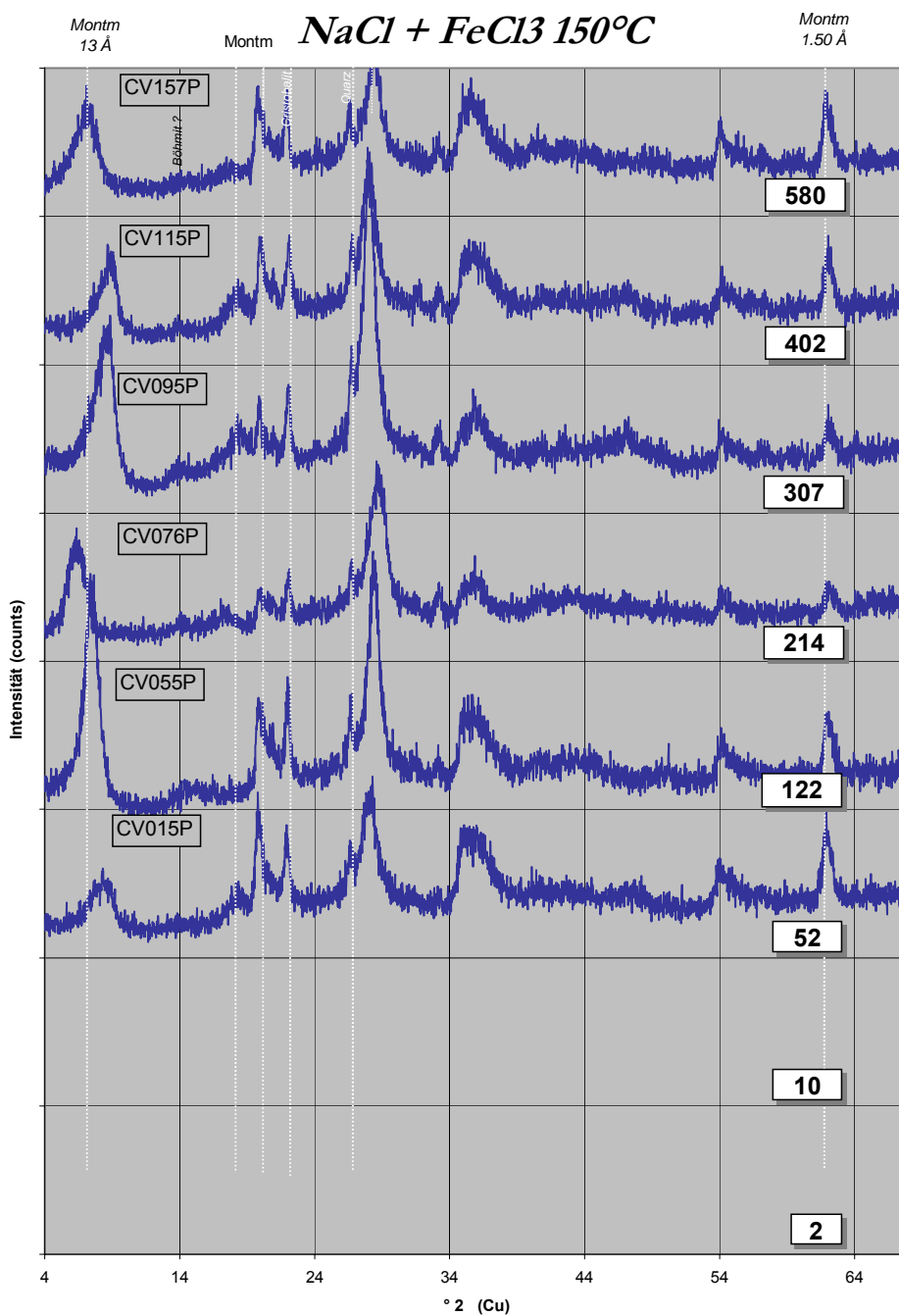
TAFEL V

Röntgendiffraktogramme Pulver



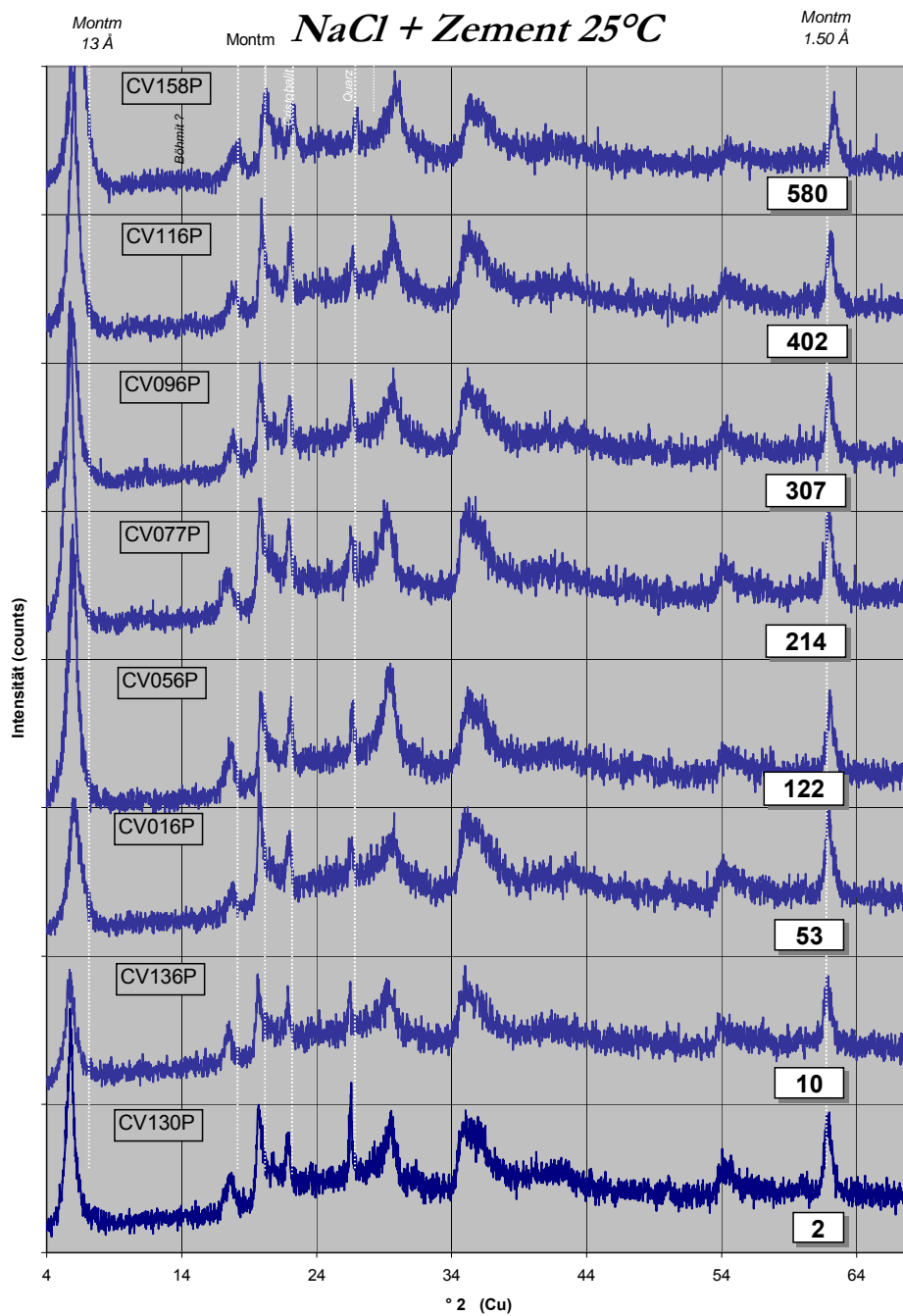
TAFEL VI

Röntgendiffraktogramme Pulver



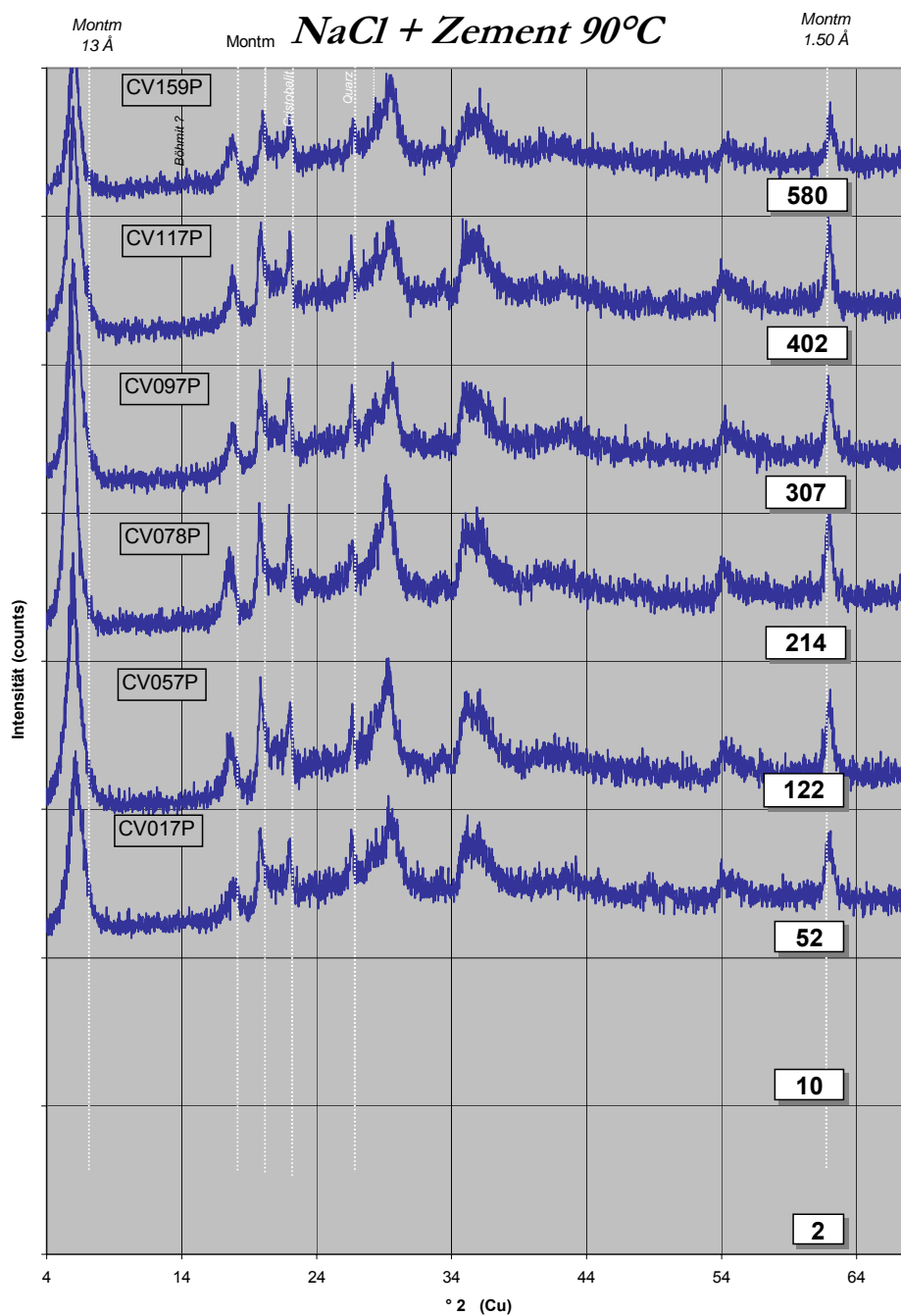
TAFEL VII

Röntgendiffraktogramme Pulver



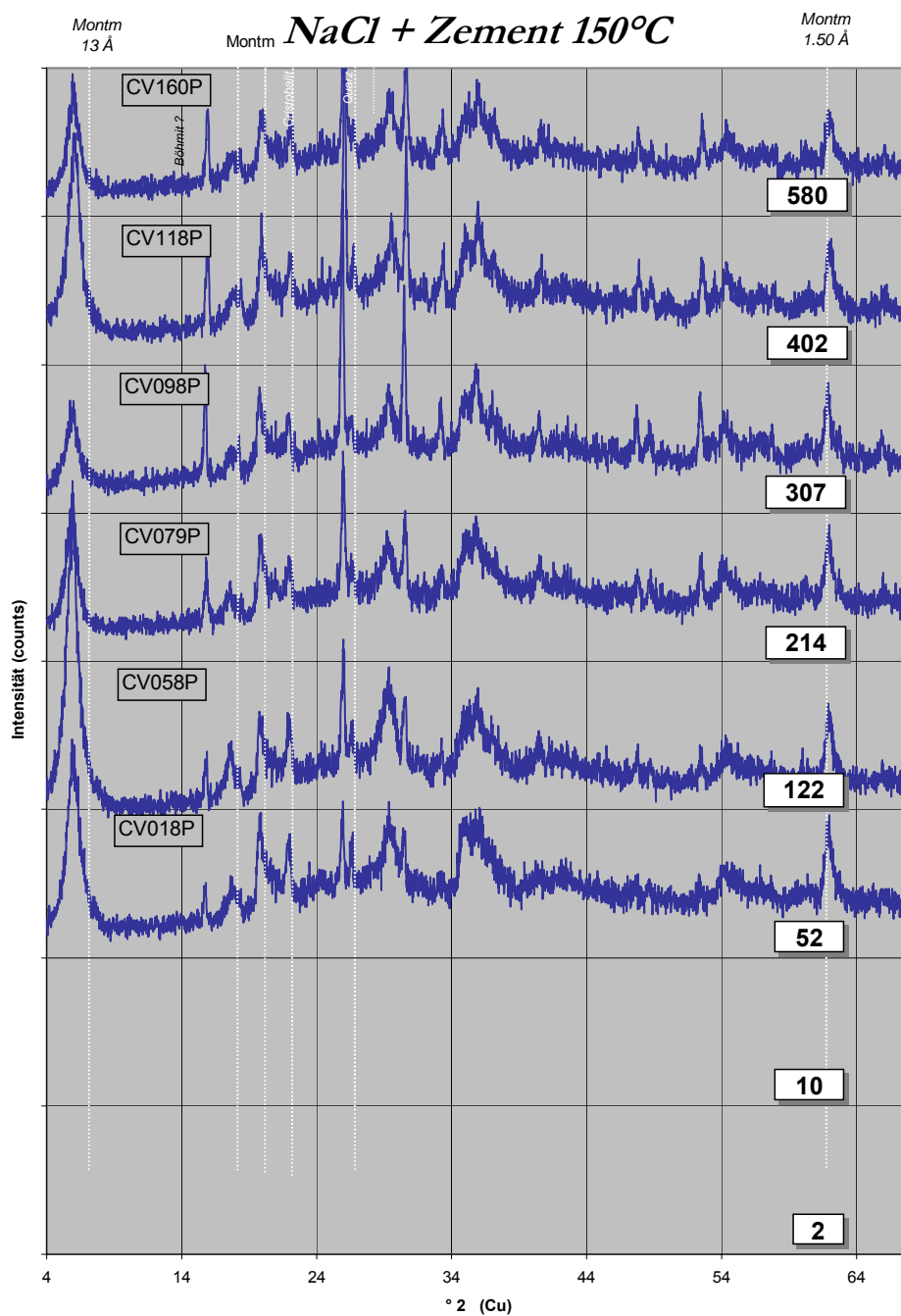
TAFEL VIII

Röntgendiffraktogramme Pulver



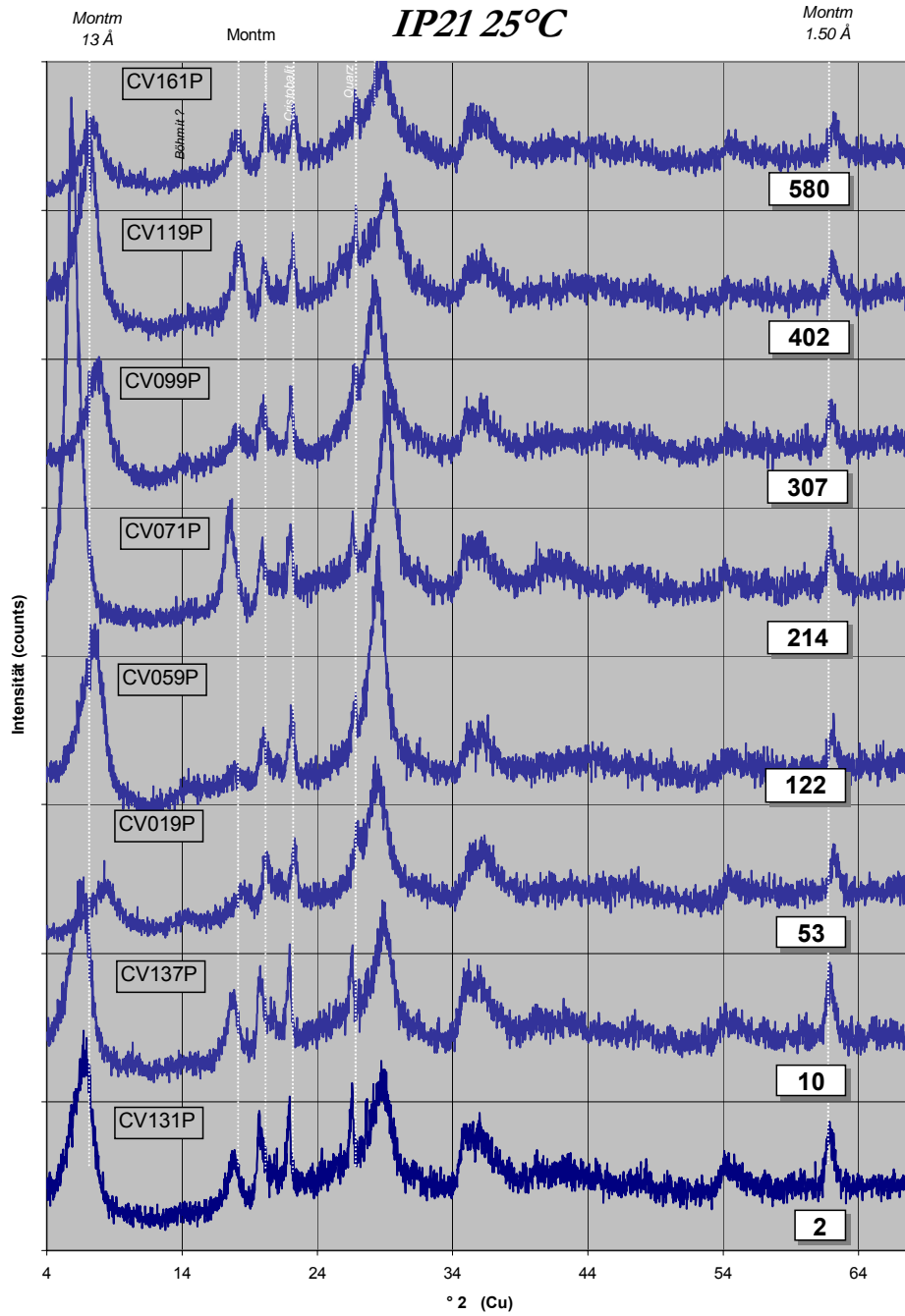
TAFEL IX

Röntgendiffraktogramme Pulver



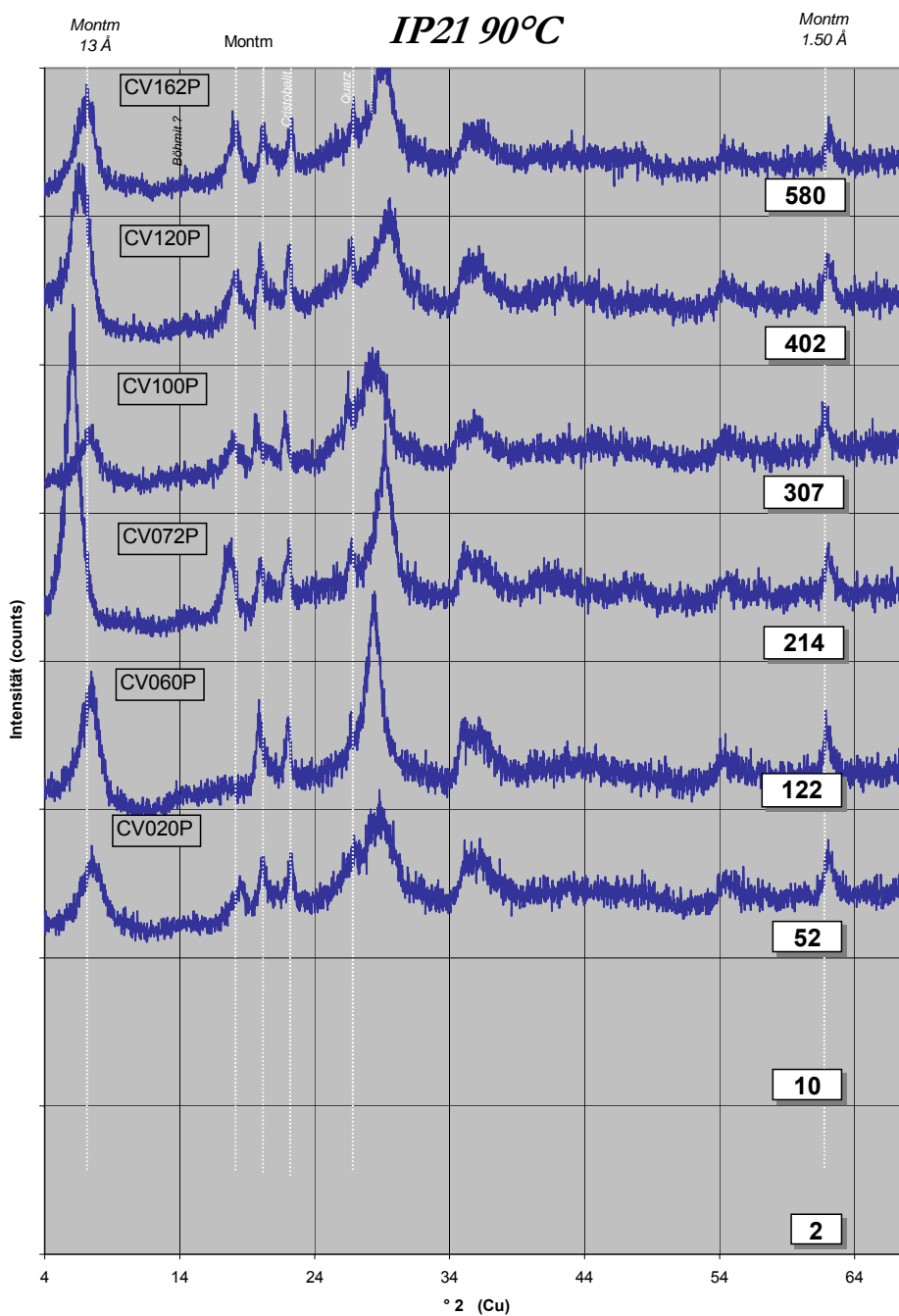
TAFEL X

Röntgendiffraktogramme Pulver



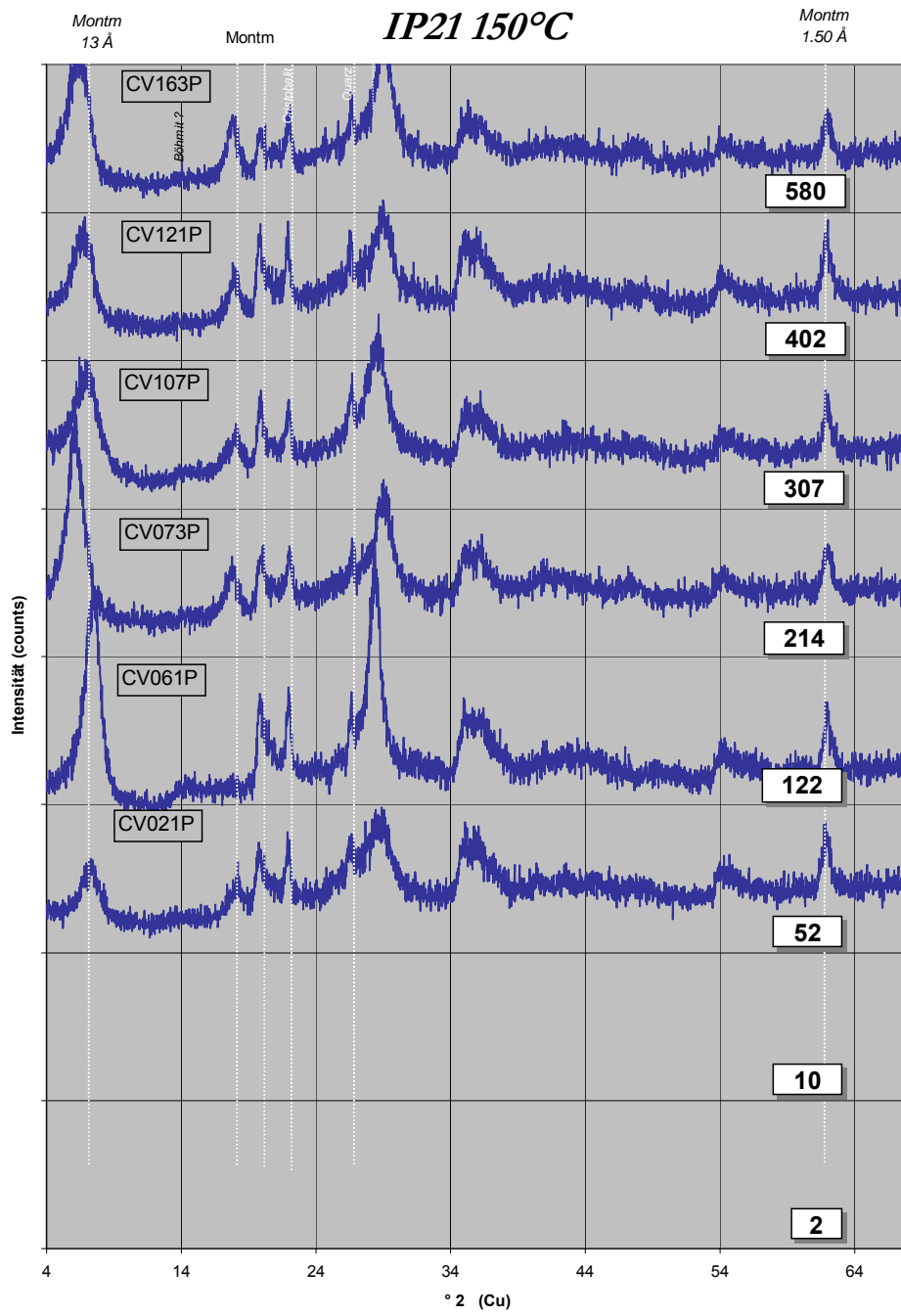
TAFEL XI

Röntgendiffraktogramme Pulver



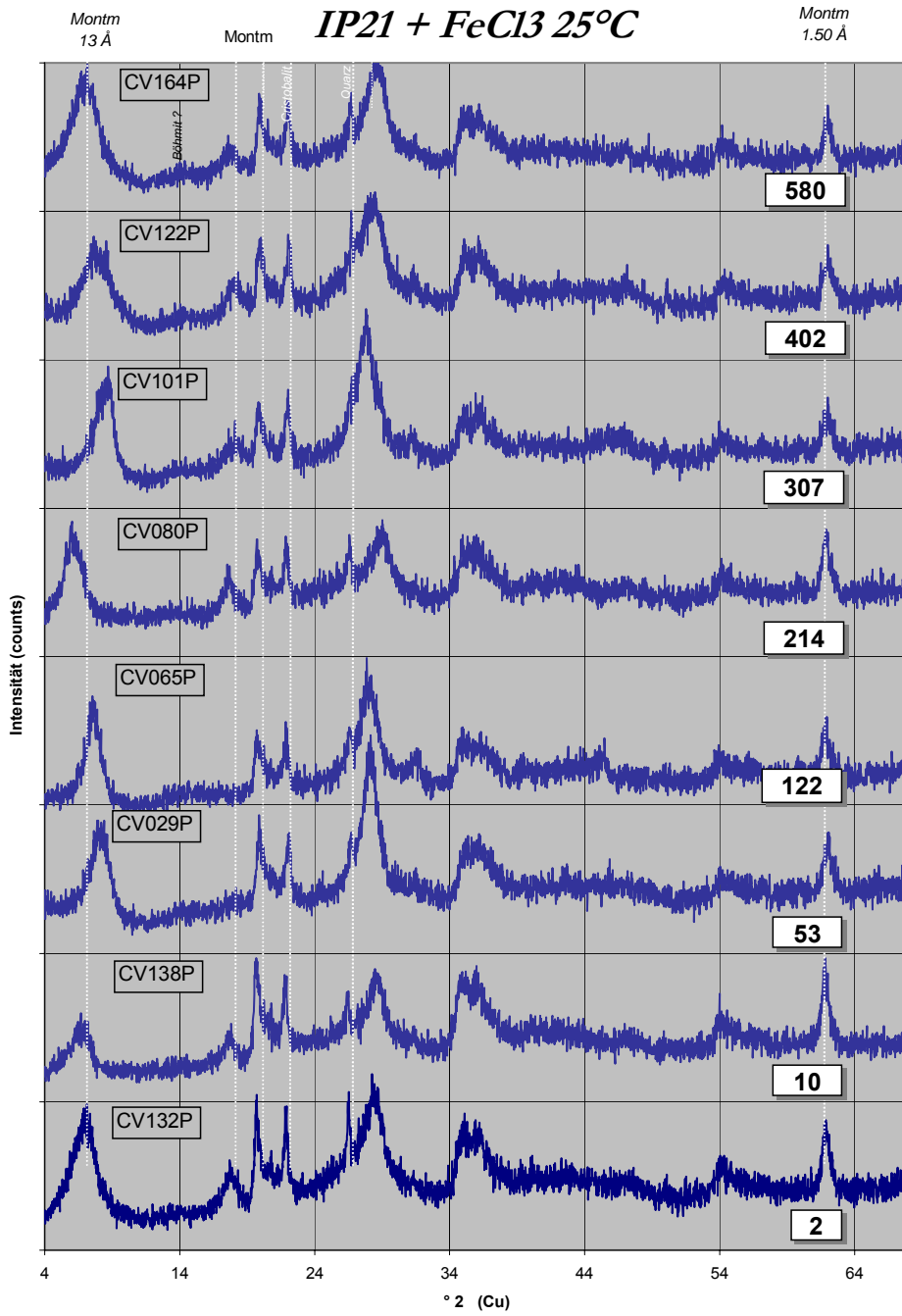
TAFEL XII

Röntgendiffraktogramme Pulver



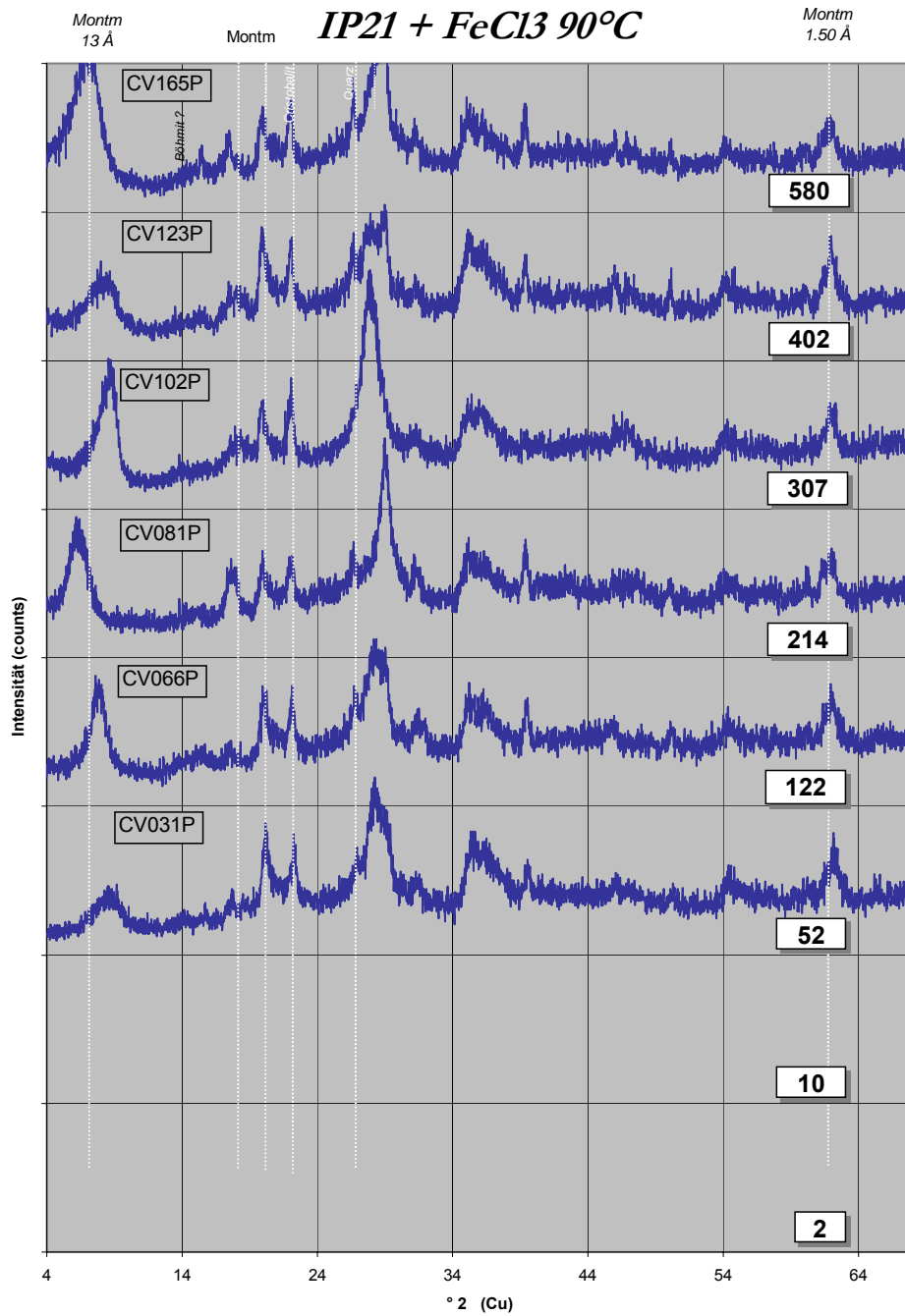
TAFEL XIII

Röntgendiffraktogramme Pulver



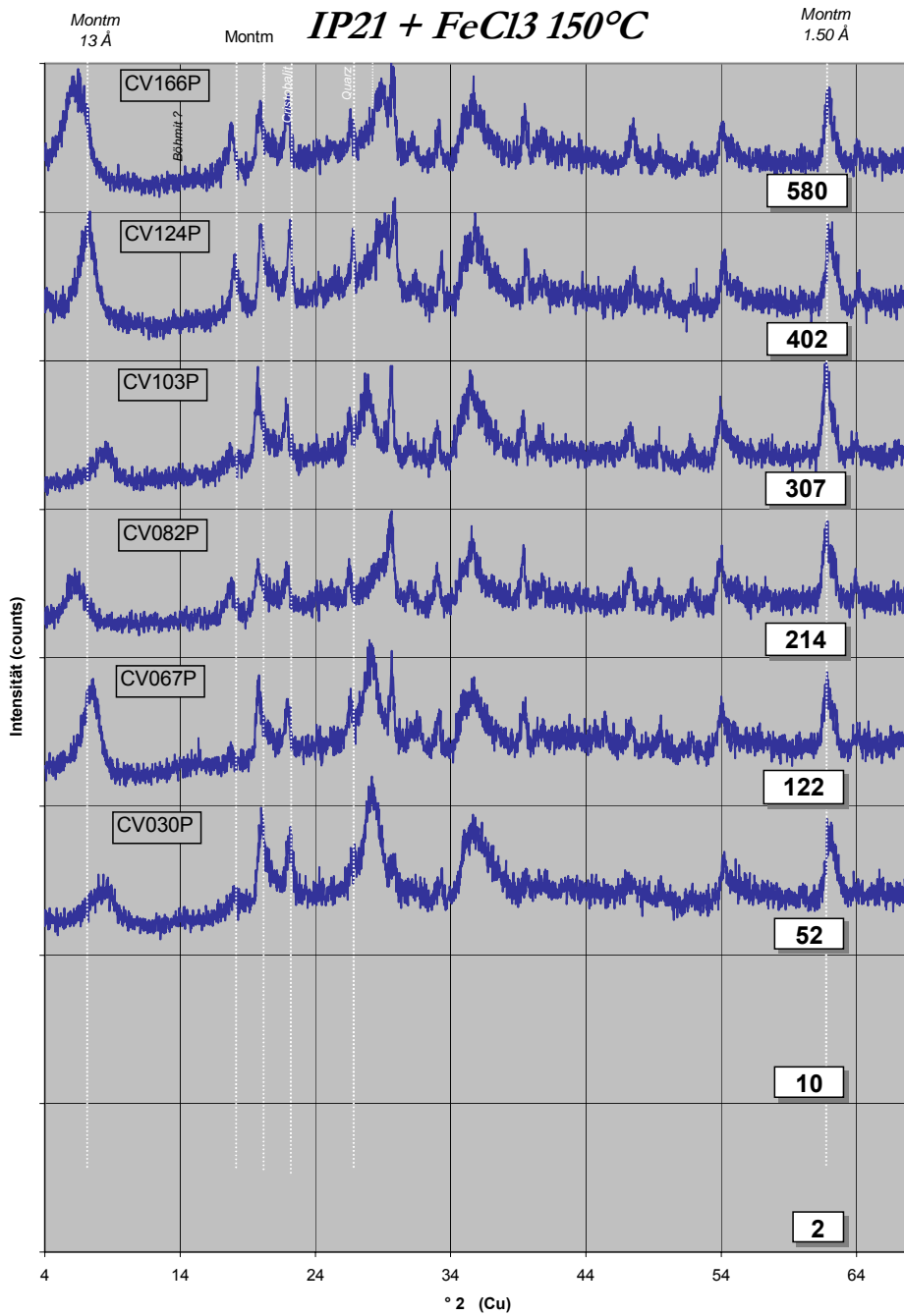
TAFEL XIV

Röntgendiffraktogramme Pulver



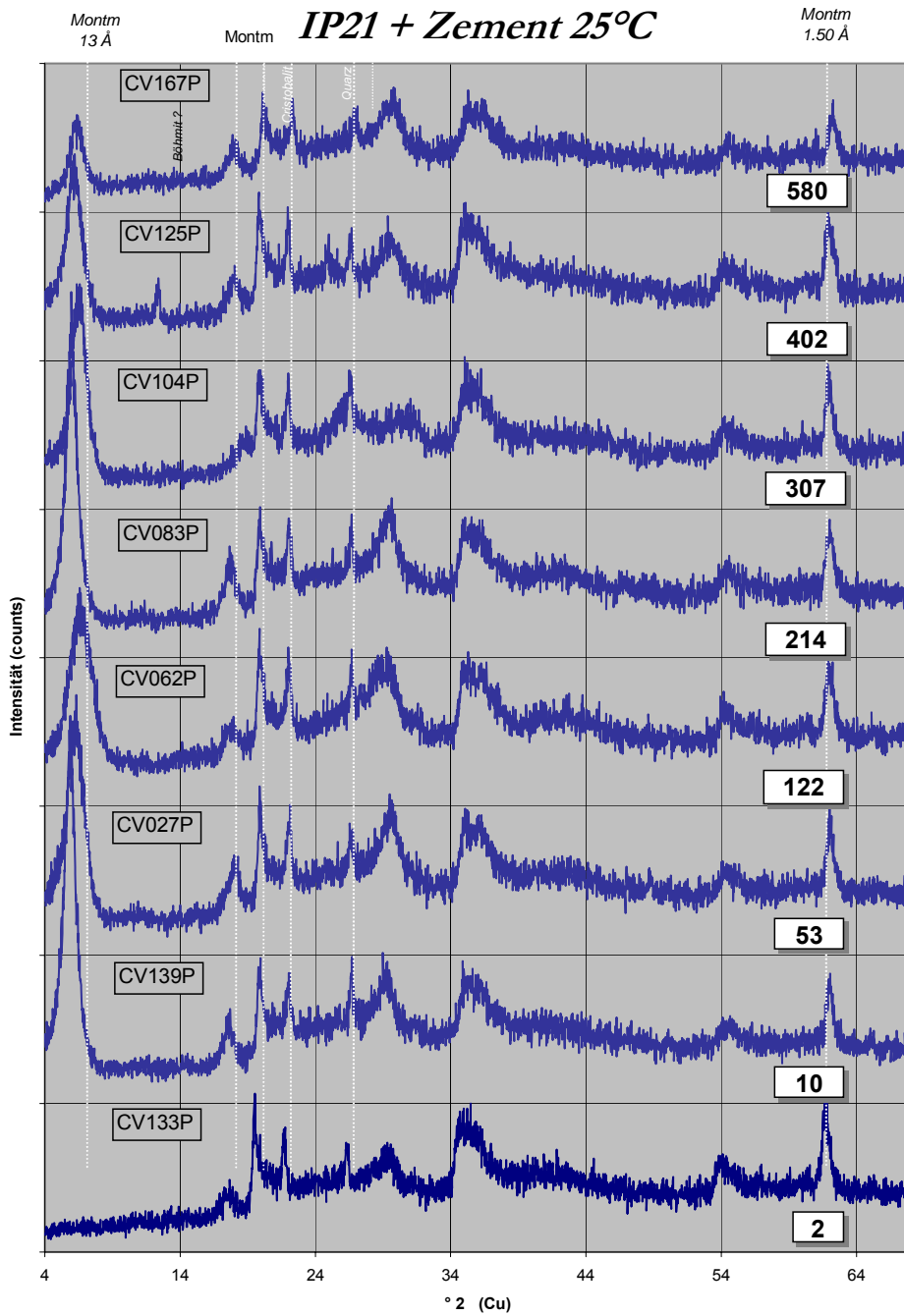
TAFEL XV

Röntgendiffraktogramme Pulver



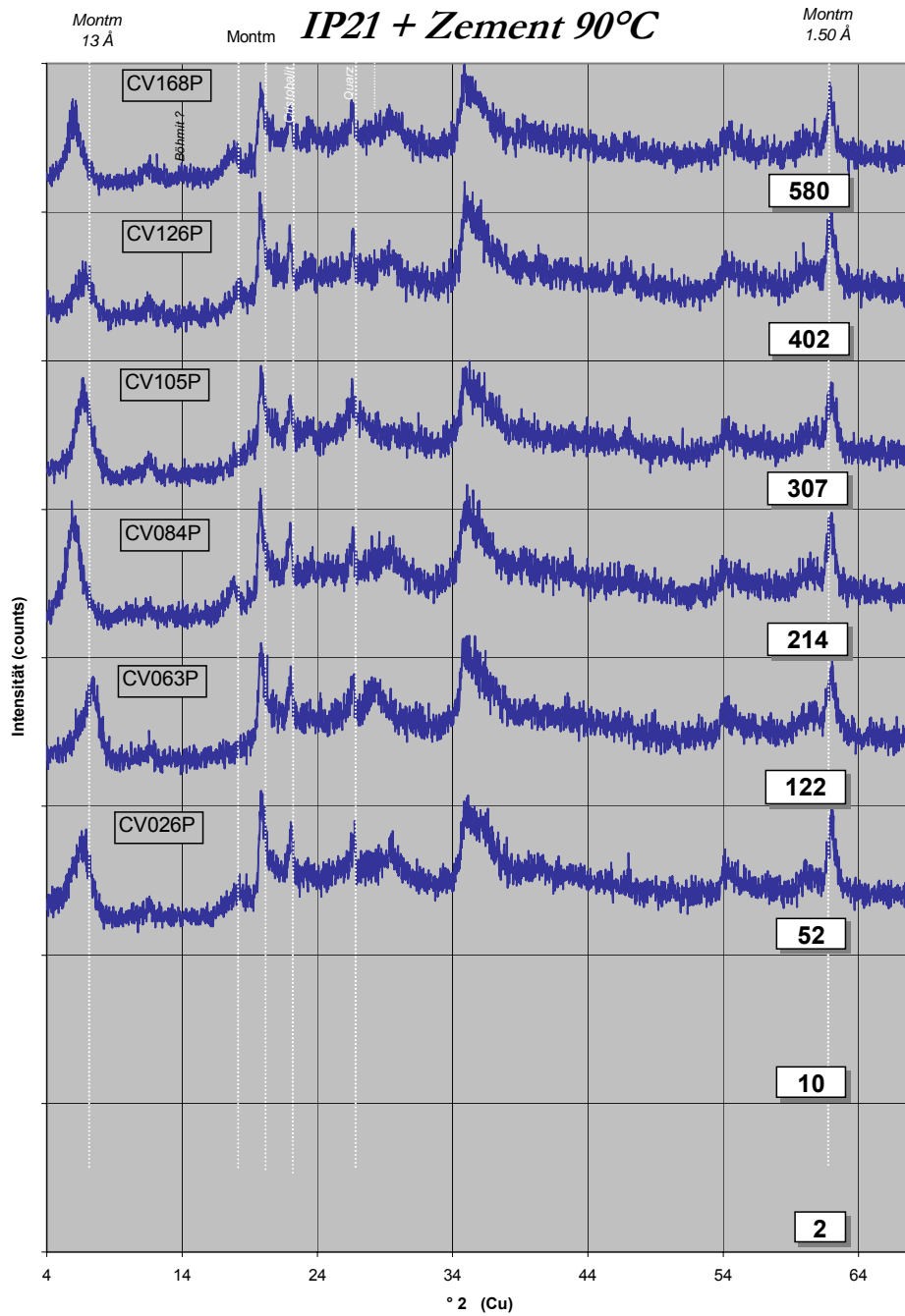
TAFEL XVI

Röntgendiffraktogramme Pulver



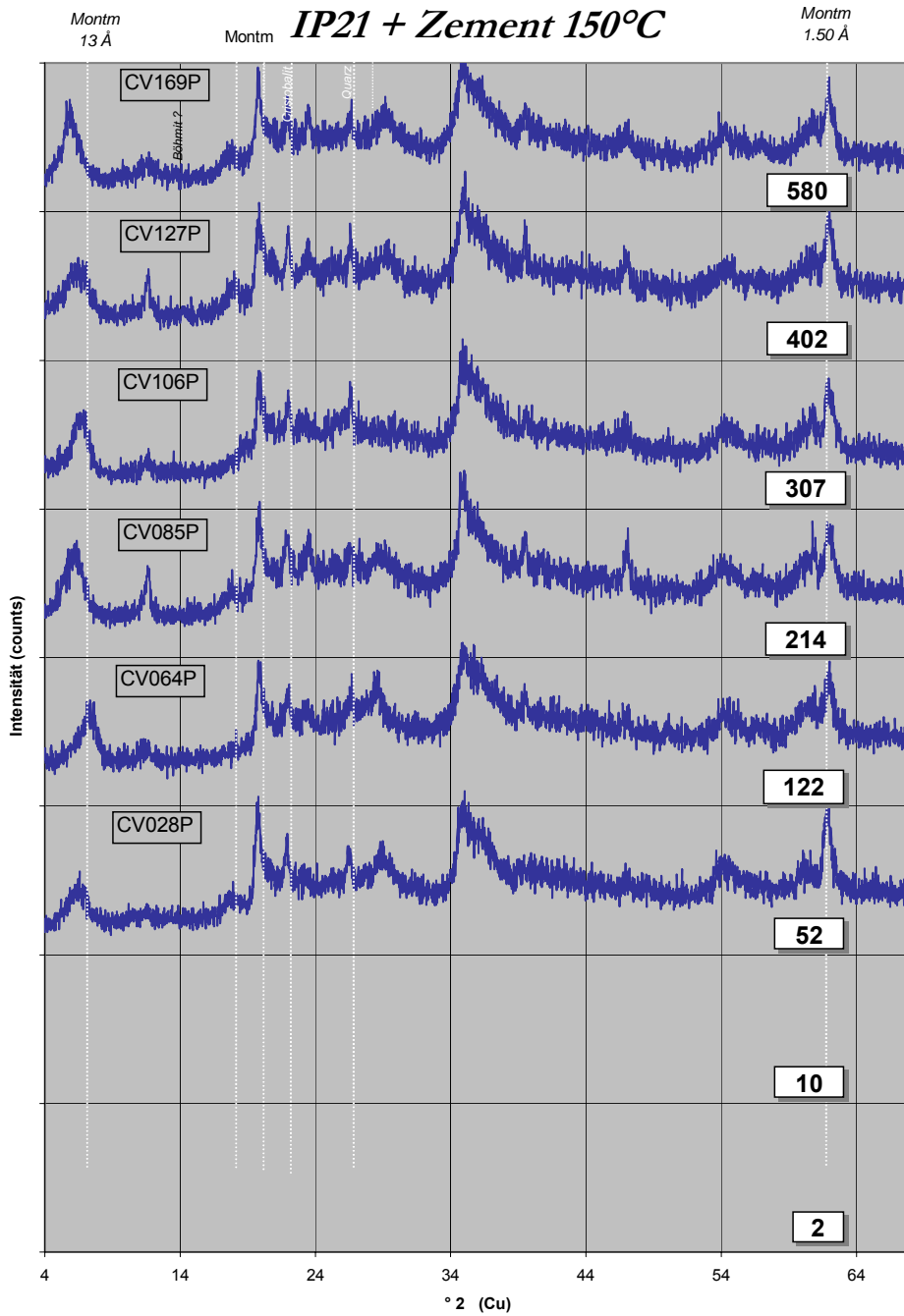
TAFEL XVII

Röntgendiffraktogramme Pulver



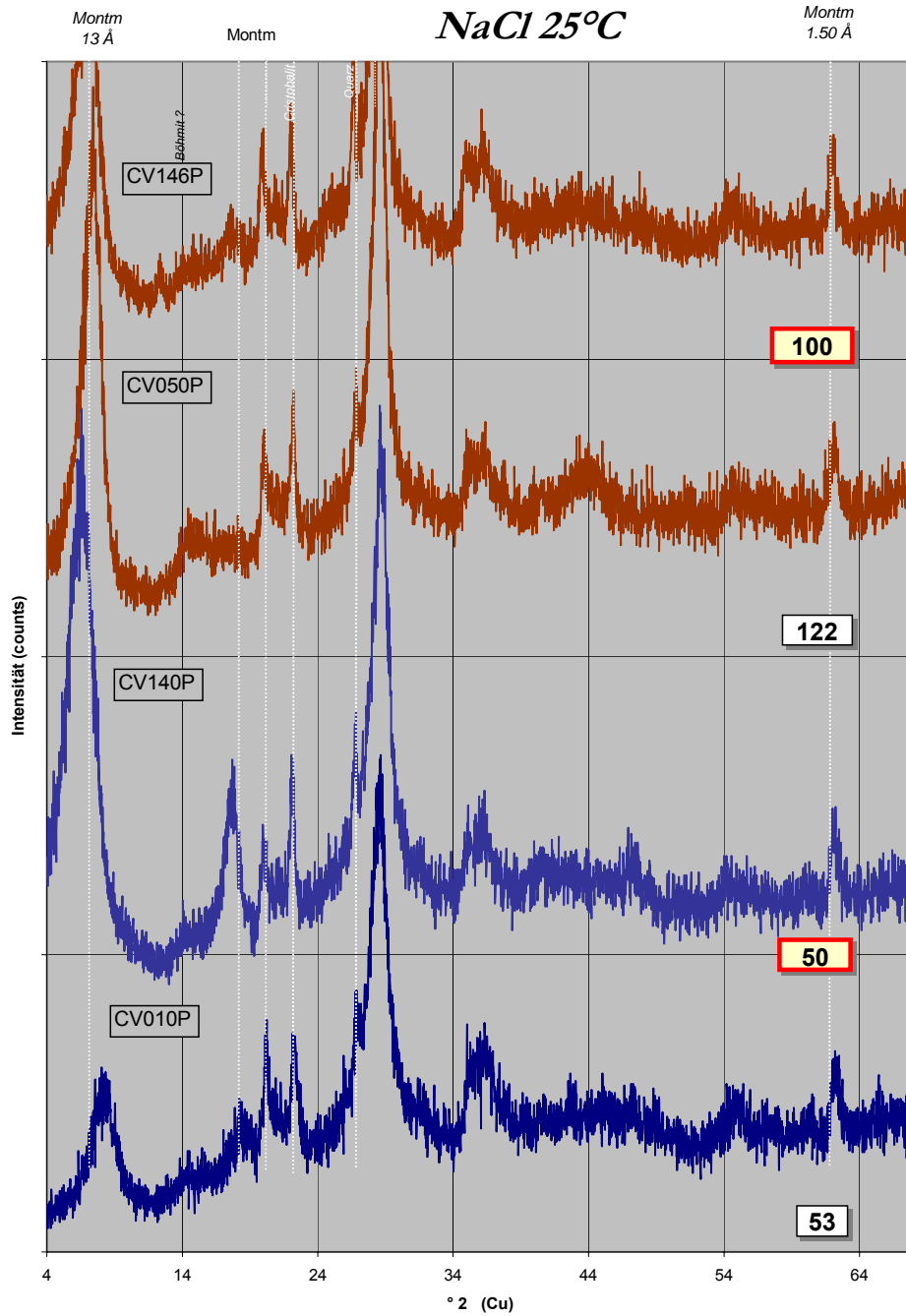
TAFEL XVIII

Röntgendiffraktogramme Pulver



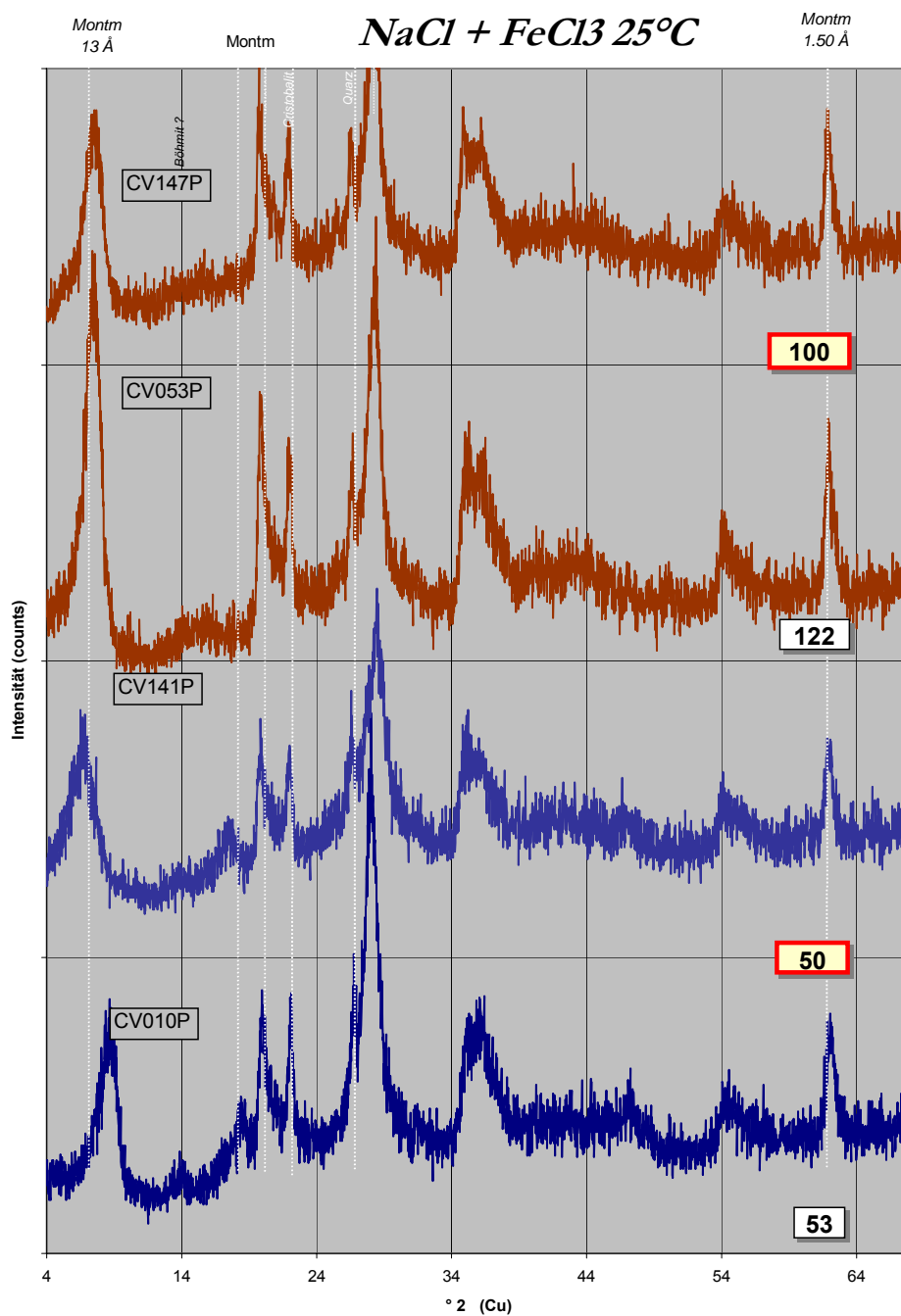
TAFEL IXX

Röntgendiffraktogramme Pulver



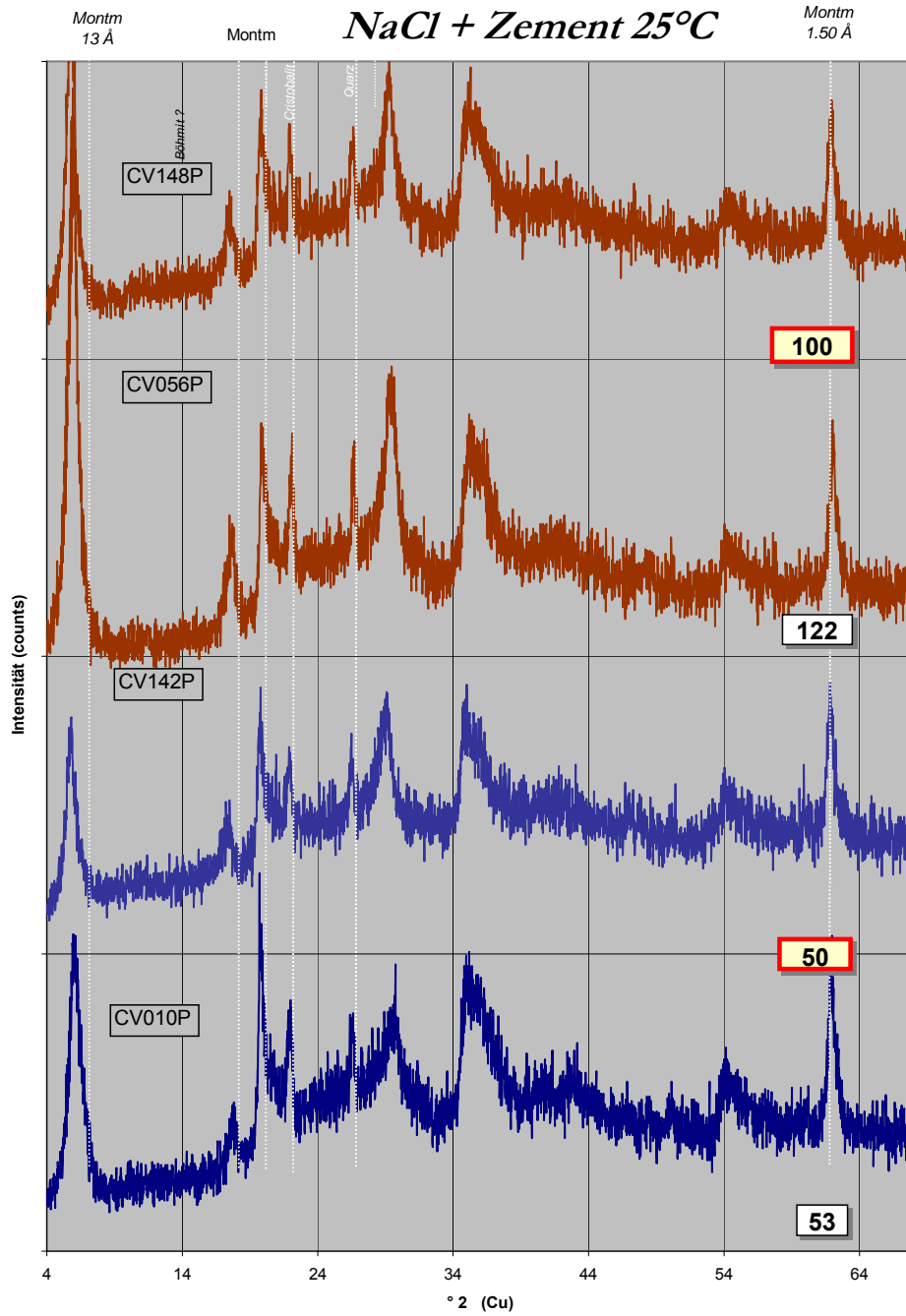
TAFEL XX

Röntgendiffraktogramme Pulver



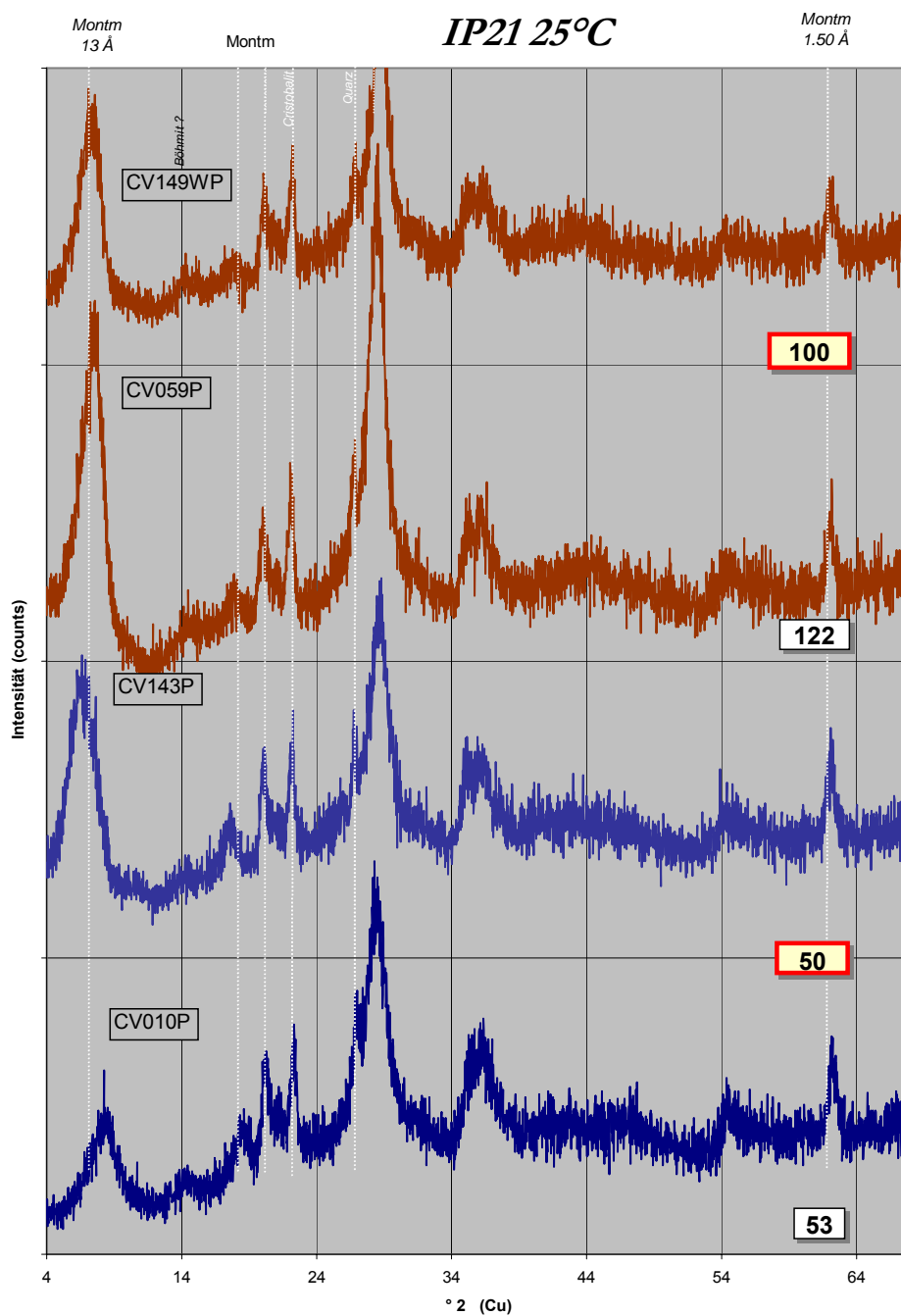
TAFEL XXI

Röntgendiffraktogramme Pulver



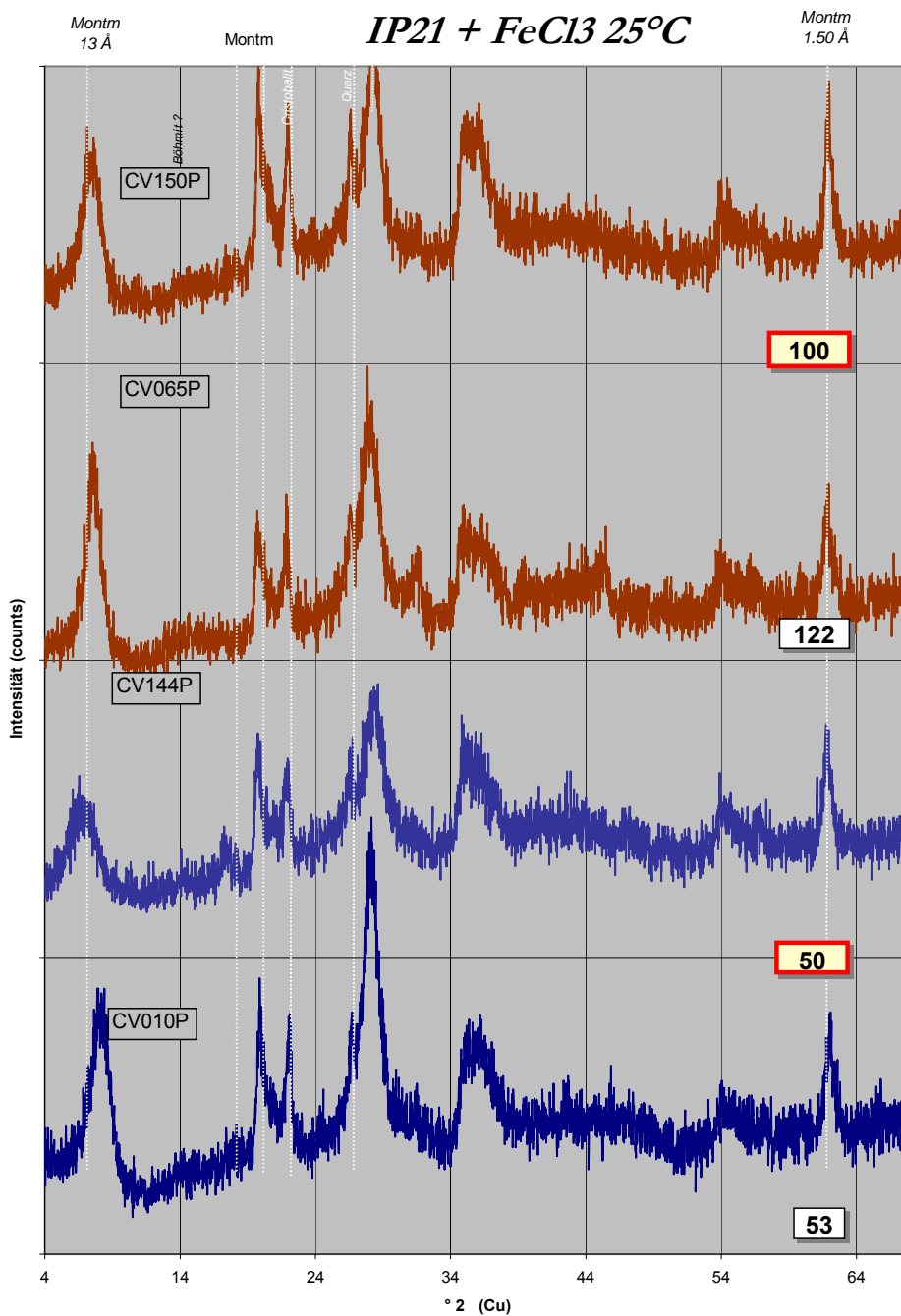
TAFEL XXII

Röntgendiffraktogramme Pulver



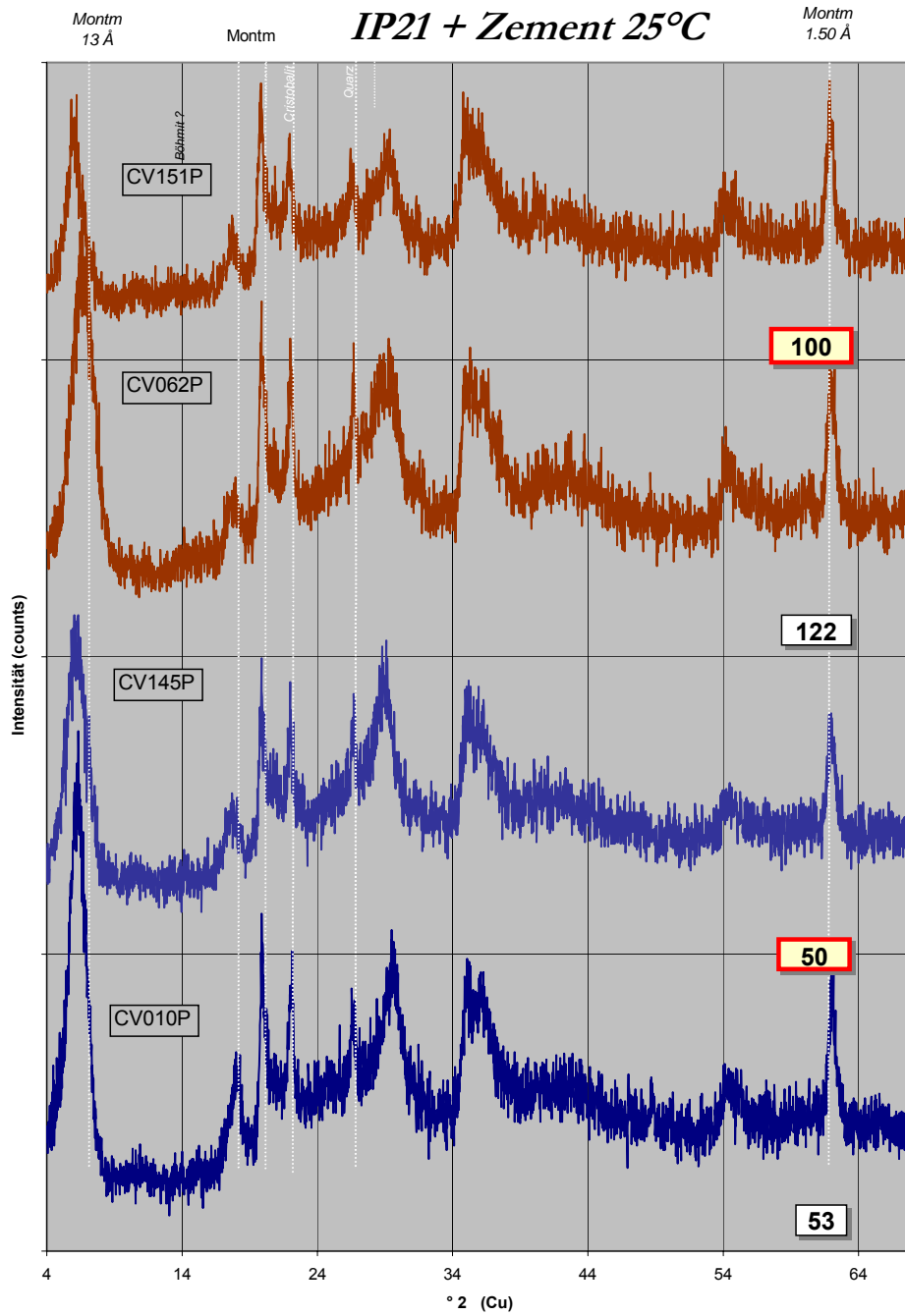
TAFEL XXIII

Röntgendiffraktogramme Pulver



TAFEL XXIV

Röntgendiffraktogramme Pulver

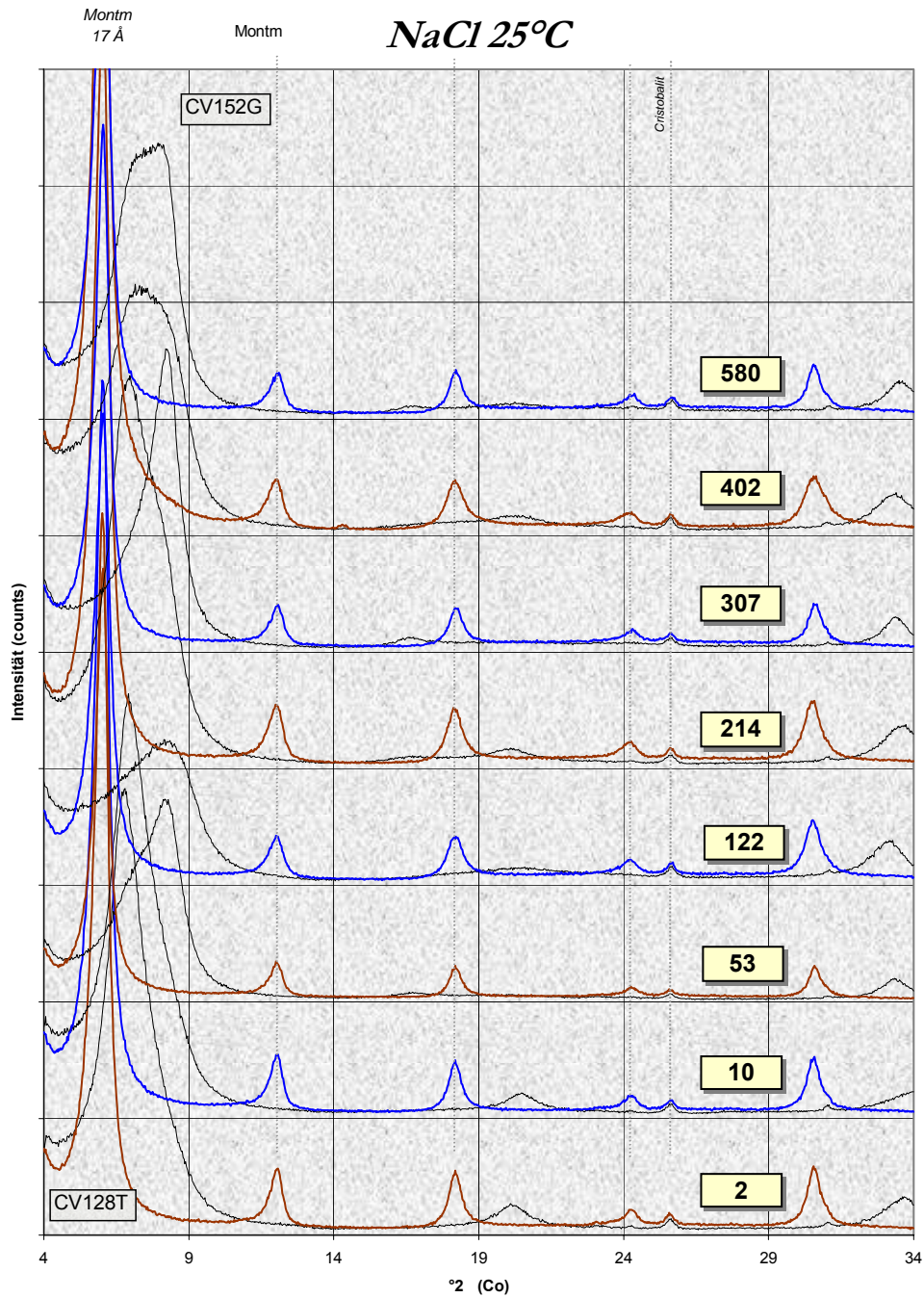


12 Anhang Tafeln XXV - XLVIII

Röntgendiffraktogramme an Texturpräparaten

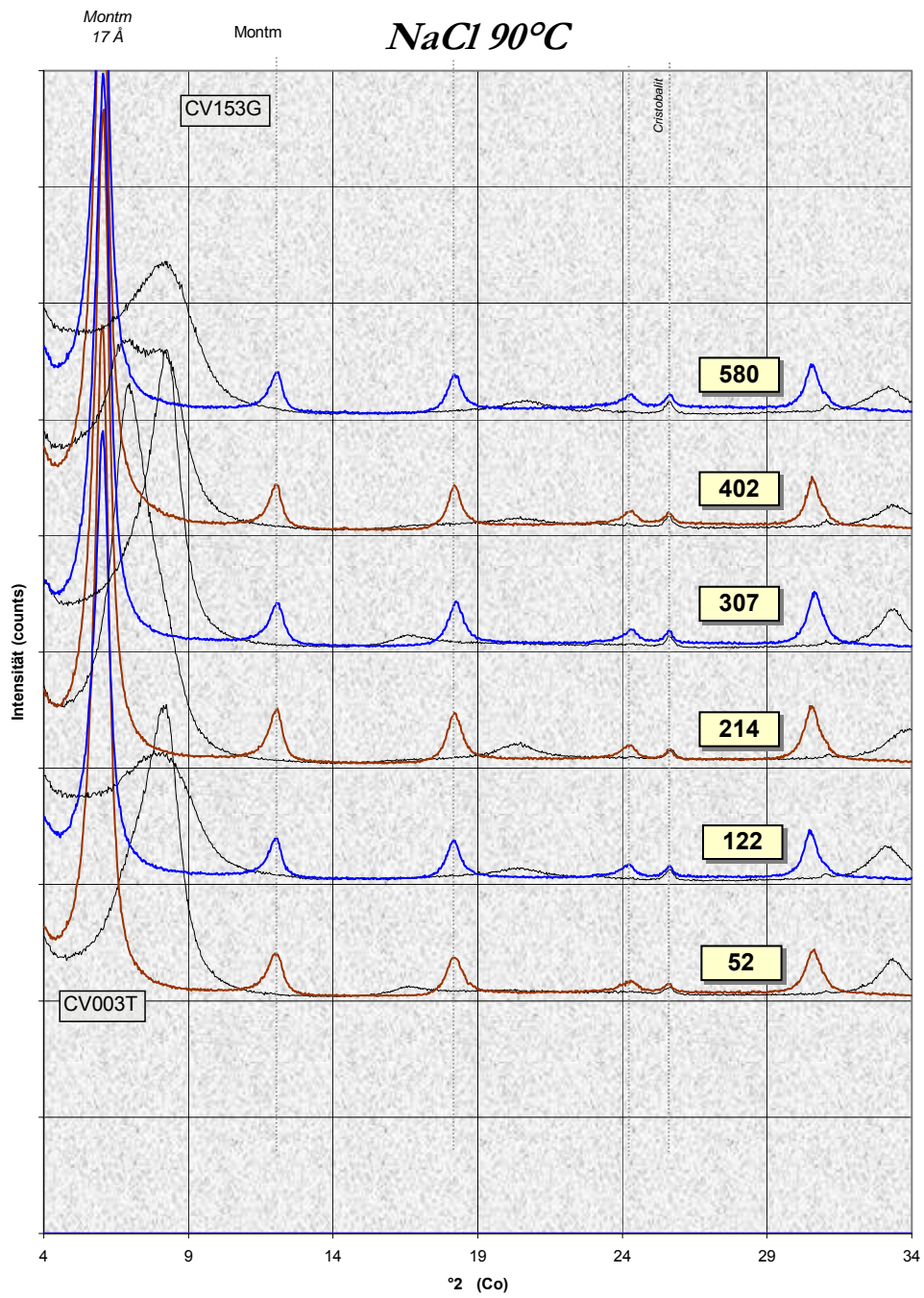
TAFEL XXV

Röntgendiffraktogramme Textur



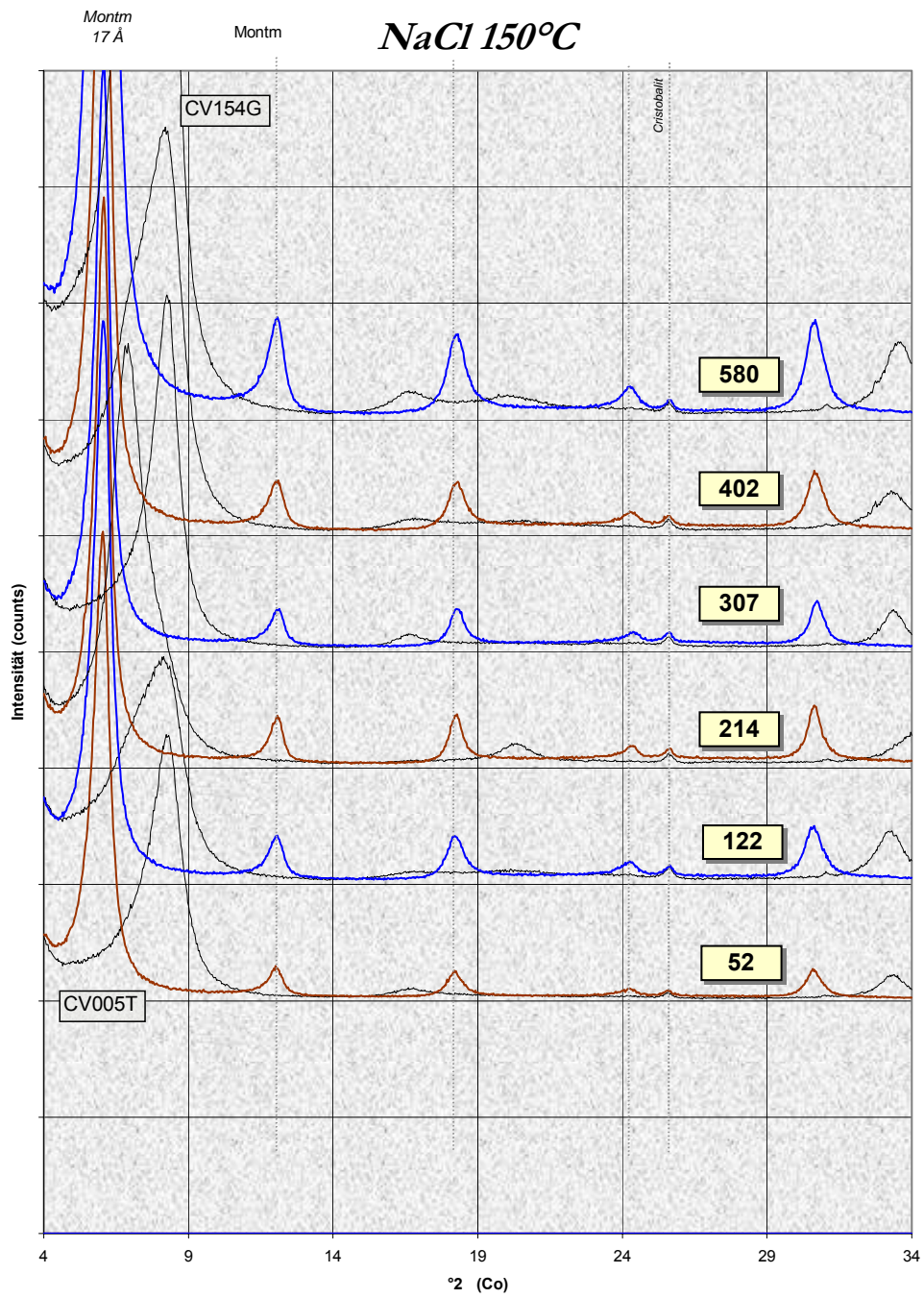
TAFEL XXVI

Röntgendiffraktogramme Textur



TAFEL XXVII

Röntgendiffraktogramme Textur

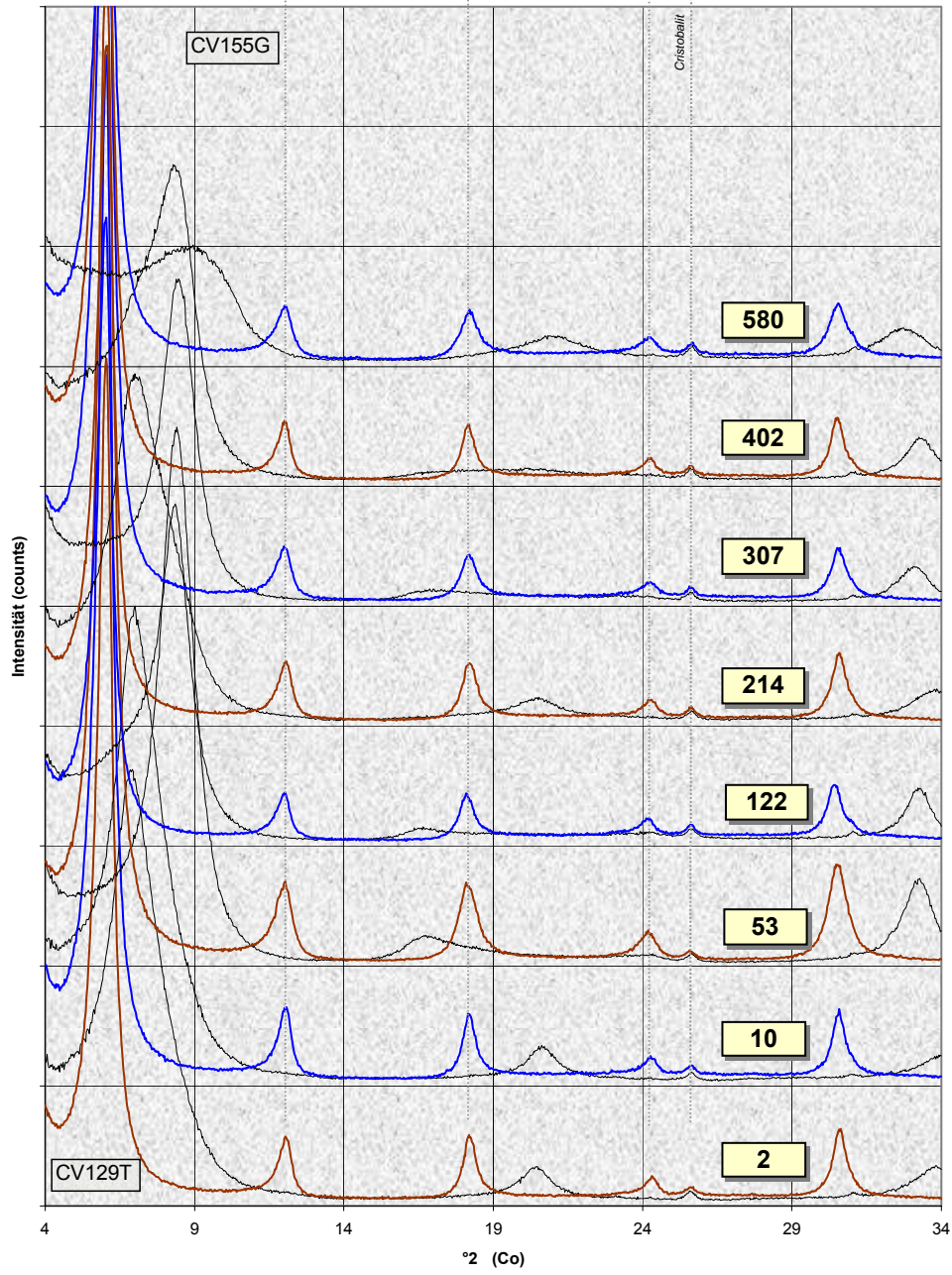


TAFEL XXVIII

Röntgendiffraktogramme Textur

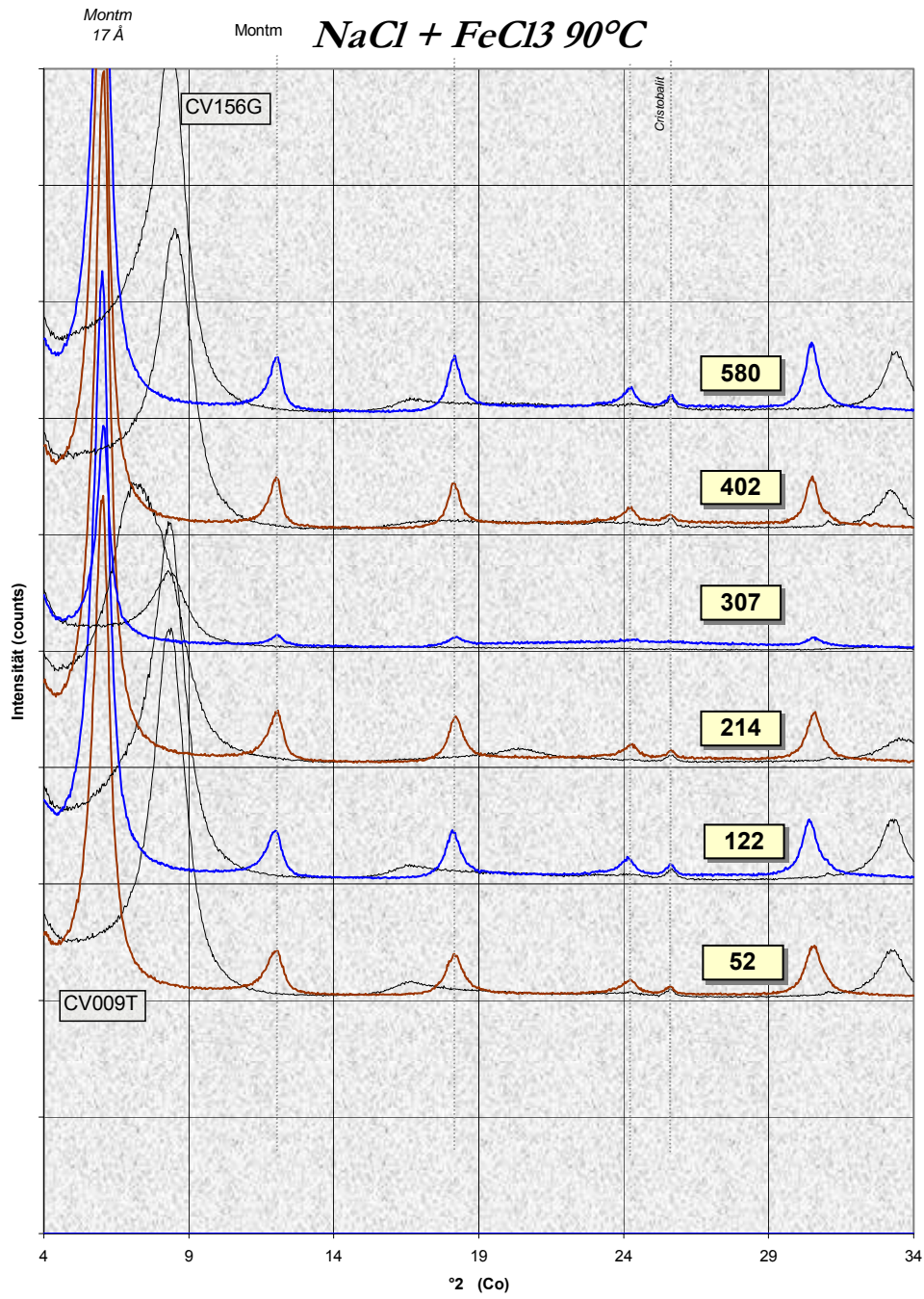
Montm
17 Å

Montm *NaCl + FeCl₃ 25°C*



TAFEL XXIX

Röntgendiffraktogramme Textur

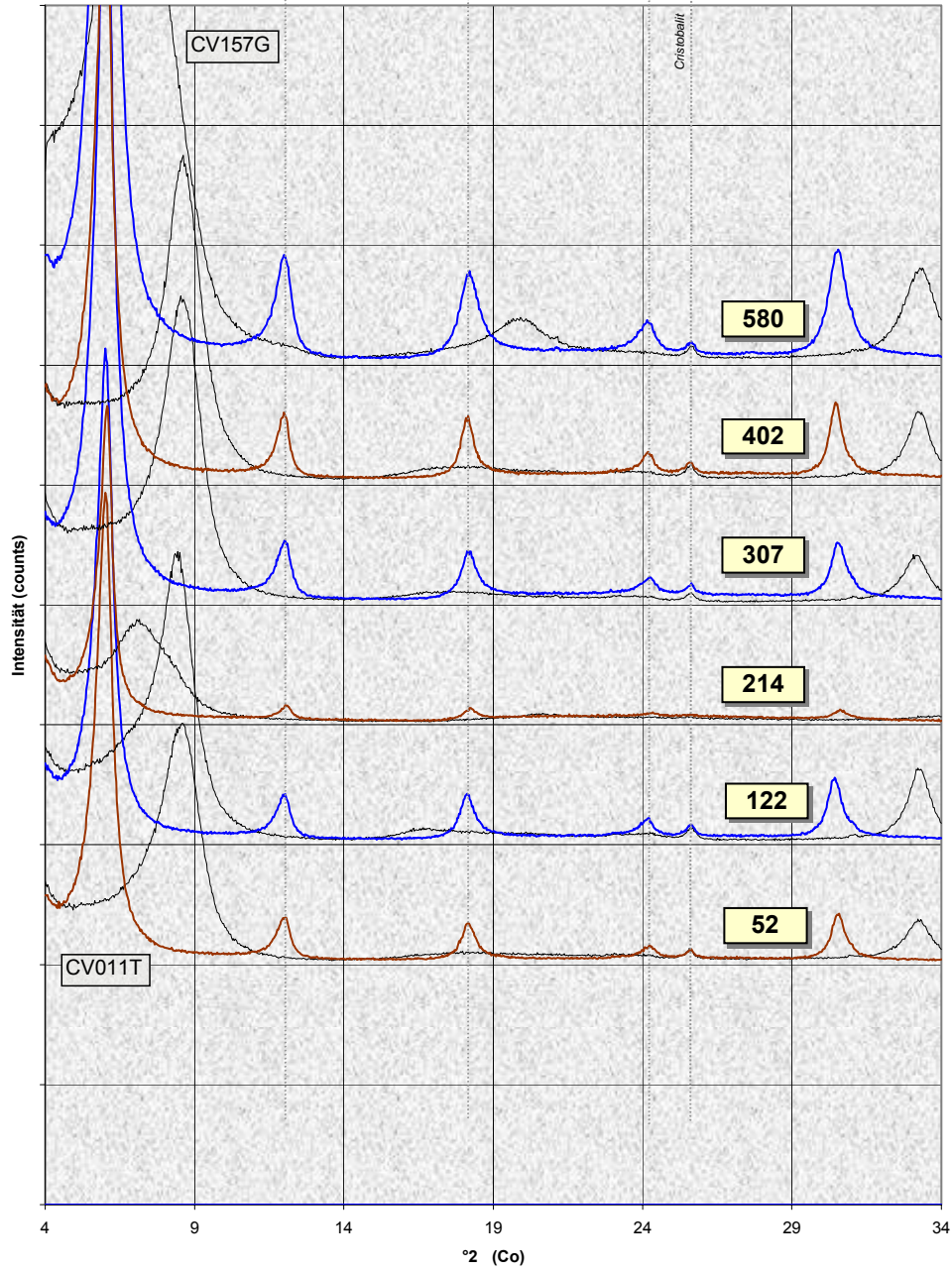


TAFEL XXX

Röntgendiffraktogramme Textur

Montm
17 Å

Montm *NaCl + FeCl₃ 150°C*

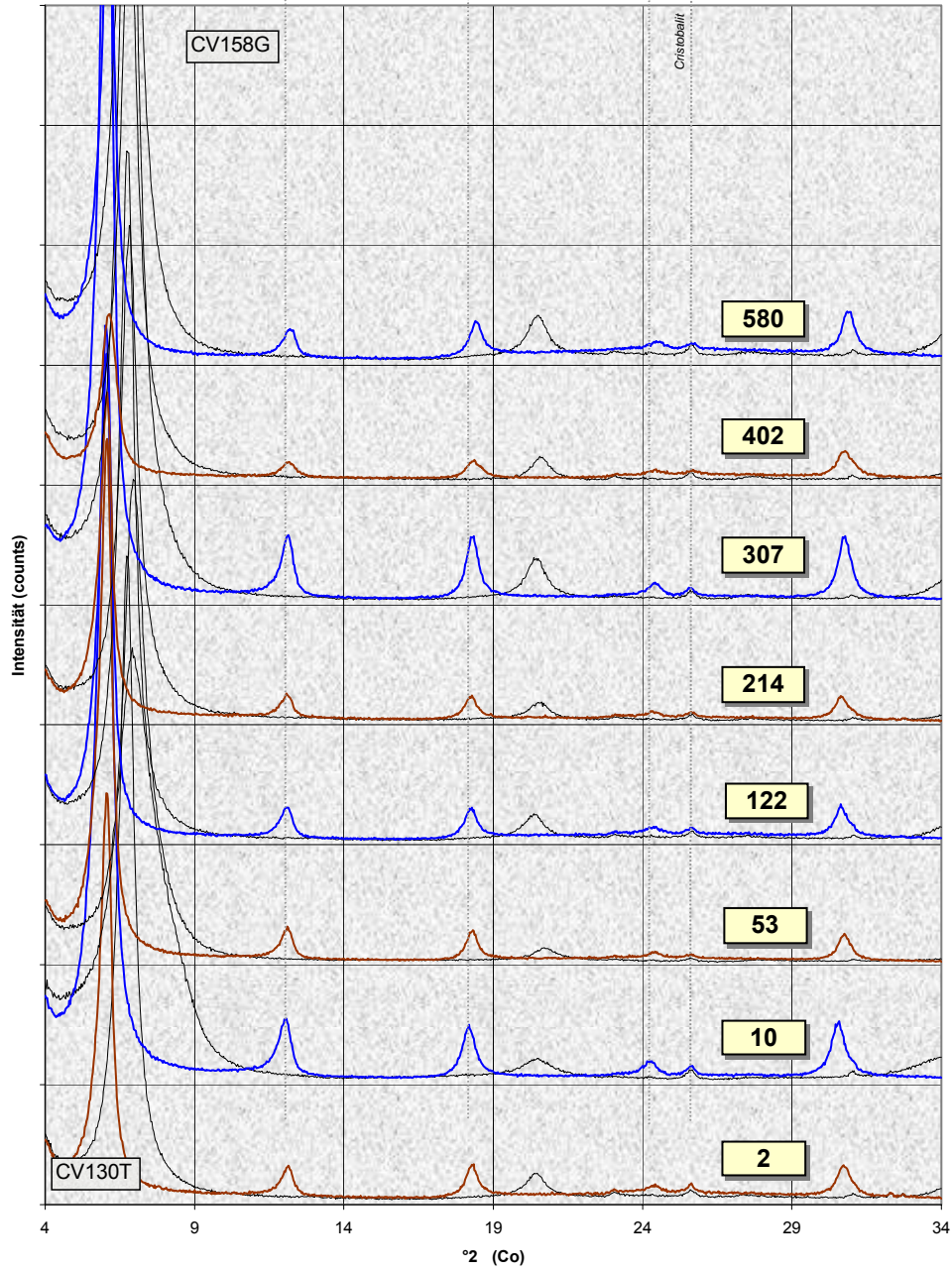


TAFEL XXXI

Röntgendiffraktogramme Textur

Montm
17 Å

Montm *NaCl + Zement 25°C*

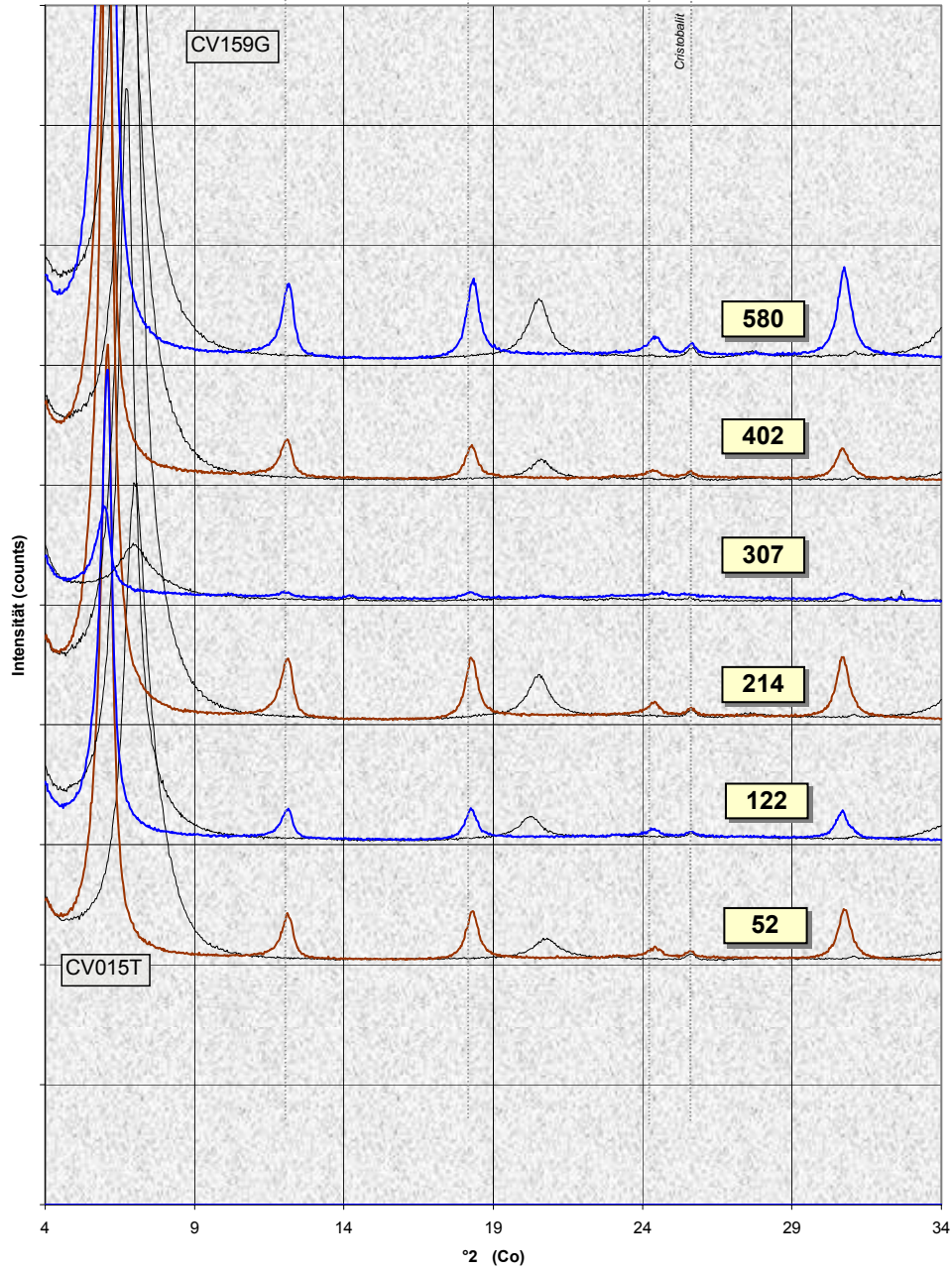


TAFEL XXXII

Röntgendiffraktogramme Textur

Montm
17 Å

Montm *NaCl + Zement 90°C*

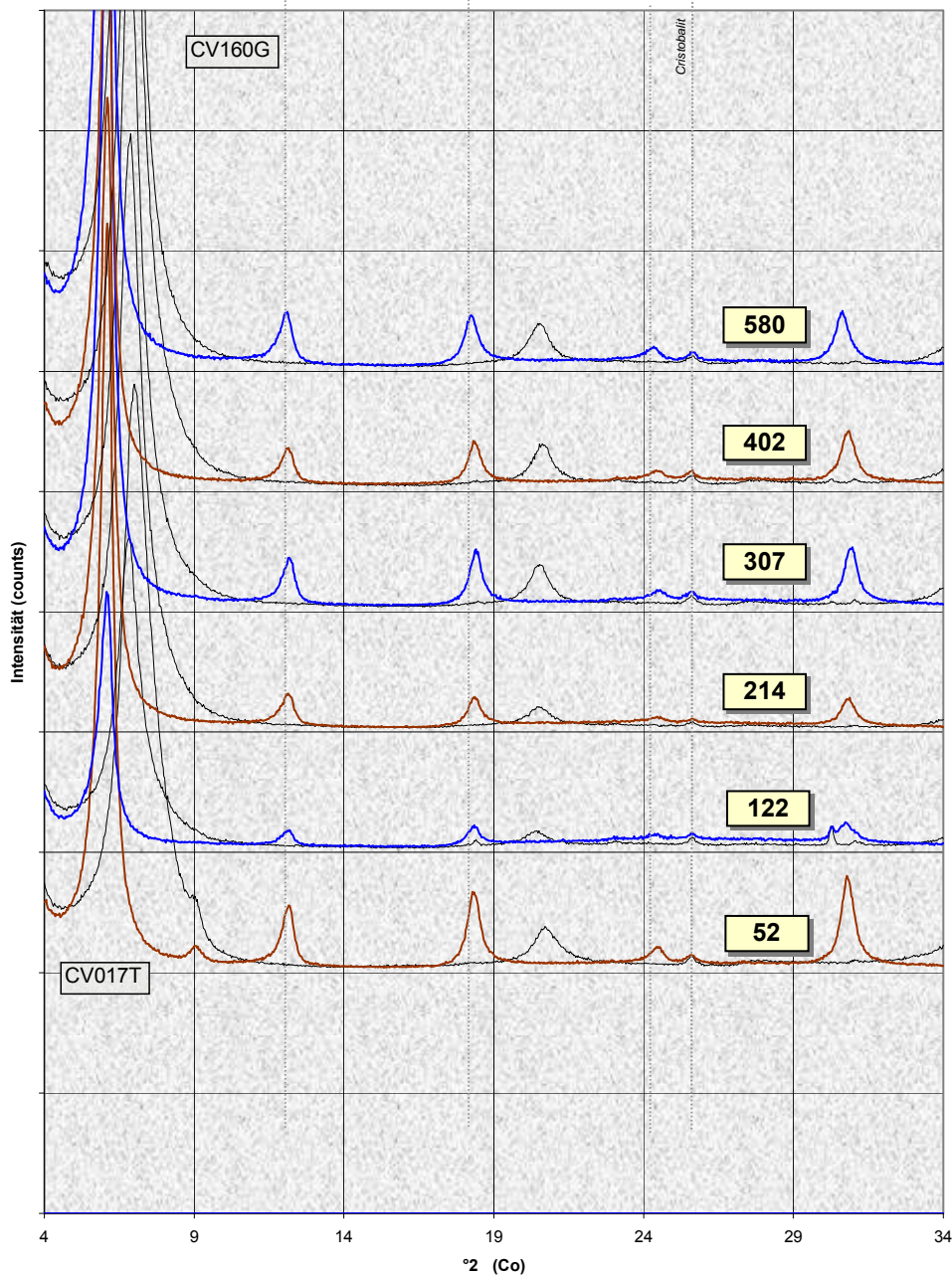


TAFEL XXXIII

Röntgendiffraktogramme Textur

Montm
17 Å

Montm *NaCl + Zement 150°C*



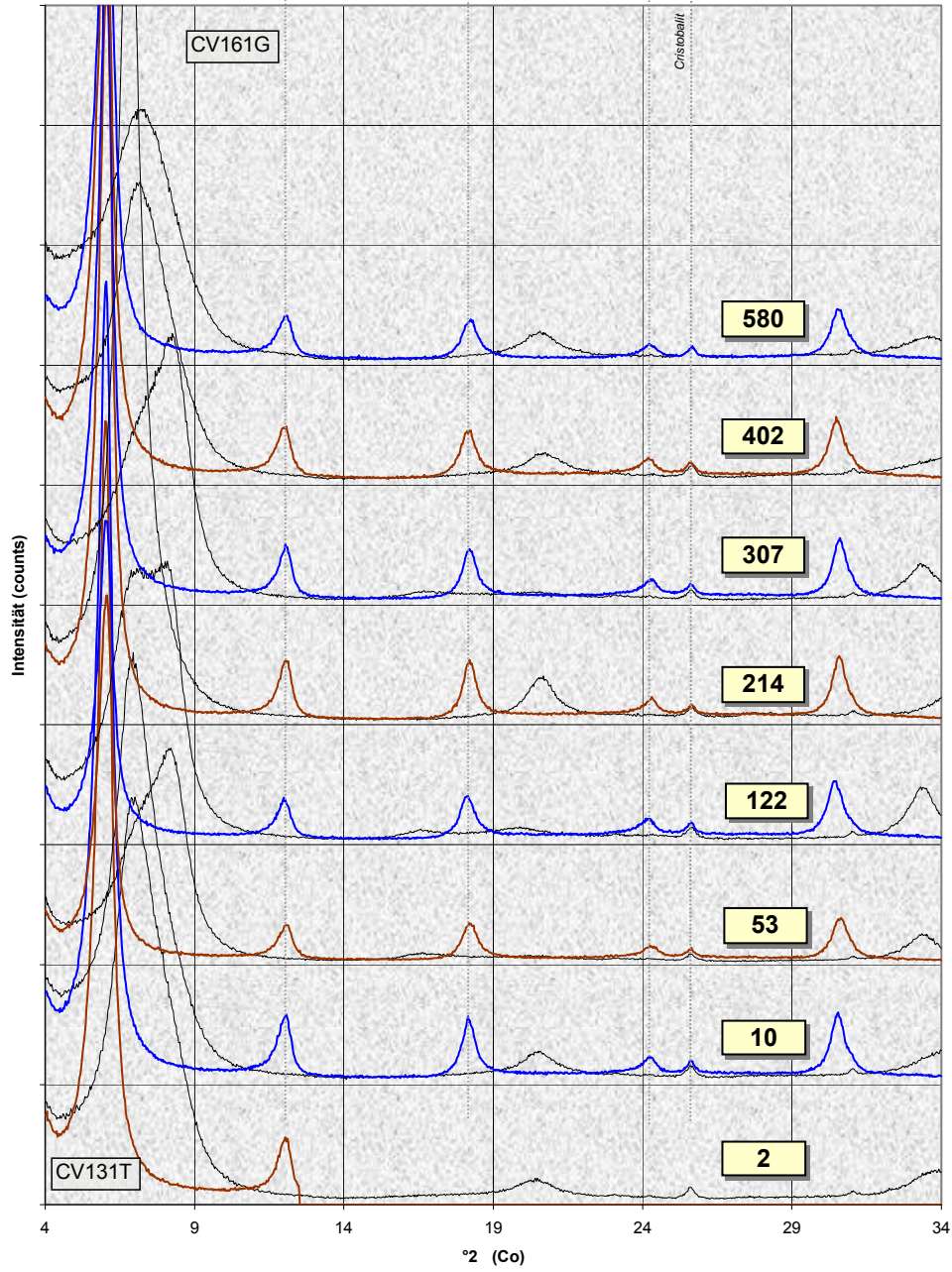
TAFEL XXXIV

Röntgendiffraktogramme Textur

Montm
17 Å

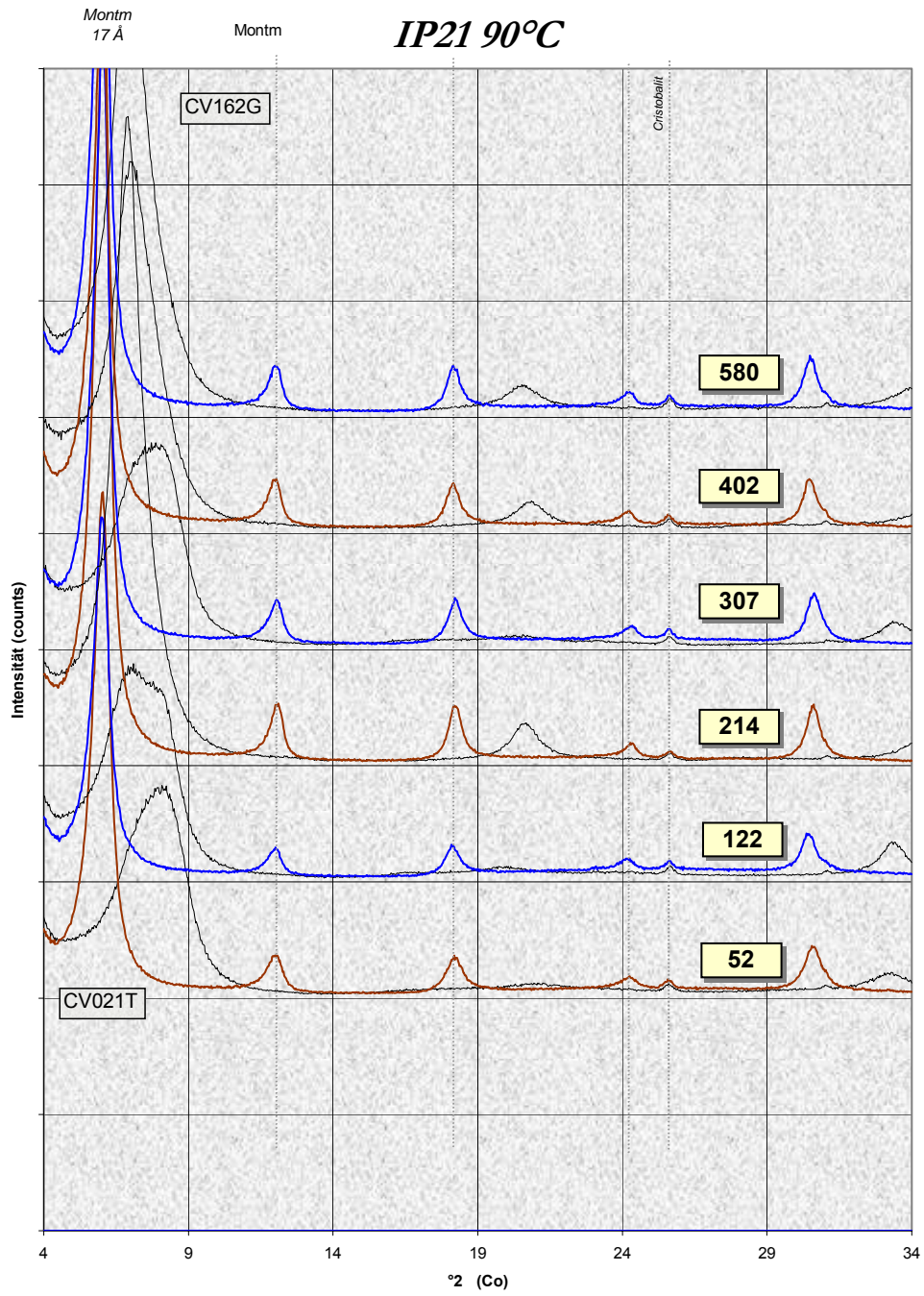
Montm

IP21 25°C



TAFEL XXXV

Röntgendiffraktogramme Textur



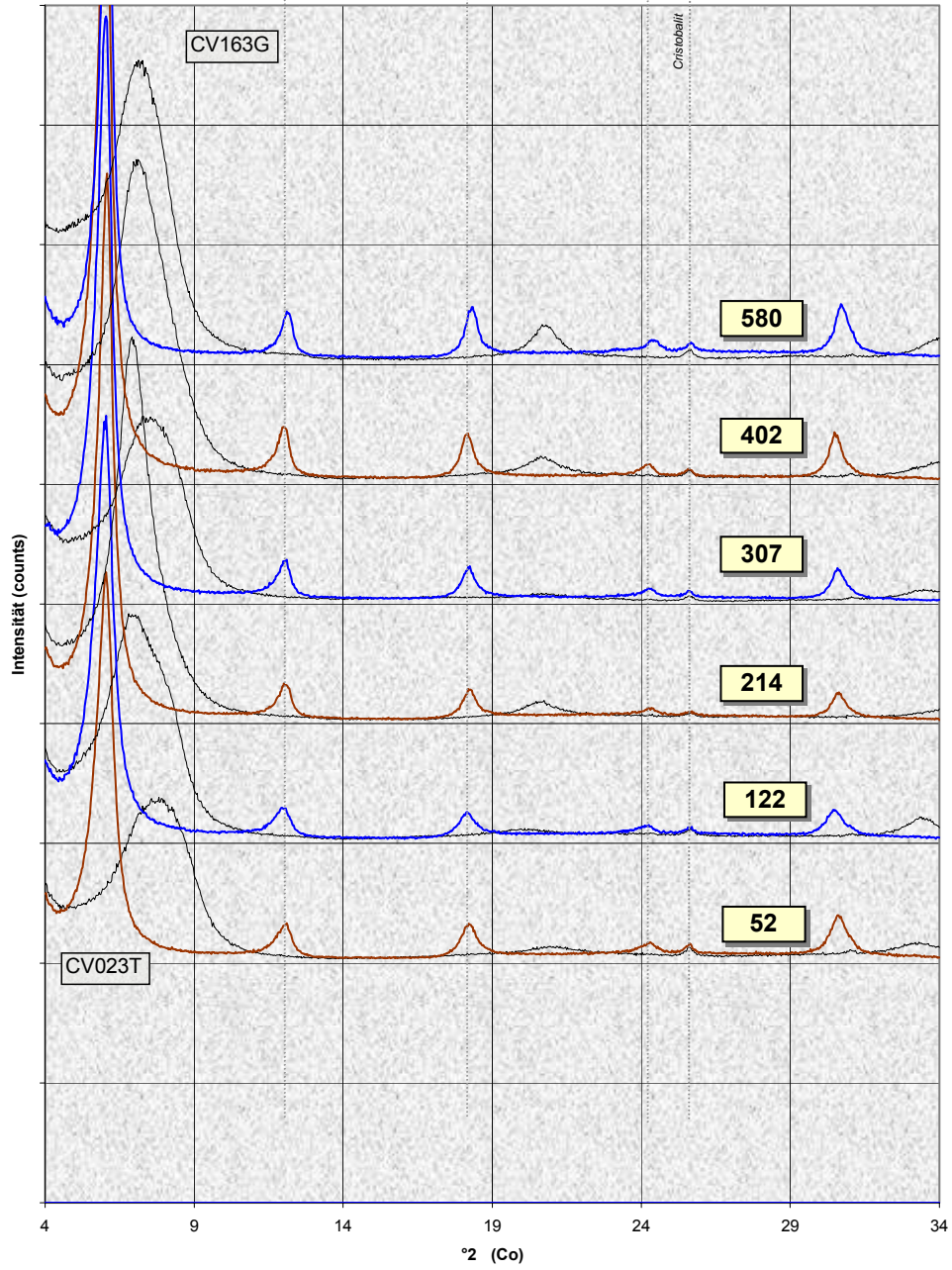
TAFEL XXXVI

Röntgendiffraktogramme Textur

Montm
17 Å

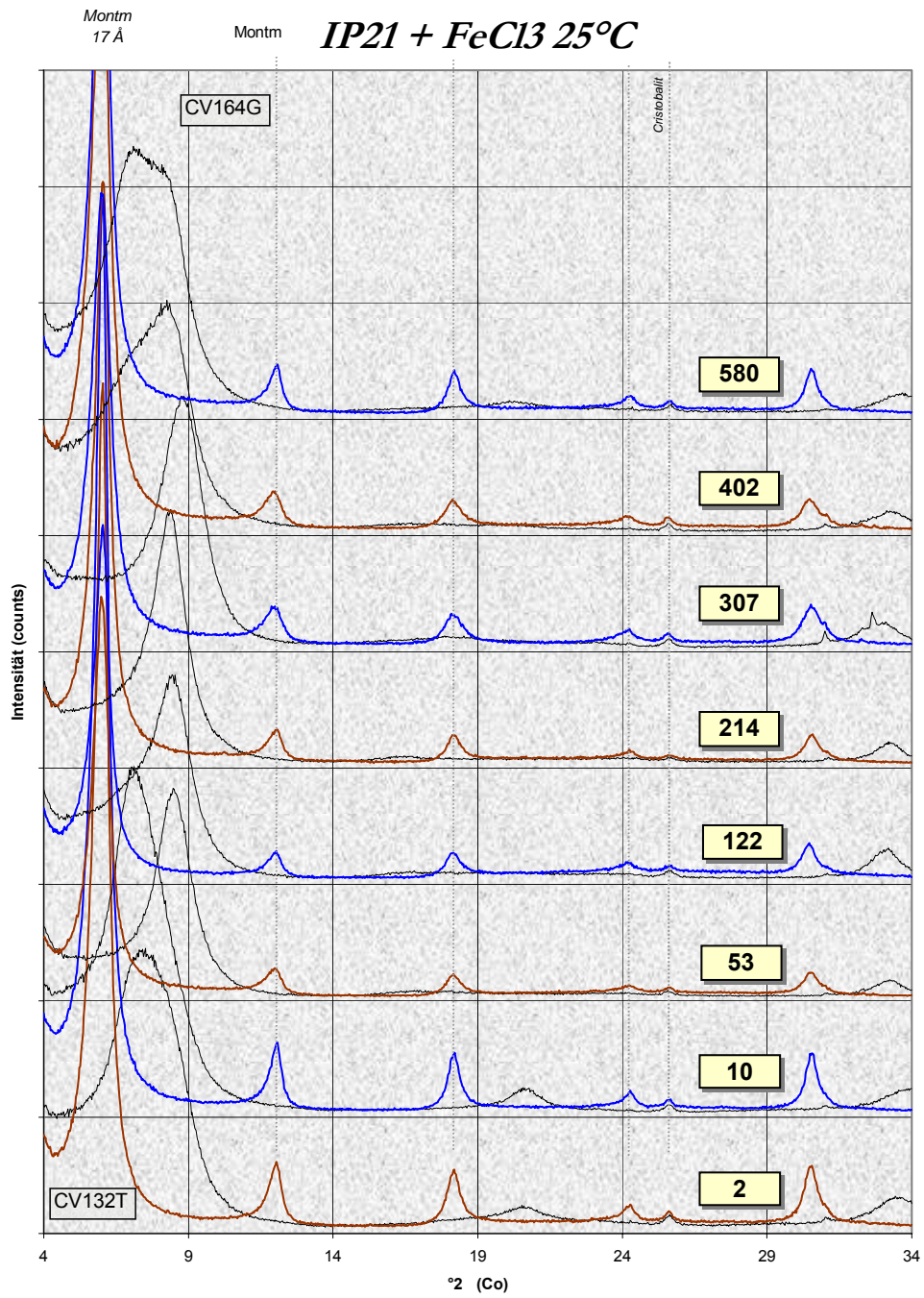
Montm

IP21 150°C



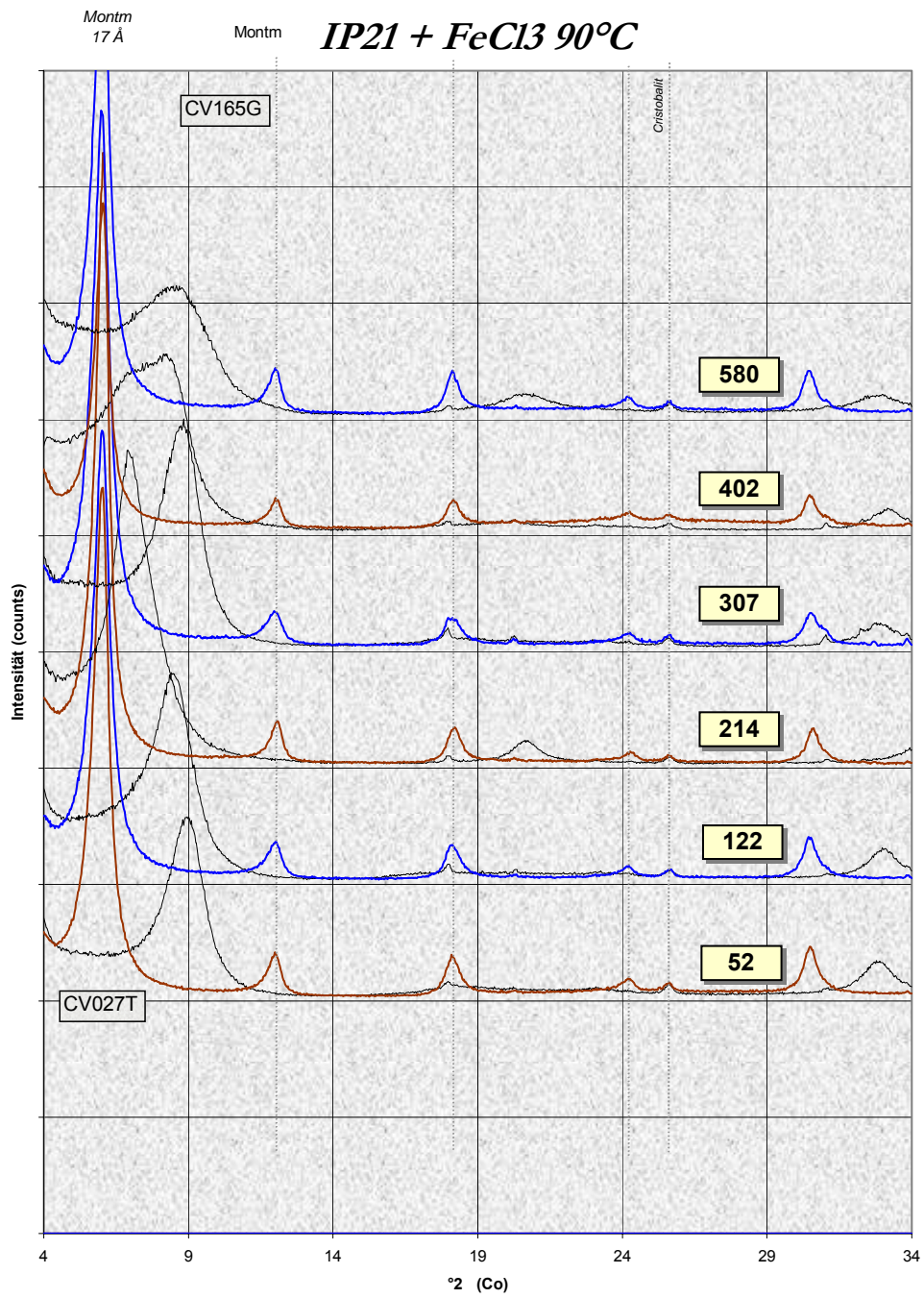
TAFEL XXXVII

Röntgendiffraktogramme Textur



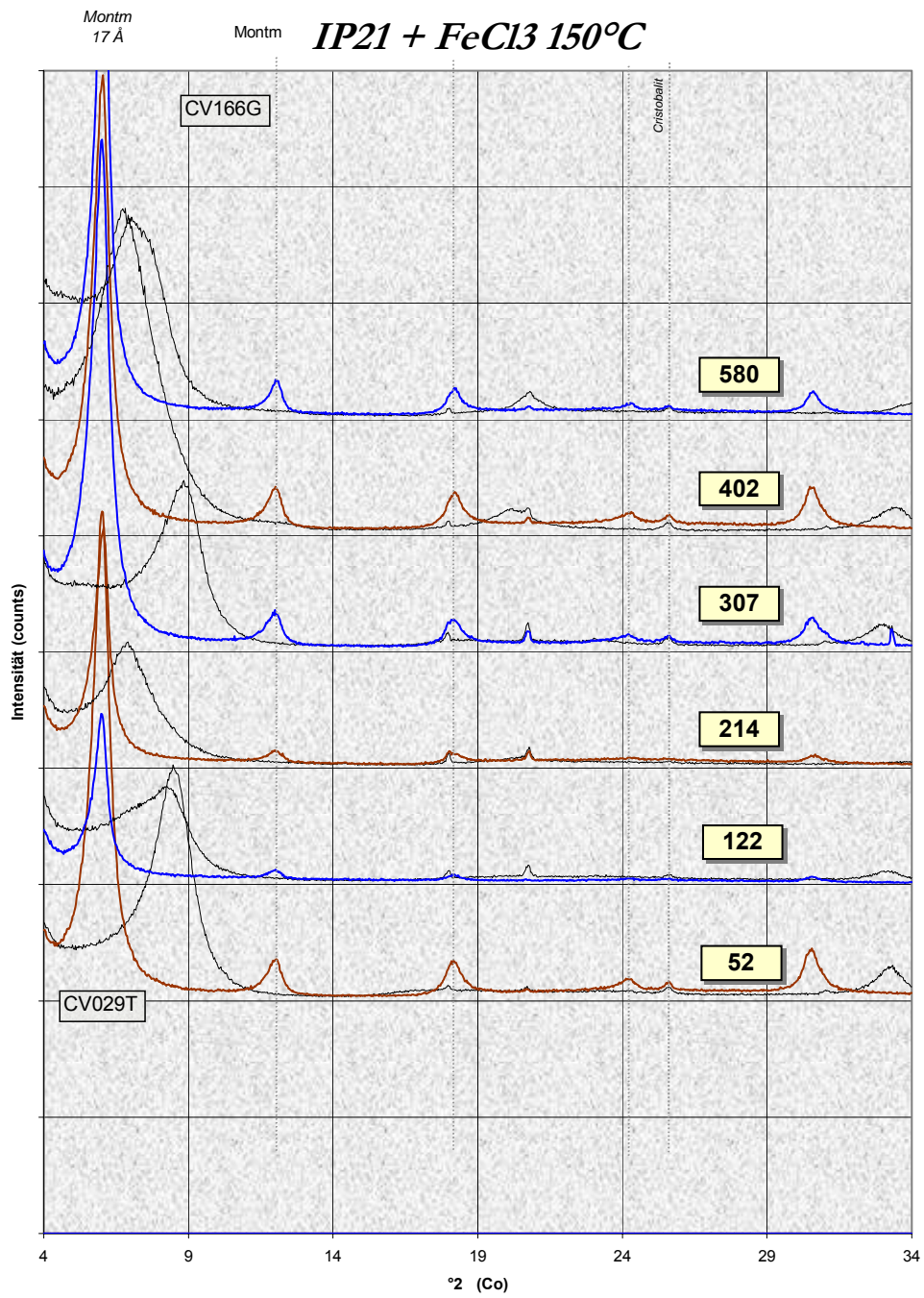
TAFEL XXXVIII

Röntgendiffraktogramme Textur



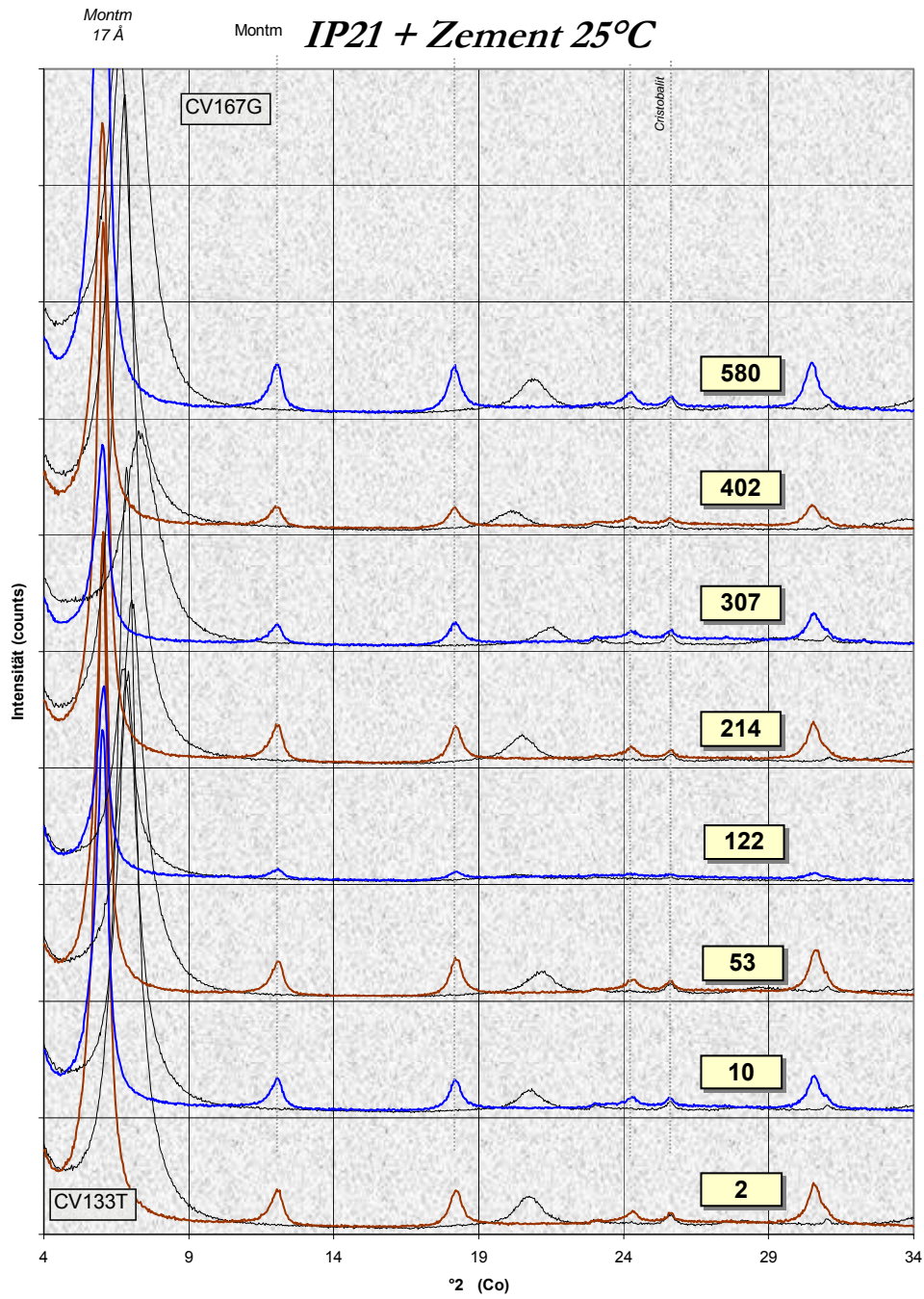
TAFEL XXXIX

Röntgendiffraktogramme Textur



TAFEL XL

Röntgendiffraktogramme Textur

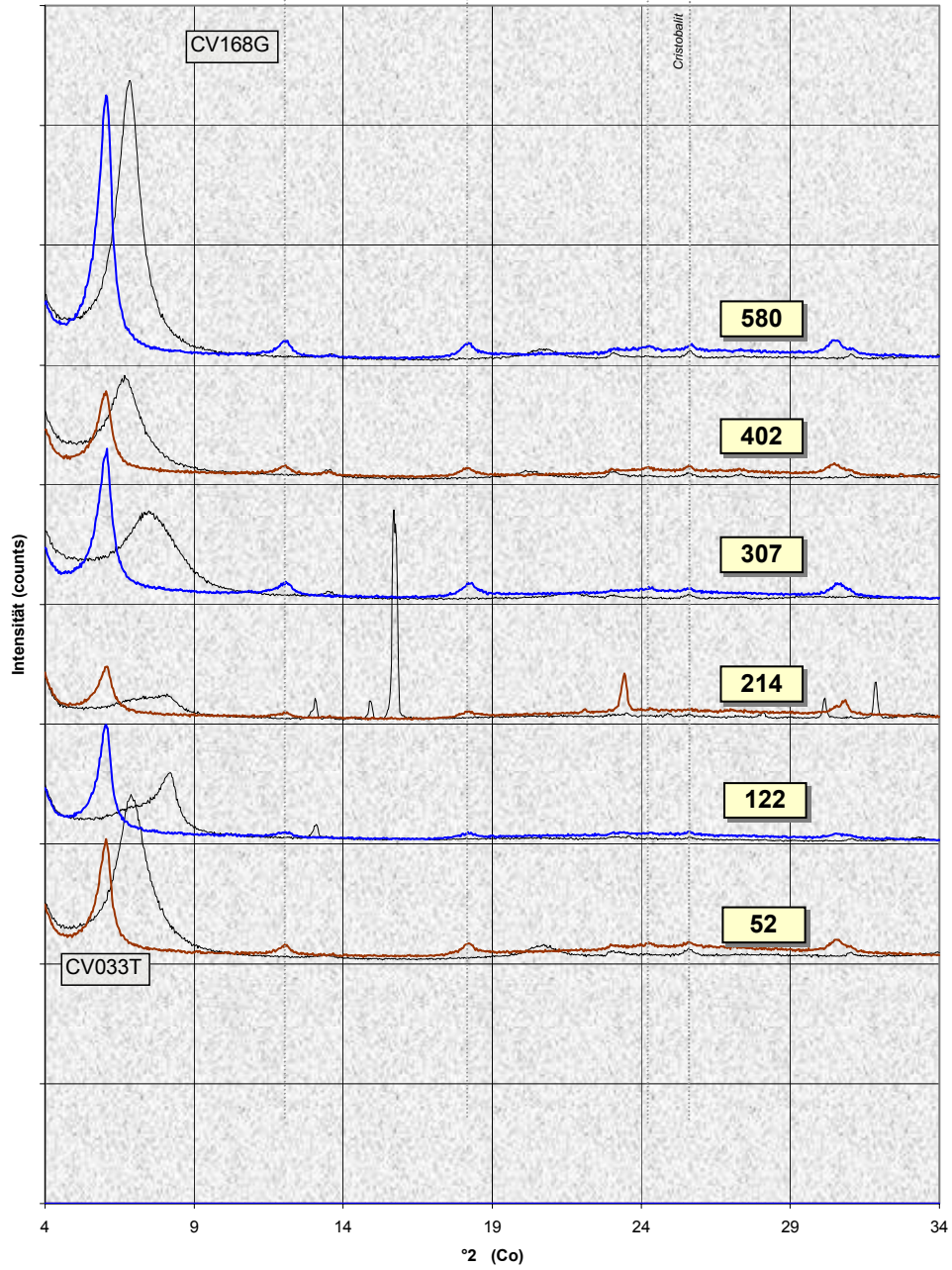


TAFEL XLI

Röntgendiffraktogramme Textur

Montm
17 Å

Montm *IP21 + Zement 90°C*

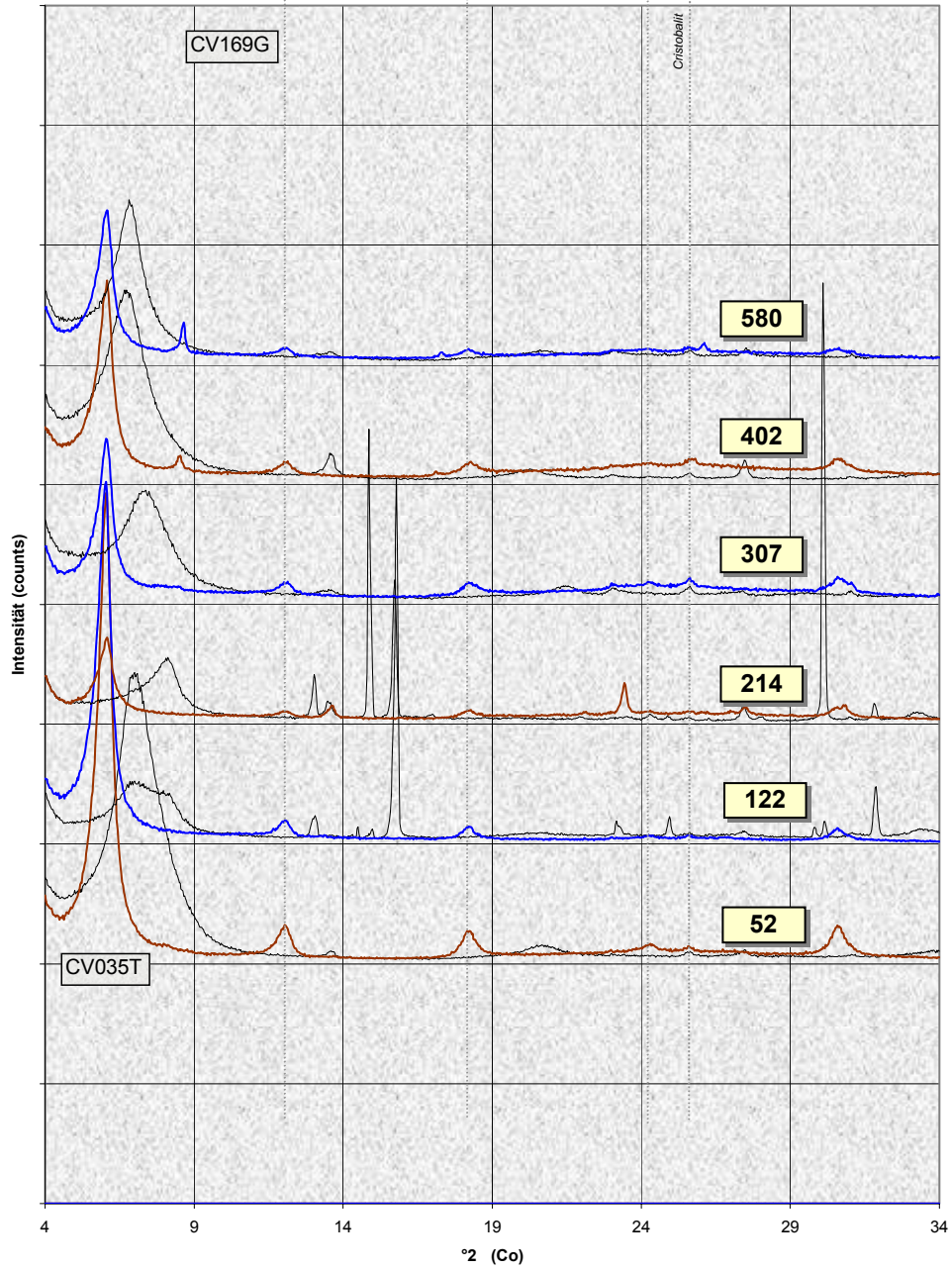


TAFEL XLII

Röntgendiffraktogramme Textur

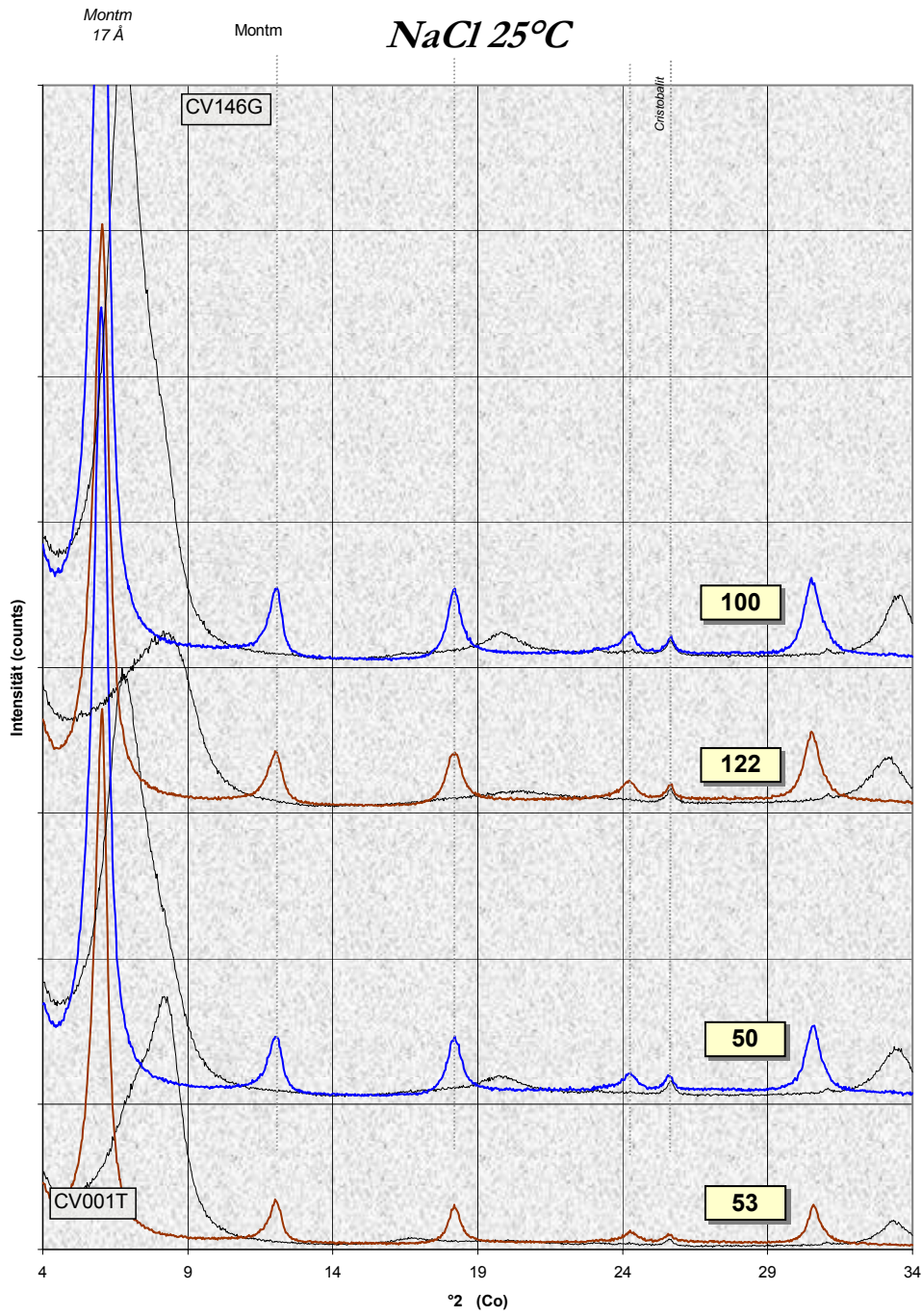
Montm
17 Å

Montm *IP21 + Zement 150°C*



TAFEL XLIII

Röntgendiffraktogramme Textur



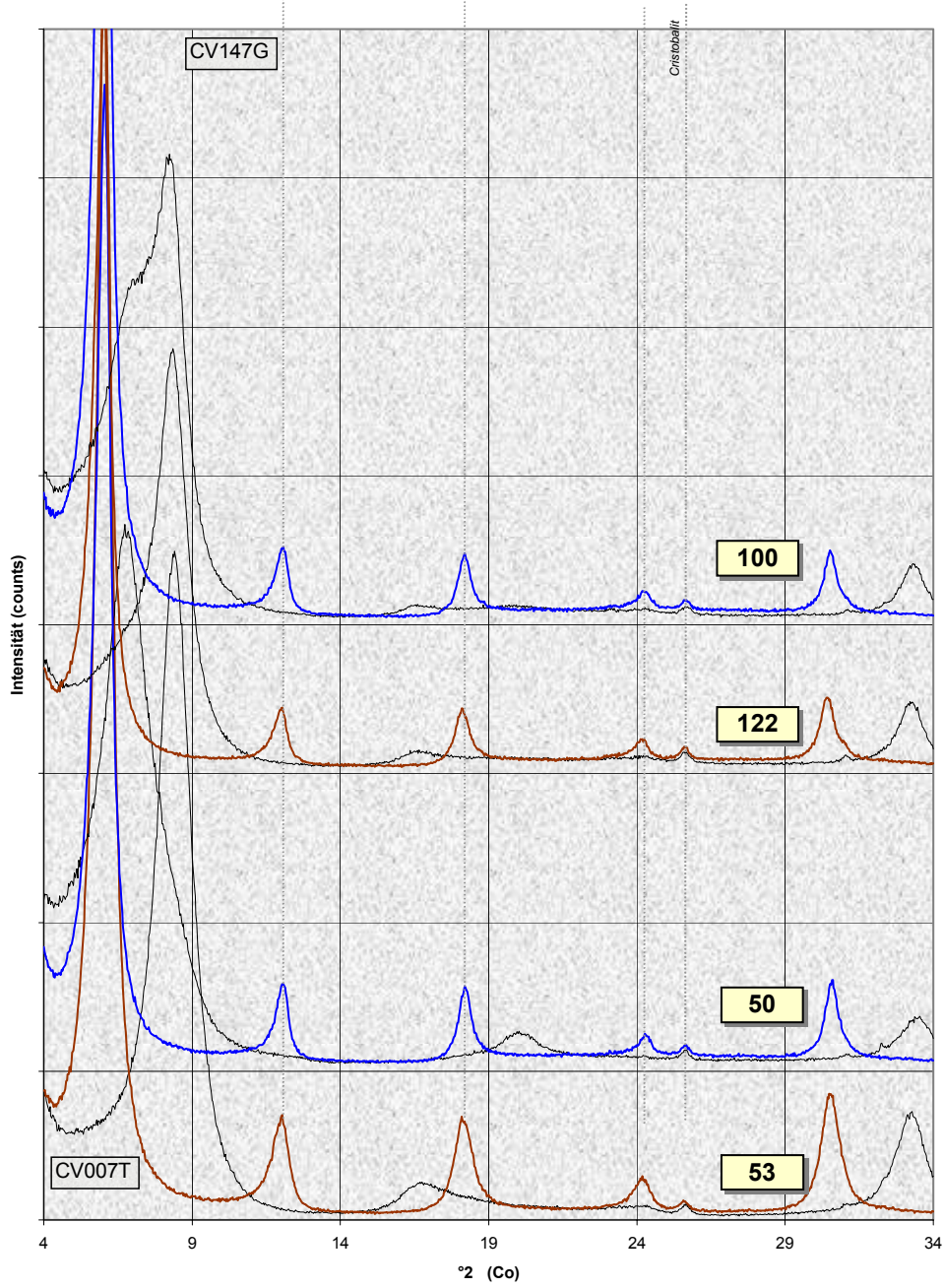
TAFEL XLIV

Röntgendiffraktogramme Textur

Montm
17 Å

Montm

NaCl+FeCl3 25°C

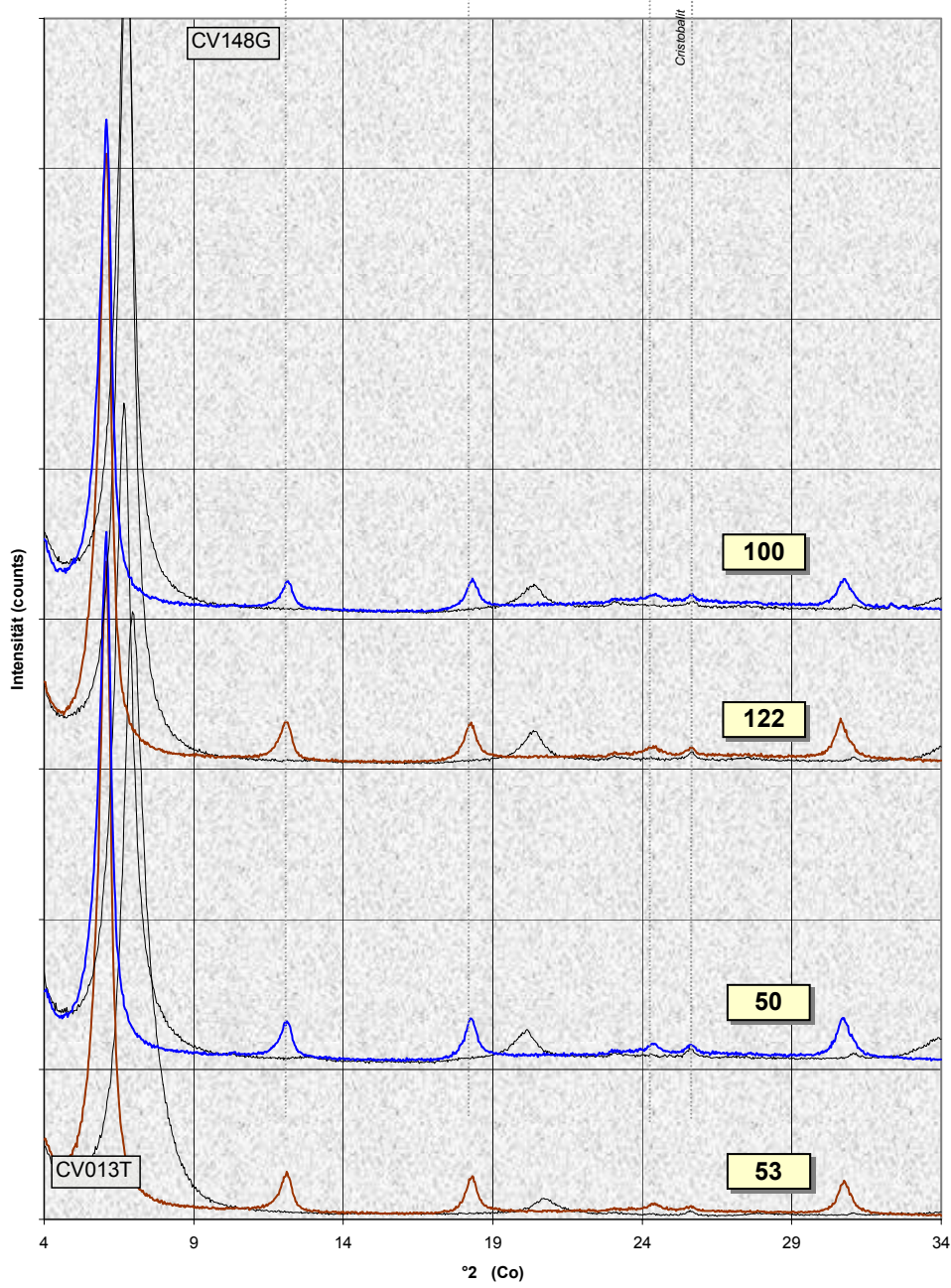


TAFEL XLV

Röntgendiffraktogramme Textur

Montm
17 Å

Montm *NaCl+Zement 25°C*



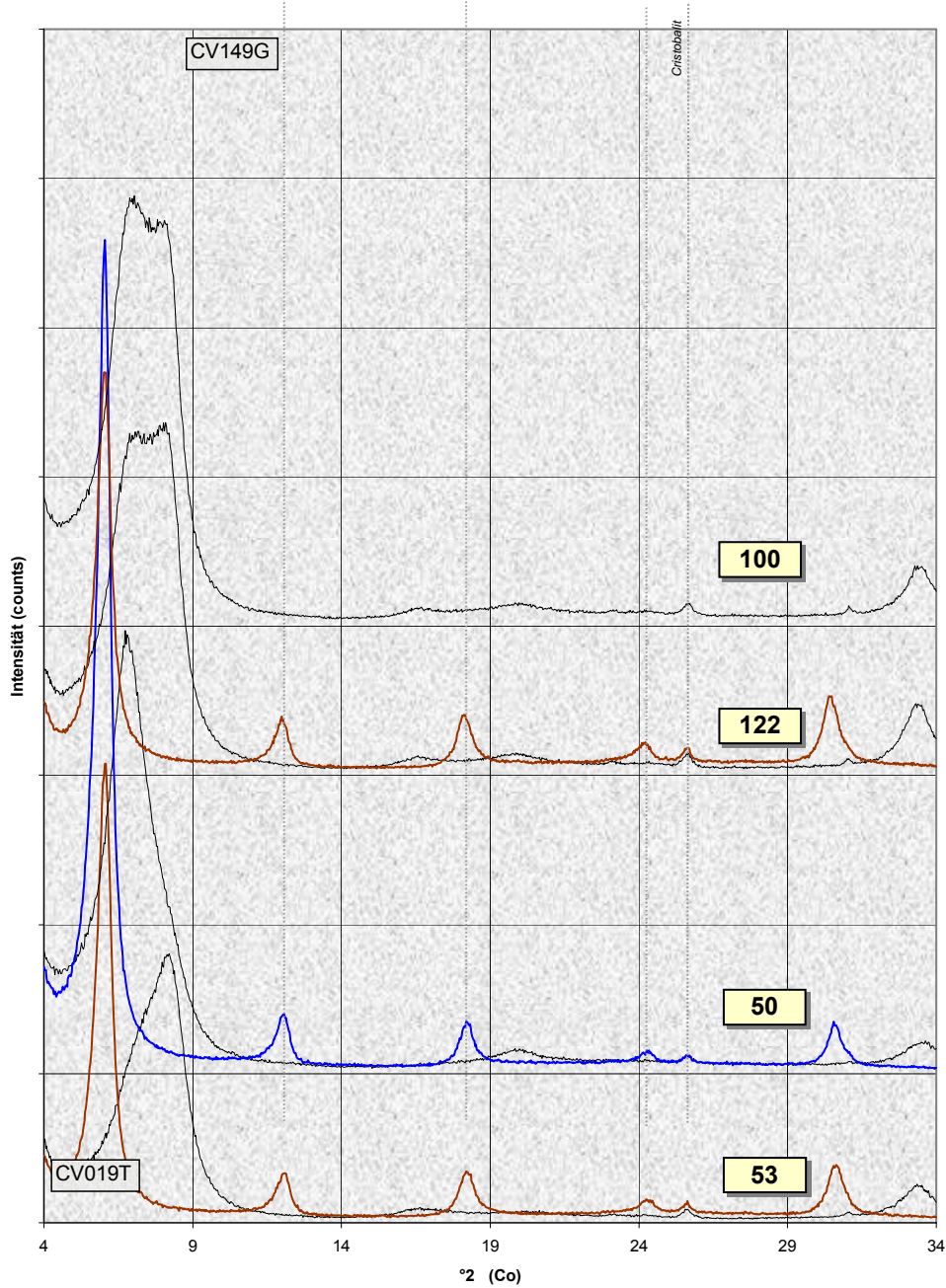
TAFEL XLVI

Röntgendiffraktogramme Textur

Montm
17 Å

Montm

IP21 25°C



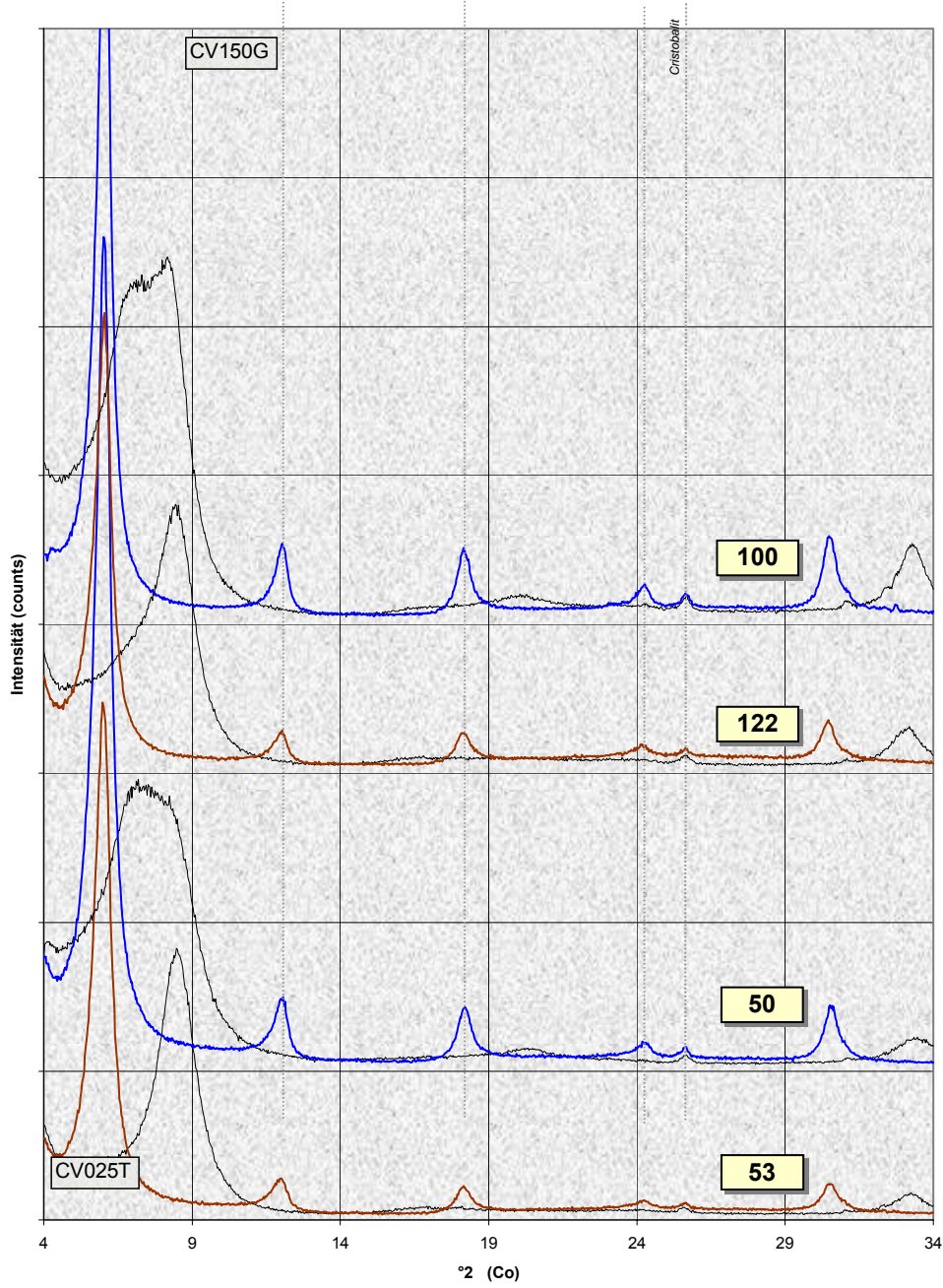
TAFEL XLVII

Röntgendiffraktogramme Textur

Montm
17 Å

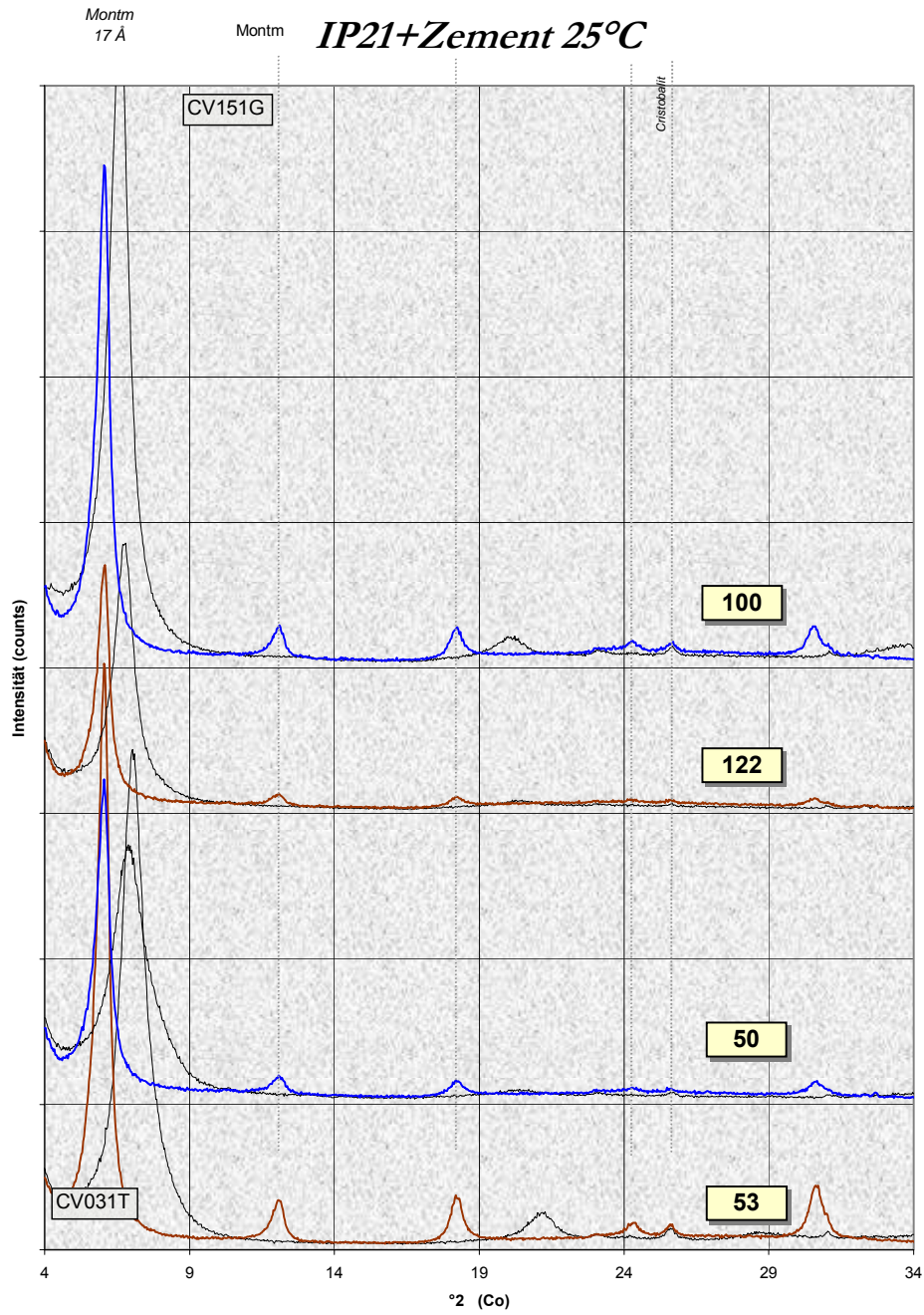
Montm

IP21+FeCl3 25°C



TAFEL XLVIII

Röntgendiffraktogramme Textur



**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