

## ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON MISCHUNGEN AUS PORTLANDZEMENT MIT SMECTIT-SUSPENSIONEN

### Electron Microscopic Investigations on Mixtures of Portland Cement and Smectite-Suspensions

H. VALI<sup>1,2</sup>, E.E. KOHLER<sup>3</sup>, L. BACHMANN<sup>1</sup> &  
O. FÖRSTER<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Technische Chemie  
Technische Universität München,  
Lichtenbergstr.4, 8046 Garching

<sup>2</sup>Lehrstuhl für Angewandte Mineralogie und Geochemie  
Technische Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, 8046 Garching

<sup>3</sup>Staatliches Forschungsinstitut f. Angew. Mineralogie  
bei der Univ. Regensburg  
Kumpfmühlerstr. 2, 8400 Regensburg

### ZUSAMMENFASSUNG

Das Mikrogefüge von Bentonit-Zement-Wasser Systemen wurde zur Vermeidung von Artefakten mittels schneller Kryofixation und Gefrierätzung untersucht. Dadurch werden im Vergleich zum Rasterelektronenmikroskop feinere Strukturdetails sichtbar. An Bentonit-Wasser Suspensionen wurden vor allem Fläche/Fläche Assoziate beobachtet, die bei hoher Elektrolytkonzentration Flocken bilden. Im Vergleich mit reiner Zement-Wasser Suspension wird beim Bentonit-Zement-Wasser-System eine deutlich verzögerte Phasen-neubildung beobachtet. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen lassen sich mit rheologischen Messungen korrelieren.

## ABSTRACT

The microstructure of bentonite-cement-water systems was investigated using rapid cryofixation and freeze etching to avoid artefacts. This way smaller structural details can be observed than by conventional scanning electron microscopy. Aqueous dispersions of bentonites show mainly face to face aggregates. Smectite flocs are observed at higher ion concentration. In comparison to pure cement suspensions, the addition of bentonite slows down the formation of new cement phases. The electron microscopic results are correlated to the flow behavior of the systems.

## 1. EINLEITUNG

Die stützende Wirkung von Tonsuspensionen im Untergrund wurde erstmals 1900 auf einem Ölfeld bei Beaumont in Texas erkannt und genutzt. Bereits 1901 war die Bohrtechnik so weit verfeinert, daß die optimalen Eigenschaften von Bentonitsuspensionen auf diesem Ölfeld zum Tragen kamen (WISSMANN, 1955). Doch erst 1929 wurde Bentonit als Bohrspülung bei Tiefbohrarbeiten (Rotary Verfahren) voll zum Einsatz gebracht. Aufbauend auf diesen Erfahrungen in der Erdöltechnik entwickelten sich im Tiefbau Bohrpfehltechniken, die schließlich zu den modernen Schlitzwandtechniken weiterentwickelt wurden (WEISS, 1967).

Die speziellen Eigenschaften von Bentonitsuspensionen (MÖBIUS, 1977), vor allem das thixotrope Verhalten, werden heutzutage sowohl in der Bohrtechnik als auch im Grundbau in vielfältiger Weise genutzt. Gegenwärtig spielen bei der Herstellung von Dichtwänden im Schlitzwandverfahren zwei Bauverfahren, nämlich das *Zweiphasenverfahren* und das *Einphasenverfahren* eine bedeutende Rolle (MESECK, 1981).

Das Zweiphasenverfahren entspricht der klassischen Schlitzwandbauweise, bei der die stützende Bentonitsuspension nachträglich durch die eigentliche Abdichtmasse ersetzt wird.

Beim Einphasenverfahren bleibt die bentonitgestützte Dichtwandmasse im Erdschlitz und erhärtet.

Sowohl beim Zweiphasen- als auch Einphasenverfahren spielen die chemischen Wechselwirkungen zwischen den suspendierten Montmorillonitkristallen und dem hydratisierenden Zement eine entscheidende Rolle.

Während die Grundzüge des rheologischen Verhaltens von wässrigen Bentonitsuspensionen weitgehend bekannt sind, wird durch die Gegenwart von Zement das Verhalten von Zement-Bentonit-Suspensionen zum Spiel mit vielen Unbekannten.

Grundsätzlich wird das Fließverhalten von Tonmineralsuspensionen durch den Massenanteil, die Kationenbelegung, den pH-Wert, den Elektrolytgehalt, durch die Mikrostruktur und nicht zuletzt durch geringe Anteile von organischen Stoffen gesteuert (LAGALY, 1986). Durch die Zugabe von Zement zu einer wässrigen Suspension von Bentonit bzw. von Montmorillonit wird die Kationenbelegung der Schichtsilikate drastisch verändert (Ca-Sättigung), aber auch der pH-Wert wird stark alkalisch (KÖHLER, 1985). Außerdem werden durch die entstehenden hydratisierten Calciumaluminat- und -silikat-Bindungen aufgebaut, die gravierende Auswirkungen auf die Viskosität, das Fließverhalten, die Thixotropie und die Antithixotropie haben.

In einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in den Jahren 1984-88 geförderten Forschungsvorhaben über "Rheologische und elektronenoptische Untersuchungen an thixotropen Suspensionen von Tonmineralen" (KÖHLER, 689/6-3) wurde unter anderem auch versucht, neue Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse zwischen Montmorillonitkristallen und den neugebildeten Zementsteinphasen zu gewinnen. Derartige Untersuchungen stellen die Grundvoraussetzung für das Verständnis der Langzeitstabilität von Dichtwandmassen auf der Basis von Zement und Bentonit dar.

## 2. PROBLEMSTELLUNG

In der Baupraxis werden für die Herstellung von Dichtwandmassen Calciumbentonite, natürliche Natriumbentonite und aktivierte Natriumbentonite verwendet. Als hydraulisches Bindemittel findet vor allem Hochofenzement Verwendung. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Qualität einer Dichtwandmasse sowohl vom Hüttensandanteil und von der Mahlfeinheit des Zementes als auch vom Bentonitanteil abhängig ist. Da die von der Zementindustrie angebotenen Hochofenzemente in ihrer Zusammensetzung stark schwanken (Klinkeranteil zwischen 20 und 64 Gew.-%, Hüttensandanteil 36-80 Gew.-%) wurde für die vorliegenden Untersuchungen ein Portlandzement (Burglengenfeld PZ 35) verwendet, der bei den gewählten Laborbedingungen leichter überschaubar war und gewissermaßen als Idealsubstanz zu betrachten war.

Vordringlichstes Ziel der Untersuchungen war die elektronenoptische Darstellung des Mikrogefüges von Bentonit-Zementstein-Gerüsten in Bereichen, die mit der klassischen Raster-Elektronenmikroskopie nicht erfaßt werden können. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit die aus Licht- und Rastermikroskopischen Arbeiten bekannten Erscheinungen nicht behandelt.

Bei der Durchführung der Untersuchungen war es notwendig, auch die Rheologie und Morphologie der Ausgangsmaterialien zu untersuchen. Das thixotrope Verhalten und die Darstellung der Mikrogefüge des Smectit-Gels sind in der Literatur in jüngster Zeit behandelt worden (OSIPOV & SOKOLOV, 1978 a, b, c; SERGEYEV et al., 1980; McATEE et al., 1982; LAGALY, 1986; BRANDENBURG & LAGALY, 1987). Während die rheologischen Untersuchungen zuverlässig sind, ist die Darstellung des Mikrogefüges thixotroper Suspensionen aufgrund der angewandten Präparationsmethoden nicht zufriedenstellend. Auch die Hydrationszustände von Zement sind ausführlich untersucht worden (LOCHER et al., 1976, 1980, 1982, 1983; SPRUNG & RECHENBERG, 1976; RAMACHANDRAN & ZHANG, 1986; McCARTER 1987; ODLER & ABDUL-MAULA, 1987; CHANDRA & FLODIN, 1987), jedoch erwies sich die artefaktfreie Darstellung

des Mikrogefüges aufgrund des hohen Wassergehaltes und der Feinheit der Phasen als problematisch.

Durch die Anwendung schnellerer Kryofixationsmethoden und der Gefrierätztechnik ist eine artefaktfreie Darstellung der Mikrogefüge dieser Systeme möglich.

## 3. PROBENMATERIAL UND METHODEN

### 3.1 Probenmaterial

Es wurden folgende Bentonitproben verwendet:

Smectit Nevada UCJ, Nord Nevada (Fa. Süd-Chemie AG, München)  
 Ca-Bentonit, Landshut (Fa. Süd-Chemie AG, München)  
 Bentonit CV 15, Griechenland (Fa. Süd-Chemie AG, München)  
 Na-Bentonit, Wyoming.

Alle Bentonite werden mit 0,1 m Dinatrium Salz der Ethylen-Diamin-Tetra-Essigsäure (EDTE) (pH 4,5) aufbereitet (KÖSTER et al., 1973) und die Fraktion  $< 0,2 \mu\text{m}$  für die weitere Verwendung abgetrennt. Auf diese Weise liegen alle Proben mit Na belegt und vollständig dispergiert vor.

Als hydraulisches Bindemittel wurde der Portlandzement PZ 35 (Burglengenfeld) verwendet.

### 3.2 Untersuchte Systeme

Die rheologischen Messungen und die Untersuchung der Mikrogefüge von Smectit-Suspensionen wurden bei unterschiedlichen Feststoffgehalten und Elektrolytkonzentrationen durchgeführt. Zu den Suspensionen mit Feststoffgehalten von 0,3, 1, 3 und 5 % wur-

den durch Zugabe von NaCl-,  $\text{CaCl}_2$ -, NaOH- und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung Elektrolytkonzentrationen von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mol eingestellt.

Am Portlandzement (PZ) wurden die Hydratationszustände in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Dazu wurden 20 g PZ mit 80 g Wasser angesetzt und nach 1 Minute, 1 Stunde, 10, 100 und 1000 Stunden morphologisch untersucht.

Zur Untersuchung der Langzeit-Wechselwirkung zwischen PZ und Bentonit wurde eine 2%ige Bentonit-Zement-Suspension (Bentonit : PZ = 1:1) angesetzt. Als praxisnaher Versuch wurde ein Gemenge von 5 g Bentonit, 10 g Zement und 85 g Wasser hergestellt.

Grundsätzlich bestehen folgende Möglichkeiten zum Ansatz der Mischungen:

- A) Zement und Bentonit werden trocken gemischt und mit Wasser versetzt.
- B) Aus Wasser und Bentonit werden getrennte Suspensionen hergestellt, die dann gemischt werden.
- C) Zur Bentonit-Suspension der gewünschten Konzentration wird trockener Zement gemischt.

Die letztere Methode wurde verwendet, weil der Bentonit nach zwei Stunden gequollen und vollständig dispergiert vorliegt und eine homogene Verteilung der Klinkerkörner im Bentonit-Gel am wahrscheinlichsten ist.

Sämtliche Systeme wurden während der Versuchszeit luftdicht verschlossen und bei  $21^\circ\text{C}$  aufbewahrt.

### 3.3 Rheologische Messungen

Die rheologischen Untersuchungen wurden mit einem Rotations-Rheometer (Rheomat 30, Contraves AG, Zürich, Schweiz) mit Doppelschlitzzylinder (MS-0) bei  $20^\circ\text{C}$  durchgeführt.

### 3.4 Kryofixation

Die artefaktfreie Darstellung der Mikrogefüge stark wasserhaltiger Systeme setzt ein rasches Einfrieren der Proben voraus, damit durch Eiskristallbildung keine Entmischung im Ultrastrukturbereich stattfindet. Die Bildung der Eiskristalle führt bei verdünnten Dispersionen zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes aus Feststoff. Daher müssen bei der Kryofixation Abkühlraten von etwa  $10^3 \text{ K s}^{-1}$  erreicht werden.

Voraussetzung dafür ist, daß eine kritische Größe der Probe nicht überschritten wird. Zusammenfassende Arbeiten über Cryofixation und Kryotechniken sind PLATTNER & BACHMANN (1982); ROBARDS & SLEYTR (1986); Menco (1986); SITTE et al. (1987). Im folgenden werden die hier angewandten Methoden beschrieben.

#### Standard Gefrieren und konventionelles Gefrieren:

Ein Tropfen der Suspension (etwa  $1 \text{ mm}^3$ ) wird auf einen 3 mm messenden Gold Objektträger für die Gefrierätzung (Balzers AG) gegeben und in flüssiges Propan von 77 K fallen gelassen. Die Abkühlungsraten variieren zwischen 100 und  $1000 \text{ K s}^{-1}$  (MOOR & MUEHLETHALER, 1963; ROBARDS & SLEYTR, 1986). Die in verdünnten Lösungen durch Eiskristallbildung erfolgende Abtrennung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem liegt in der  $\mu\text{m}$ -Größenordnung und macht das Studium der kolloidalen Ultrastruktur in Dispersionen unmöglich. Die benötigte Abkühlungsrate von  $10^3 \text{ K s}^{-1}$  kann nur erreicht werden, wenn die Größe der Probe reduziert wird, z.B. durch Sprühgefrieren oder Sandwich-Gefrieren.

#### Sprühgefrieren:

Dieses Verfahren wird für die Untersuchung der dispergierten Systeme im gescherten Zustand eingesetzt. Die Dispersionen werden in eine auf 77 K gekühlte Mischung aus Propan/Propylen gesprüht. Der weitere Bearbeitungsgang ist ausführlich bei BACHMANN & SCHMITT (1971) und BACHMANN & SCHMITT-FUMIAN (1973) beschrieben. Beim Sprühen entstehen Tröpfchen

von 10-50  $\mu\text{m}$ . Die Scherraten während des Sprühens werden auf einige hundert pro Sekunde oder höher geschätzt; die Zeit zwischen der Tröpfchenbildung und dem Gefrieren liegt in der Größenordnung von Millisekunden.

#### Modifiziertes Sandwich-Kryogen-Jet-Gefrieren:

Für die Kryofixation von ungescherten Strukturen im Gel-Zustand wird ein modifiziertes Sandwich-Gefrier-Verfahren eingesetzt. Das Prinzip dieser Technik wird in den Reviews PLATTNER & BACHMANN (1982) und ROBARDS & SLEYTR (1986) beschrieben, die experimentellen Einzelheiten der angewandten Version sind in VALI & BACHMANN (1988) dargestellt. Das Probenmaterial wird zwischen zwei U-förmige Träger aus 0,1 mm dickem Kupfer gebracht. Einer der Träger hat eine Vertiefung von 0,1 mm, in die ein Tröpfchen der Suspension gegeben wird. Der zweite Träger mit flacher Oberfläche wird daraufgelegt und mit einer selbstschließenden Pinzette verklammert. Die Proben werden bei kontrollierter Temperatur und Feuchtigkeit 0.5-20 Minuten relaxiert und anschließend durch einen Strahl aus flüssigem Propan/Propylen (77 K) gefroren. Die gefrorene Schicht (etwa 100  $\mu\text{m}$  dick) wird in kleine Stücke gebrochen, die dann vor dem Gefrierätzen in Äthylbenzol in zufälliger Orientierung eingebettet werden. Diese Methode stellt sicher, daß die Replikas so repräsentativ wie möglich für die gesamte Probe sind.

#### Gefrierätzung (MOOR, 1964; NIEDERMEYER, 1977; RO-BARTS & SLEYTR, 1986):

Die gefrorenen Tonmineralsuspensionen werden in einer Balzers Gefrierätz-Apparatur 400 M weiterverarbeitet. Die gebrochenen Proben werden 10 bis 100 Sekunden in einem Vakuum von  $10^{-4}$  mbar bei 173 K "geätzt", damit wird eine 10-100 nm dicke Eisschicht absublimiert. Nach der Replizierung mit Platin/Kohle werden die Proben in Aceton aufgetaut und die Replikas auf Wasser übertragen.

Silikatpartikel auf dem Replika werden mit 3% Flußsäure gelöst.

Die Präparate werden in einem JEOL 100 CX Transmissions-Elektronenmikroskop beobachtet.

#### Gefriertrocknung und Raster-Elektronenmikroskopie (REM):

Die räumliche Darstellung im REM erfolgt anhand gefriergetrockneter Präparate. Die Präparate werden wie oben beschrieben mit dem Kryo-Jet eingefroren. Dann werden die Proben in der Gefrierätzanlage zunächst bei  $-100^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-6}$  mbar 1 Stunde tiefgeätzt. Bei  $-80^{\circ}\text{C}$  wird die Oberfläche zur Stabilisation mit C bedampft. Anschließend wird, verteilt über 4 Stunden, die Temperatur stufenweise um  $20^{\circ}\text{C}$  erhöht, bis Raumtemperatur erreicht ist. Vor der Untersuchung mit dem REM wird die Probe mit Au besputtert.

### 3.5 Ultramikrotomie

Um die Schichtsilikate und deren Veränderungen (z.B. Anlösungen) während der Reaktionszeit mit dem Portlandzement zu untersuchen, werden Ultramikrotom-Schnitte hergestellt. Dazu werden die Proben gefriergetrocknet und in Epoxyharz eingebettet (SPURR, 1969; VALI & KÖSTER, 1986).

## 4. ERGEBNISSE

Wie erwähnt, werden in dieser Arbeit hauptsächlich Strukturen beschrieben, die im Größenbereich  $< 1 \mu\text{m}$  liegen. Die bereits mit dem REM gut untersuchten größeren Strukturen werden hier nicht behandelt.

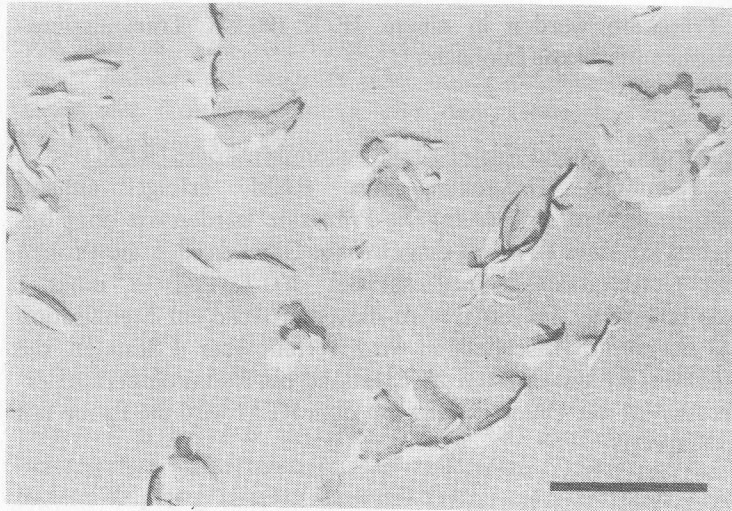


Abb. 1: Ca-Bentonit Landshut, nicht aufbereitet, 1% Feststoffgehalt; große Aggregate aus zusammengelagerten Smectit-Kristallen, Spray-Verfahren. Vergrößerung: Der Balken entspricht  $0,5 \mu\text{m}$  bei allen Bildern.

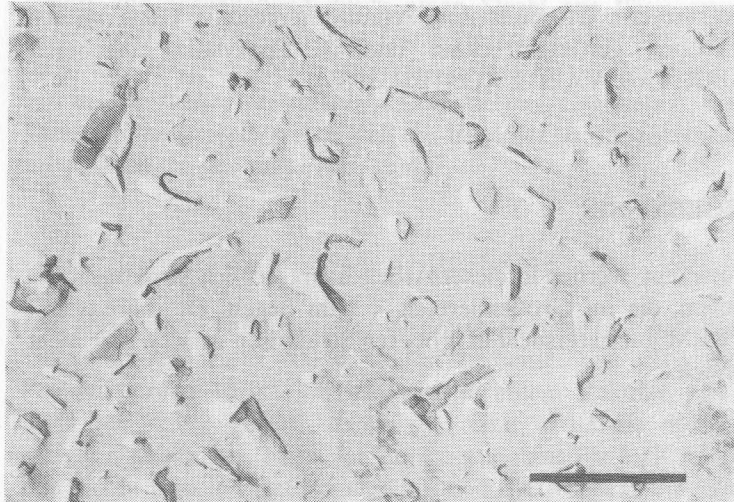


Abb. 2: Ca-Bentonit Landshut, mit EDTA behandelt, 1% Feststoffgehalt; in dispergiertem Zustand; Spray-Verfahren.

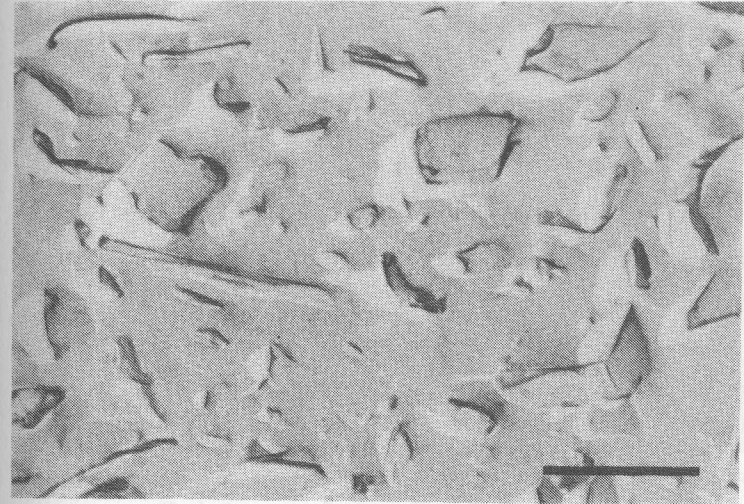


Abb. 3: Na-Bentonit Wyoming, mit EDTA behandelt, 1% Feststoffgehalt; in dispergiertem Zustand; Spray-Verfahren.

#### 4.1 Smectite

Eine vollständige Dispergierung der Smectit-Proben, vor allem der Ca-Smectite, erfolgt erst nach der Belegung mit Na-Ionen durch die EDTA-Behandlung (Abb. 1, 2, 3). Bei Erhöhung der Feststoffkonzentration nimmt die Teilchenzahl pro Volumeneinheit zunächst proportional zu. Bei 3%iger Feststoffkonzentration liegen die "freien Teilchen" noch immer erkennbar dispergiert vor (Abb. 4), jedoch nimmt die mittlere Teilchengröße zu, was auf eine beginnende Aggregation hinweist.

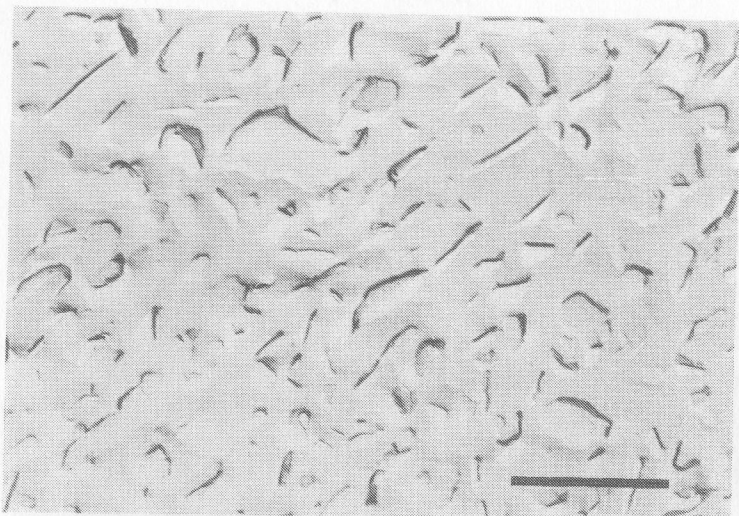


Abb. 4: Bentonit-Nevada, mit EDTE behandelt, 3% Feststoffgehalt, in dispergiertem Zustand; Spray-Verfahren. Pfeile: beginnende Aggregation

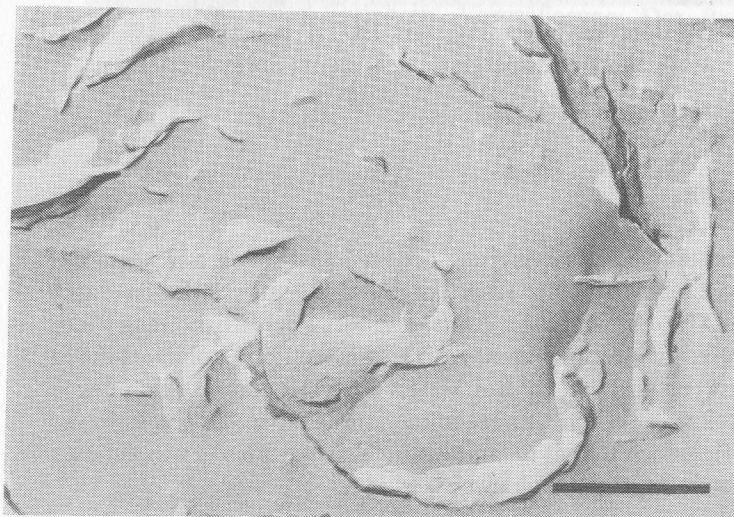


Abb. 5: Bentonit-Nevada, mit EDTE behandelt, 3% Feststoffgehalt; Gel-Zustand nach Zugabe von 0,01 n NaCl: basisparallele Aneinanderlagerung und Vernetzung der "freien Teilchen"; Jet-Verfahren

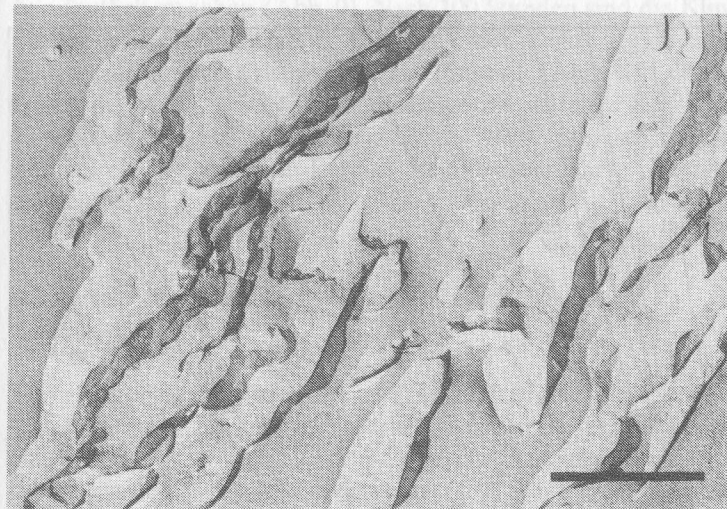


Abb. 6: Bentonit-Nevada, mit EDTE behandelt, 3% Feststoffgehalt; ausgeflockter Zustand nach Zugabe von 0,01 m CaCl<sub>2</sub>: basisparallele Zusammenlagerung der "freien Teilchen"; Jet-Verfahren

Bei der Zugabe von NaCl wird bei einer Elektrolytkonzentration von 0,01 n NaCl hauptsächlich eine basisparallele Zusammenlagerung der vorher "freien Teilchen" beobachtet, was zur Ausbildung eines Netzwerkes führt (Gel) (Abb. 5). Durch die Erhöhung der Feststoffkonzentration erfolgt eine Verdichtung des Netzwerkes. Zugabe von 0,01 m CaCl<sub>2</sub> bewirkt eine starke Ausflockung (Abb. 6). Diese Beobachtungen stimmen mit den rheologischen Messungen überein (Abb. 7). Ausführlicher sind diese Systeme bei VALI & BACHMANN (1988) beschrieben.

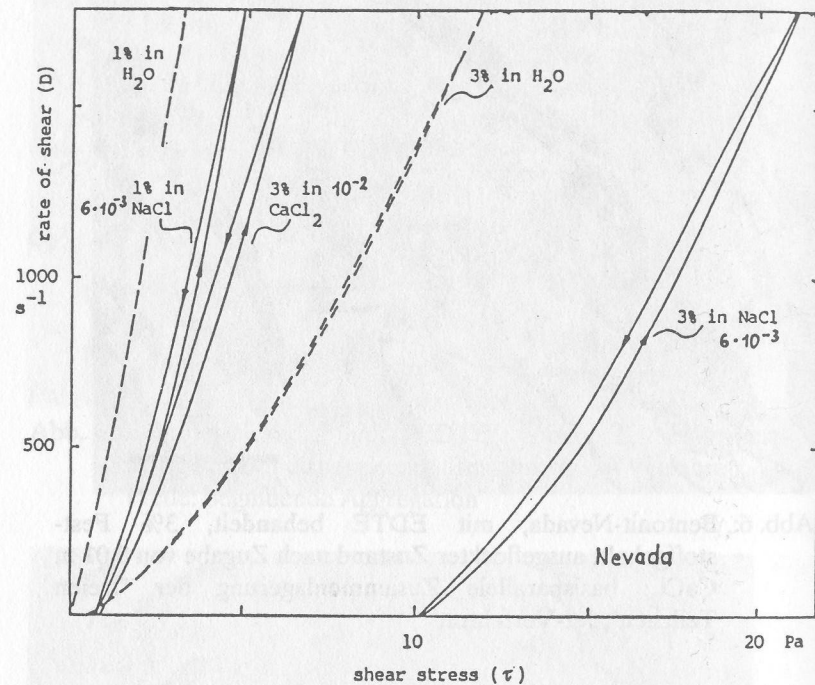


Abb. 7: Rheogramm von Bentonit Nevada; mit zunehmender Feststoffkonzentration nehmen die Viskosität und die Thixotropie zu; bei Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  ( $10^{-2}$  m) erfolgt ein deutlicher Rückgang der Viskosität.

#### 4.2 Hydratation von Portlandzement

Beim Portlandzement werden bereits unmittelbar (ca. 1 min) nach der Wasserzugabe (PZ:Wasser = 20:80) erste Neubildungen beobachtet. Die Oberfläche der Klinkerkörner ist angegriffen, es erscheinen feine, nadelige Aufwachsungen  $< 0,1 \mu\text{m}$  sowie säulige Kristalle bis ca.  $1 \mu\text{m}$  Länge (Gips und Ettringit) (Abb. 8). Das Ettringit-Wachstum ist nach 1 Stunde deutlich fortgeschritten. Nach 10 Stunden ist eine Zersetzung der Klinkerkörner vom Rand

her deutlich zu sehen (Abb. 9). Nach 100 Stunden sind die Klinkerkörner weitgehend zersetzt. Es zeigen sich dichte Aggregate aus blättchenförmigen Kristallen (CHS-Phasen) (Abb. 10). Daneben treten bis  $> 10 \mu\text{m}$  lange säulenförmige bis nadelige Kristalle mit Längsstreifung auf (Ettringit). Nach 1000 Stunden ist morphologisch im Ultrafein-Bereich kein wesentlicher Unterschied festzustellen.

#### 4.3 System Portlandzement-Smectit-Wasser

Um rheologische Messungen zu ermöglichen und die Darstellung durch Gefrierätzung zu vereinfachen, wurden die ersten Beobachtungen über die Langzeitwirkung von Portlandzement auf Smectit an verdünnten Systemen durchgeführt (1 % Smectit-Suspension mit 1 % PZ). Es wurden Versuchsreihen mit natürlichen und mit EDTE aufbereiteten Na- und Ca-Bentoniten durchgeführt. Bei Na-Bentonit ist in der Anfangsphase eine relativ hohe Viskosität und starke Thixotropie sowie eine leichte Ausflockung zu beobachten. Nach 1000 Stunden ist ein deutlicher Rückgang der Viskosität und Thixotropie festzustellen (Abb. 11). Das elektronenmikroskopische Bild zeigt, daß die Smectit-Teilchen ausgeflockt vorliegen; die Oberflächen zeigen Veränderungen, die auf eine Wechselwirkung mit Zersetzungsprodukten des Portlandzements hinweisen (Abb. 12). Ultradünnschnitte zeigen, daß die Smectitflocken mit zunehmender Zeit vom Rand her angegriffen werden. Nach sechs Monaten ist eine fortgeschrittene Zerstörung der Smectitkristalle erkennbar (Abb. 13). Daneben treten Flocken auf, die nur aus "ultrafeinen" Teilchen ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ) bestehen (Abb. 14); energiedispersive Analysen (EDA) zeigen nur die Anwesenheit von Silizium. Morphologisch sind diese Teilchen ähnlich wie die an den Rändern der Smectit-Flocken beobachteten Partikel (Abb. 13). Der Ansatz mit Na-belegtem Ca-Bentonit ist weniger viskos wie der mit aufbereitetem Na-Bentonit, morphologisch wird jedoch kein Unterschied festgestellt. Während der nicht aufbereitete Na-Bentonit sich ähnlich verhält wie der aufbereitete, fällt der nicht aufbereitete Ca-Bentonit beim Ansatz sofort aus und die Probe ist flüssig.





Abb. 8: Portlandzement PZ 35; Neubildungen ca. 1 min. nach der Wasserzugabe; Jet-Verfahren.

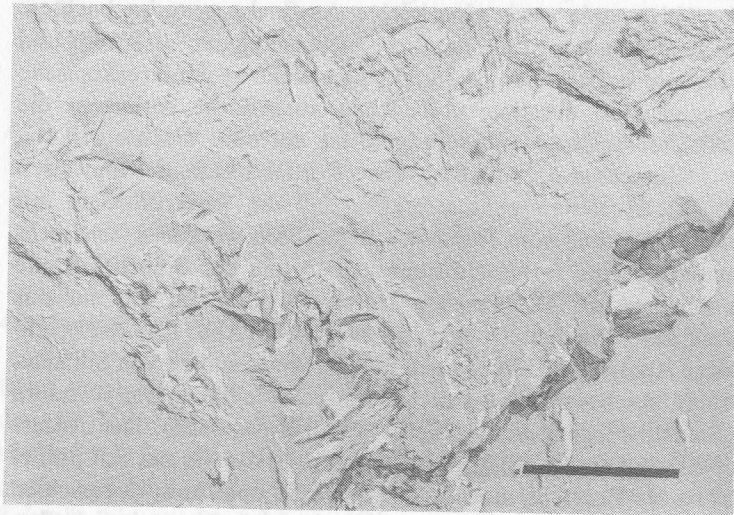


Abb. 9: Portlandzement PZ 35; fortgeschrittene Zersetzung des Klinkerkorns 10 Stunden nach der Wasserzugabe; Jet-Verfahren

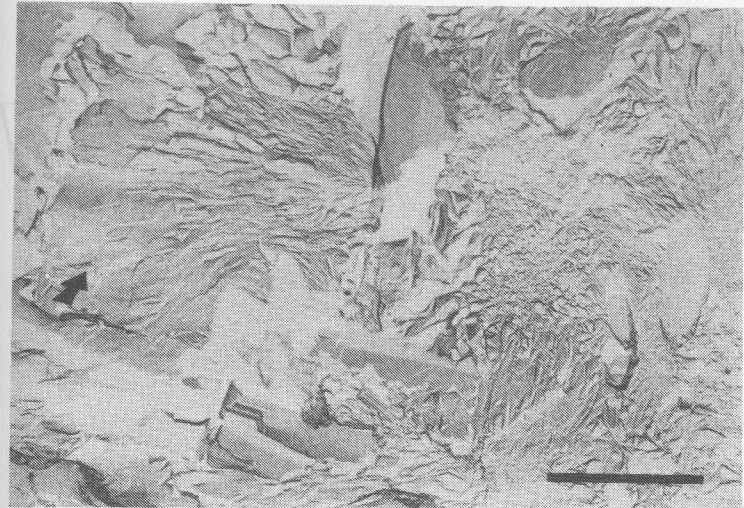


Abb. 10: Portlandzement PZ 35; vollständige Umsetzung der Klinkerkörner nach 1000 Stunden. Zusammenlagerung feinblättriger CSH-Phasen; die mit Pfeil markierte Stelle zeigt diese Struktur; Jet-Verfahren.

Um ein praxisnahes System (Dichtwandmasse) mit höherem Feststoffanteil zu untersuchen, wurde ein Gemisch von Bentonit : Zement : Wasser = 5 : 10 : 85 mit aufbereitetem Bentonit CV 15 eingesetzt. Sobald der trockene PZ mit dem stabilen Smectit-Gel vermischt wird, bildet sich eine relativ steife Paste, die sich nach ca. 1 Minute Umrühren zu einem Brei verflüssigt. Dieser Effekt ist auf eine Ausflockung der Smectite durch freiwerdende Ionen (vor allem Ca) aus dem PZ zurückzuführen. Derselbe Effekt tritt auch dann auf, wenn derselbe Smectit mit einer filtrierten Lösung eines Zement/Wasser-Gemisches versetzt wird (Ionenkonzentration siehe Tab. 1). Im Gegensatz zum reinen Zement-Wasser Gemisch treten in der ersten Stunde noch keine Neubildungen auf. Erst nach ca. 10 Stunden werden feine nadelige Kristalle (Ettringit) sichtbar. Die Smectitflächen sind z.T. unverändert, z.T. zeigen sie eine sehr feine Struktur im 10 nm-Bereich, die u.U. Aufwachsungen darstellen (Abb. 15).

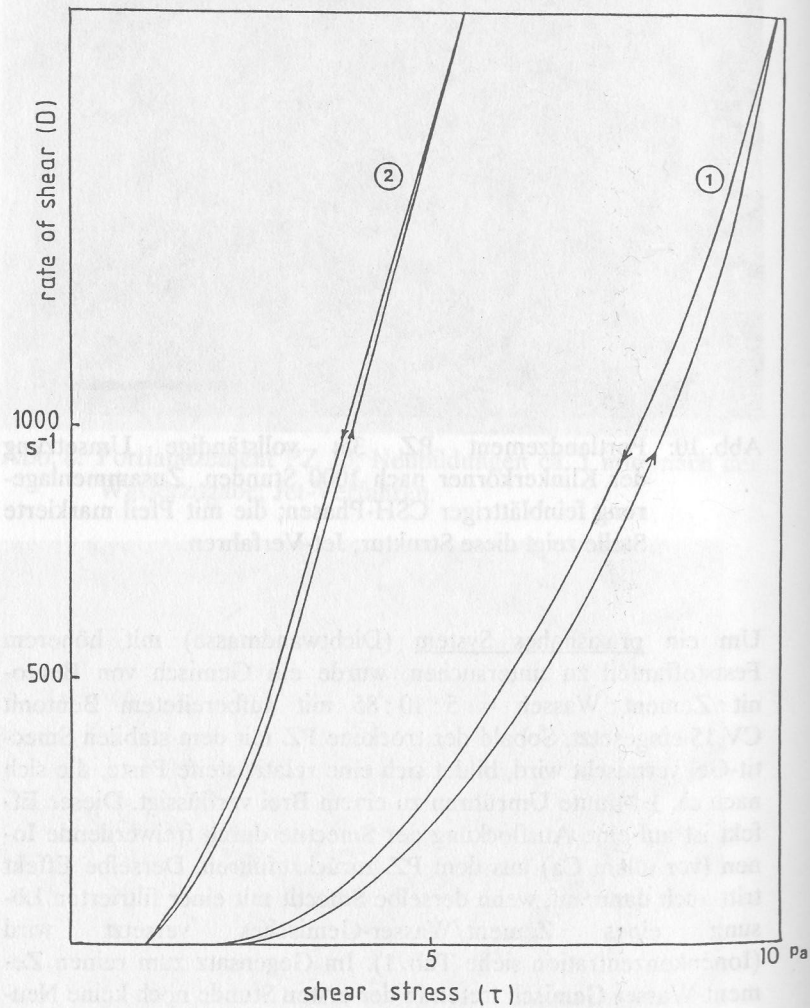


Abb. 11: Rheogramm, Bentonit Wyoming + PZ 35 (1:1), 2% Feststoffgehalt; Kurve 1: 24 Stunden nach dem Ansatz, Kurve 2: 1000 Stunden nach dem Ansatz.

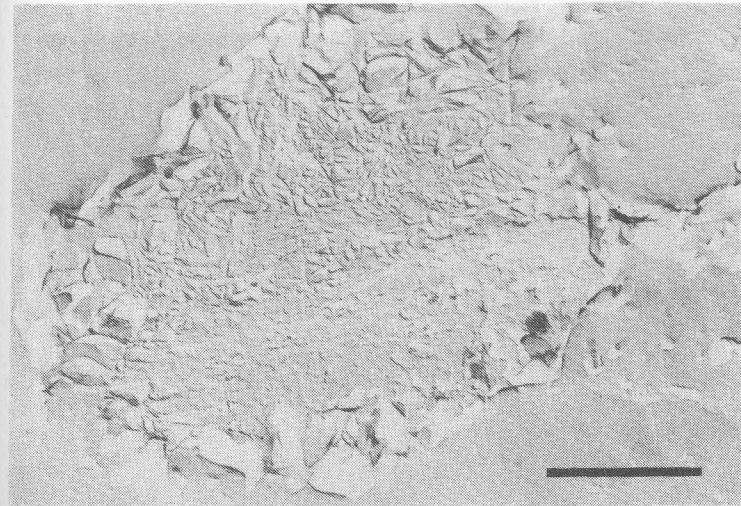


Abb. 12: Bentonit Wyoming + PZ 35, 2% Feststoffgehalt; nach 1000 Stunden Aggregation von ausgeflockten Bentonit-Teilchen mit Neubildungen; Jet-Verfahren.

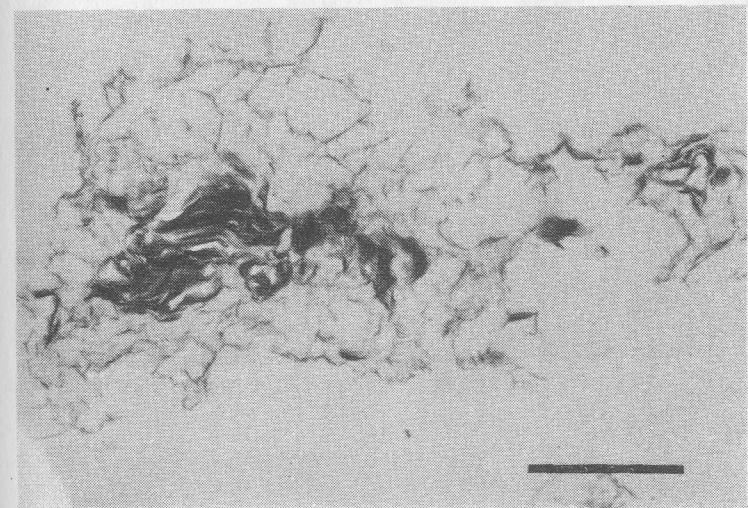


Abb. 13: Bentonit Wyoming + PZ 35 (1:1), 2% Feststoffgehalt; nach 6 Monaten; Smectitflocke mit randlichen Anlösungen und Neubildungen; Ultradünnschnitt.

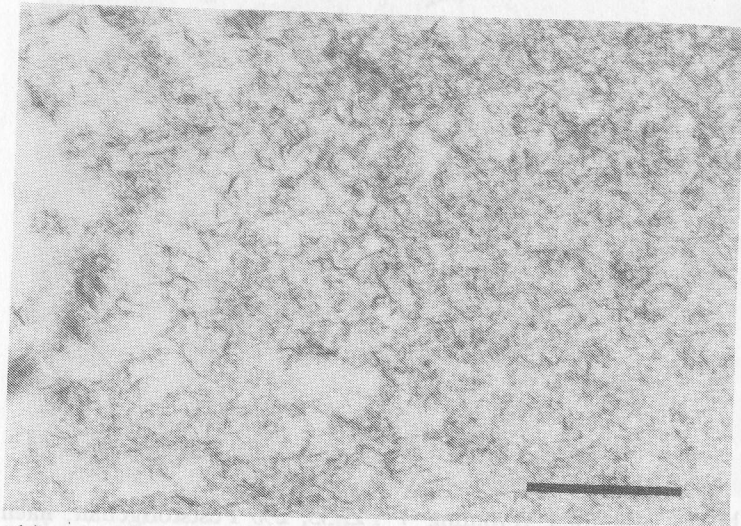


Abb. 14: Bentonit Wyoming + PZ 35 (1:1), 2% Feststoffgehalt; nach 6 Monaten; Flocke aus "ultrafeinen" Teilchen, Ultradünnschnitt.

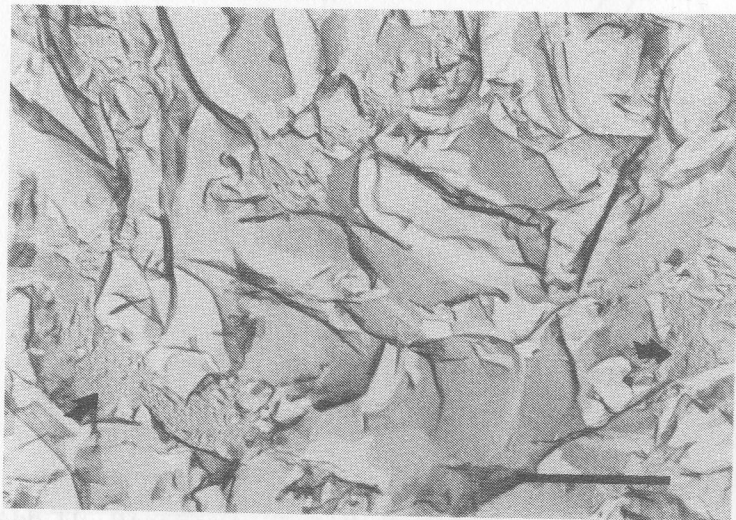


Abb. 15: Bentonit CV 15 mit Portlandzement und Wasser (5:10:85); nach 10 Stunden; Smectit-Aggregate, Stellenweise (Pfeil) mit Aufwachsungen, Jet-Verfahren.

Im REM erscheinen viele Klinkerkörner noch unverändert. Nach einer Woche hat die Menge und Größe der nadeligen Kristalle zugenommen, auch Klinkerkörner sind noch erkennbar. Nach 1000 Stunden besteht das Material nur mehr aus Fasern und Aggregaten aus "ultrafeinen" blättchenförmigen Kristallen, die basisparallel aneinandergelagert sind und zur Folienbildung neigen (Abb. 16), wie es beim Na-Bentonit beschrieben wurde. Eine Unterscheidung dieser Strukturen von eventuell vorhandenen Smectit-Kristallen ist sehr schwierig.

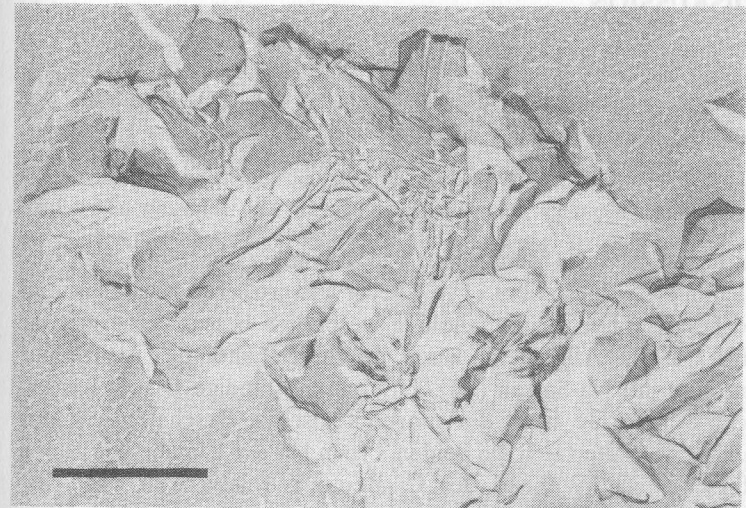


Abb. 16: Bentonit CV 15 mit Portlandzement und Wasser (5:10:85); nach 1000 Stunden; Aggregat aus plättchenförmigen Zementsteinphasen und Smectit, Jet-Verfahren.

Tab. 1: Elektrolytkonzentration im System Zement-Wasser (5 g PZ in 50 ml Wasser, 20°C)

<sup>1</sup> Reaktionszeit des PZ-Wasser Gemisches

Zeit <sup>1</sup> (min)	Ca	Na (mol/l)	K
1/2	0,010	0,001	0,003
5	0,018	0,92	0,008
30	0,011	0,78	0,007

## 5. DISKUSSION

Es zeigt sich, daß die Mikrostruktur und das rheologische Verhalten von Tonmineralsuspensionen von der Morphologie der Tonminerale, der Art der Zwischenschichtkationen, der Ionenkonzentration im Elektrolyt, der Feststoffkonzentration und dem pH abhängen.

Die natürlichen Na-Bentonite (Typ Wyoming) bestehen im Vergleich mit Ca-Bentoniten (Typ Cheto) aus größeren Kristallen und sind bereits ohne Vorbehandlung wesentlich besser dispergierbar (Abb. 1, 2, 3). Allgemein kann durch Behandlung natürlicher Bentonite mit Na-Salzen (EDTE) eine vollständige Dispersion erreicht werden. Je nach der morphologischen Beschaffenheit der Smectite verhalten sich die beiden Typen bei der Zugabe von Ionen unterschiedlich: Während der Ca-Bentonit relativ früh zur Ausflockung tendiert (bei  $10^{-3}$  m  $\text{CaCl}_2$ ), zeigt Na-Bentonit erst bei höherer Konzentration ( $10^{-2}$  m  $\text{CaCl}_2$ ) eine Ausflockung. Die Elektronenmikroskopie zeigt, daß sich im relaxierten Gel und im ausgeflockten Zustand die Teilchen in erster Linie basisparallel aneinanderlagern. Die häufig postulierte primäre Kante/Kante und Kante/Fläche Konfiguration ("Kartenhausstruktur", z.B. HOFMANN et al., 1957; WEISS & FRANK, 1961) konnte nicht beobachtet werden.

Bei der Mischung von Portlandzement mit Bentonit ist die Homogenisierung der beiden Phasen für die Bildung der Mikrogefüge wesentlich. In den ersten fünf Minuten konnte lediglich eine Ausflockung der Smectite beobachtet werden; die bei der Hydratation von reinem Zement nach derselben Zeit entstandenen neuen Phasen fehlen hier. Diese Verzögerung liegt darin, daß die Smectite die für die Neubildungen notwendigen Ionen (vor allem  $\text{Ca}^{++}$ ) aufnehmen. Erst nach ca. 10 Stunden treten die ersten Neubildungen auf und deren Wechselwirkung mit den Smectit-Aggregaten wird sichtbar. Nach einer Woche sind im System Portlandzement-Wasser die Klinkerkörner fast vollständig aufgelöst. Dagegen sind im System Portlandzement-Bentonit-Wasser noch nach einer Woche Klinkerkörner in unversehrtm Zustand sichtbar. Bentonit verzögert demnach die Hydratationsvorgänge des Zements. Am Ende der Hydratationsphase nach mehreren Monaten besteht das Material aus faserigen Kristallen und ultrafeinen blättchenförmigen schichtsilikatähnlichen Kristalliten. Eine eindeutige morphologische Unterscheidung zwischen den neugebildeten blättchenförmigen Zementsteinphasen sowie den Smectiten gegen Ende der Hydratation des Zements erwies sich anhand der Gefrierätz-Präparate als schwierig. In den Ultradünnschnitten lassen sich in den Kernbereichen der Flocken (Abb. 13) die Smectite anhand der 13 Å-Gitterabstände einwandfrei identifizieren.

Die hier beschriebenen Untersuchungen sind ein Versuch, mit hochauflösenden elektronenoptischen Kryo-Präparationsverfahren eine Aufhellung der komplexen Wechselwirkungen im System Zement-Bentonit-Wasser zu erreichen. Weitergehende Untersuchungen müssen sowohl die physikalisch-chemischen als auch die morphologischen Phänomene in engeren Zusammenhang bringen.

## 6. DANKSAGUNG

Herrn Dr. Düsel von der Fa. Süd-Chemie AG danken wir für die Bereitstellung der Bentonit-Proben. Für die apparative Unterstützung bei den rheologischen Untersuchungen und die Diskussion der Ergebnisse danken wir Prof. Dr. E. Killmann. Herrn Prof. Dr. H. Köster danken wir für die Bereitstellung des Ultramikrotoms und förderndes Interesse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Forschungsvorhabens Ko 689/6-1/3.

## 7. LITERATURVERZEICHNIS

- BACHMANN, L. & SCHMITT, W.W. (1971): Improved cryofixation applicable to freeze etching.- Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **68**, 2149 p.
- BACHMANN, L. & SCHMITT, FUMIAN, W.W. (1973): Freeze-etching of dissolved macromolecules, emulsions and subcellular components.- **63**, in: BENEDETTI, E.L. and FAVARD, P. (eds.): Freeze-etching, Techniques and Applications.- Soc. Franc. de Microscopie Electr., Paris.
- BRANDENBURG, U. & LAGALY, G. (1987): Rheological Properties of Sodium Montmorillonite Dispersions.- Appl. Clay Sci. (submitted).
- CHANDRA, S. & FLODIN, P. (1987): Interactions of polymers and organic admixtures on portland cement hydration.- Cem. Concr. Res., **17**, 857-890.
- HOFMANN, U.; FAHN, R. & WEISS, A. (1957): Thixotropie bei Kaolinit und innerkristalline Quellung bei Montmorillonit.- Kolloid-Z., **151**, 97-115.
- KÖSTER, H.M.; KOHLER, E.E., KRAHL, J.; KRÖGER, J. & VOGT, K. (1973): Veränderungen am Montmorillonit durch Einwirkung von 0,1 m AeDTE-Lösung, 1 n NaCl-Lösung und 0,1 n Salzsäure.- N. Jb. Min. Abh., **119** (1), 83-100.
- KOHLER, E.E. (1985): Stabilitätsrelevante Mineralreaktionen im chemisch behandelten bindigen Baugrund.- 681-695 in: HEITFELD, K.-H. (ed.) (1985): Ingenieurgeologische Probleme im Grenzbereich zwischen Locker- und Festgesteinen.- Springer Verl., Berlin, Heidelberg.

- LAGALY, G. (1986): Anorganische Systeme - Tonmineraldispersionen.- 147-186 in: KULICKE, W.-M. (ed.): Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen.- Hüthig & Wepf Verl., Basel, Heidelberg, New York.
- LOCHER, F. W.; RICHARTZ, W. & SPRUNG, S. (1976): Erstarren von Zement, Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung.- Zement-Kalk-Gips, 10/1976, 435-442.
- LOCHER, F. W.; RICHARTZ, W. & SPRUNG, S. (1980): Erstarren von Zement, Teil II: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes.- Zement-Kalk-Gips, 6/1980, 271-277.
- LOCHER, F. W.; RICHARTZ, W., SPRUNG, S. & SYLLA, H.-M. (1982): Erstarren von Zement, Teil III: Einfluß der Klinkerherstellung.- Zement-Kalk-Gips, 12/1982, 669-676.
- LOCHER, F. W.; RICHARTZ, W., SPRUNG, S. & RECHENBERG, W. (1983): Erstarren von Zement, Teil IV: Einfluß der Lösungszusammensetzung.- Zement-Kalk-Gips, 4/1983, 224-231.
- McATEE Jr., J.L., PRESLEY, T.S. & LEMONS, K. (1982): Electron microscopy of smectites prepared by low temperature freeze-drying.- Am. Min., 67, 848-852.
- MCCARTER, W.J. (1987): Gel formation during early hydration.- Cem. Concr. Res., 17, 55-64.
- MENCO, B.Ph.M. (1986): A survey of ultra-rapid cryofixation methods with particular emphasis on applications to freeze-fractioning, freeze-etching and freeze substitution.- J. Electron Microsc. Technique, 4, 177-240.

- MESECK, H. (1981): Technologie der Dichtwandmassen.- Betoninformation, 3, Beton Verl. GmbH.
- MÖBIUS, C.H. (1977): Bentonit-Suspensionen - Eigenschaften, Herstellung und Prüfung.- Österr. Ingenieur.-Z., 20, 73 p.
- MOOR, H. (1964): Die Gefrier-Fixation lebender Zellen und ihre Anwendung in der Elektronenmikroskopie.- Zeitschr. f. Zellforschung, 62, 546-580.
- MOOR, H. & MUEHLETHALER, K. (1963): Fine structure in frozen-etched yeast cells.- J. Cell. Biol., 17, 609-628.
- NIEDERMEYER, W. (1977): Gefrierätzung.- Biologie in unserer Zeit, 7, 178-187.
- ODLER, I. & ABDUL-MAULA, S. (1987): Investigations on the relationship between porosity structure and strength of hydrated portland cement pastes III. Effect and clinker composition and gypsum addition.- Cem. Concr. Res., 17, 22-30.
- OSIPOV, V.I. & SOKOLOV, V.N. (1978a): Structure formation in clay sediments.- Bull. Int. Ass. Eng. Geol., 18, 83-90, Krefeld.
- OSIPOV, V.I. & SOKOLOV, V.N. (1978b): Relation between the microfabric of clay soils and their origin and degree of compaction.- Bull. Int. Ass. Eng. Geol., 18, 73-81, Krefeld.
- OSIPOV, V.I. & SOKOLOV, V.N. (1978c): A study of the nature of the strength and deformation properties of clay soils with the help of the scanning electron microscope.- Bull. Int. Ass. Eng. Geol., 17, 91-94, Krefeld.

- PLATTNER, H. & BACHMANN, L. (1982): Cryofixation. A tool in biochemistry.- *Internat Rev. Cytol.*, **79**, 237 p.
- RAMACHANDRAN, V.S. & ZHANG, C.M. (1986): Effect of the fineness of calcium carbonate on the hydration behavior of tricalcium silicate.- *Durability Build. Mater.*, **4** (1), 45-66.
- ROBARTS, A.W. & SLEYTR, U.B. (1986): Low temperature methods in biological electron microscopy.- In: GLAUERT, A.M. (ed.): *Practical methods in electron microscopy*, **10**, Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- SERGEYEV, Y.M.; GRABOWSKA-OLSZEWSKA, B.; OSIPOV, V.I.; SOKOLOV, V.N. & KOLOMENSKI, Y.N. (1980): The classification at microstructures of clay soils.- *J. Microscopy*, **120** (3), 237-260.
- SITTE, H.; EDELMANN, L. & NEUMANN, K. (1987): Cryofixation without pretreatment of ambient pressure.- In: STEINBRECHT, R.A. & ZIERHOLD (eds.) (1987): *Cryotechniques in biological electron microscopy*, Chapter 4, 87-113, Springer Verl., New York, Heidelberg, Berlin.
- SPRUNG, S. & RECHENBERG, W. (1976): Influence of alkalis on the hydration of cement.- *Proc. Symp. "The effect of alkalis on the properties of concrete"*, 109-123, London 1976.
- SPURR, A.R. (1969): A low viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy.- *J. Ultrastructure Res.*, **22**, 31-43.
- VALI, H. & BACHMANN, L. (1988): Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions.- *J. Colloid Interface Sci.* (im Druck).

- VALI, H. & KÖSTER, H.M. (1986): Expanding behaviour, structural disorder, regular and random irregular interstratification of 2:1 layer-silicates studied by high-resolution images of transmission electron microscopy.- *Clay Minerals*, **21**, 827-859.
- WEISS, A. & FRANK, R. (1961): Über den Bau der Gerüste in thixotropen Gelen.- *Z. Naturforsch.*, **16** (b), 141-142.
- WEISS, F. (1967): Die Standfestigkeit flüssigkeitsstützender Erdwände.- *Bauingenieur Praxis*, Heft 70, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, München, Düsseldorf.
- WISSMANN, W. (1955): Die thixotrope Sol-Gel-Umwandlung und das Fließverhalten von Bentonitpülungen.- *Bergb.-Wiss.*, **2** (5), 134-138.

#### KURZFASSUNG

Im Rahmen einer zünftigen Erkundung wurden ausgewählte Tonvorkommen im westlichen und östlichen Grabenrand der Ober- rheingraben untersucht.

Die tertiäre Tonlagerstätte von Ebersberg-Hattenlocherheim umfaßt außer feinkörnige kaolinitische bis illitische Tone, die aufgrund ihrer hervorragenden technischen Eigenschaften bedeutende Rohstoffe der Feinkeramik- und Keramischen Industrie sind. Die qualitativ minderwertigen Tone werden als natürliche Basisabdichtung einer lokalen Massenerdepackung verwendet.

In der Tongrube im Dammwald bei Wiesloch stehen weitere kaolinitische Ton- bis Schluffgerölle an. An Tonmischungen treten Illit, Kaolinit und Smektit auf. Die Gesteine dienen als Rohstoff für die Ziegelindustrie. Der gesamte Tongrubenbereich ist als Deponie für Bauschutt, Schlacken, Gips, etc. gut geeignet.