

- WEISS, Armin, BECKER, H.O. & LAGALY, G. (1970) Determination of charge density sequence in regular interstratified mica-type layer silicates by means of their n-alkylammonium derivatives. I. Layer charge sequence in Allevardite from Hungary. Proc. Intern. Clay Conf., Tokyo 1969, Vol. II, Israel Univ. Press, Jerusalem 1970, 67-73.
- WEISS, Armin, LAGALY, G. & BENEKE, K. (1971) Steigerung der Nachweisempfindlichkeit von quellungsfähigen Dreischichttonmineralen in Gemengen. Z. Pflanz. Bodenk., 129, 193-202.
- WEISS, Armin (1988) Über die Abdichtung von Mülldeponien mit Tonen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses organischer Bestandteile im Sickerwasser. In: Tonmineralogie und Bodenmechanik (M. Müller-Vonmoos, Editor) 133. Mitteilung des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik, Zürich 1988, 77-90.
- WESTFEHLING, R. (1987) Über den Ladungsnullpunkt von Tonmineralen. Dissertation, Universität Kiel.

BESTIMMUNG DER ZWISCHENSCHICHTLADUNG VON SMECTIT-ILLIT-WECHSELLAGERUNGEN IN KALIUM-BENTONITEN

M. Müller-Vonmoos, G. Kahr und F.T. Madsen

*Tonmineralogisches Labor des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik
der ETH Zürich*

Abstract

The smectite-illite-mixed-layers of K-bentonites from Kinnekulle (Sweden) and Montana (USA) were separated as a fraction $< 0.2 \mu\text{m}$ after short boiling in soda and repeated ultrasonic treatments. The mean interlayer charge was calculated from the cation exchange capacity, the content of fixed potassium and the molecular mass of the mixed layers. Values from 0.38 to 0.47 charges/FU were calculated. From two samples the interlayer charge was determined using the alkylammonium method. Up to 41 % of the fixed potassium was exchanged by 40 treatments. The interlayer charge of one sample confirmed the calculated value. From the other sample the interlayer charge could not be determined. The interlayer charge of the mixed layers increased linearly with the content of fixed potassium although the same effects of temperature and pressure is assumed for all samples. Therefore, increasing amounts of potassium ions in the interlayer span may contribute to increasing interlayer charge densities.

Zusammenfassung

Zur Berechnung der Zwischenschichtladung von Smectit-Illit-Wechselagerungsminerale in Kalium-Bentoniten von Kinnekulle (Schweden) und Montana (USA) wurden die Wechsellagerungen nach Aufkochen in Sodalösung und wiederholter Beschallung als Fraktion $< 0,2 \mu\text{m}$ abgetrennt. Die Zwischenschichtladung wurde aus der Kationenaustauschkapazität, dem Gehalt an fixiertem Kalium und der Molmasse der Wechsellagerungen berechnet. Die Werte lagen zwischen 0,38 und 0,47 Ladungen/FE. Von zwei Proben wurde die Zwischenschichtladung auch nach der Alkylammonium-Methode bestimmt. Trotz 40maligem Austausch ließen sich nur bis 41 % des fixierten Kaliums austauschen. Die nach der Alkylammonium-Methode bestimmte Zwischenschichtladung einer der beiden Proben bestätigte den berechneten Wert. Bei der anderen Probe war die Zwischenschichtladung nicht zu bestimmen. Mit steigendem Gehalt an fixiertem Kalium nahm die Zwischenschichtladung der Wechsellagerungen linear zu, obwohl für alle Pro-

ben der gleiche Einfluß von Temperatur und Druck anzunehmen ist. Vermutlich hatte deshalb auch das Zwischenschichtkalium einen Einfluß auf die Erhöhung der Zwischenschichtladung der Wechsellagerungen.

Einleitung

Mit zunehmender geologischer Überlagerung wandelt sich Montmorillonit in Smectit-Illit-Wechsellagerungen um. Dabei wird die tetraedrische Ladung erhöht, Kalium wird durch Kationenaustausch aufgenommen, der Schichtabstand nimmt ab, und Kalium wird zwischen den Schichten fixiert. Mit der Bildung der Wechsellagerungen nehmen Kationenaustauschkapazität und Quellvermögen ab. Die Kenntnis dieser Vorgänge ist für die Beurteilung der Langzeitstabilität von hochverdichtetem Bentonit bei der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle von großer Bedeutung (NAGRA, 1985). Um seine Barrierenfunktion zu erfüllen, müssen Kationenaustauschkapazität und Quellvermögen einige hunderttausend Jahre bei erhöhter Temperatur und Druck weitgehend erhalten bleiben (BUCHER und MÜLLER-VONMOOS, 1989). Zur Beurteilung der Langzeitstabilität wurden Kalium-Bentonite von Kinnekulle (Schweden) und Montana (USA) als Analogiesysteme untersucht. Die Smectit-Illit-Wechsellagerungen wurden abgetrennt, und ihre Zwischenschichtladung wurde aus der Kationenaustauschkapazität, dem Gehalt an fixiertem Kalium und der Molmasse berechnet. Zum Vergleich wurde die Zwischenschichtladung nach der Alkylammonium-Methode bestimmt.

Material

Kalium-Bentonit von Kinnekulle

Die Proben wurden in der Grube Stora Mossen bei Kinnekulle in Südwest-Schweden entnommen. Nach THURSLUND (1945, zitiert nach BYSTRÖM, 1956) und nach BYSTRÖM (1956) entstand der Bentonit aus vulkanischer Asche, die im Ordovizium abgelagert wurde. Vor etwa 280 Millionen Jahren (Perm) fand eine Basalt-Intrusion statt, die etwa 90 m über den untersuchten Schichten liegt. Durch die Intrusion wurden die Schichten einige hundert Jahre auf mindestens 100 °C erwärmt (PUSCH, 1983).

Probe B wurde als Mischprobe aus 50-100 cm einer 180 cm dicken Kalium-Bentonit-Schicht entnommen (erhalten von Prof. R. Pusch). Die Proben B31/32 und B31/32*, B33, B36 und B39 und B39* wurden in 0-5 cm, 9-30 cm, 45-60 cm und in etwa 110 cm entnommen (erhalten von Frau Dr.

A.M. Brusewitz). Probe A2 stammt aus einer 15 cm dicken Schicht, etwa 35 cm über der 180 cm dicken Schicht (erhalten von Frau Dr. A.M. Brusewitz).

Kalium-Bentonit von Montana

Die Proben M40 und M70 wurden in der Mitte und am unteren Rand einer 2,5 m dicken Kalium-Bentonit-Schicht entnommen. Die Bentonit-Schichten entstanden aus vulkanischer Asche, die in der späten Kreide in marinem Milieu abgelagert wurde. Die Ablagerungen wurden dann von kambrischen und präkambrischen Schichten überschoben. Dadurch stiegen Druck und Temperatur (100-200 °C), und der Bentonit wurde in Kalium-Bentonit umgewandelt (ALTANER et al., 1984). Wir erhielten die Proben von Prof. Dr. St. P. Altaner (University of Illinois, USA).

Methoden und Ergebnisse

Abtrennung der Smectit-Illit-Wechsellagerungen

Die Proben wurden nach der Korngröße fraktioniert. 5 g lufttrockenes Material < 2 mm wurden 3 min in 5-proz. Na₂CO₃ beschallt, 5 min in der Sodalösung gekocht, zentrifugiert und 3 min in 0,01-proz. Natriumhexameta-phosphat beschallt. Anschließend wurde naß gesiebt (63 µm) und geschlämmt (20, 10, 5 und 2 µm; MÜLLER-VONMOOS, 1971). Die Fraktion < 2 µm wurde durch Zugabe von NaCl koaguliert, nach Dekantieren der klaren überstehenden Lösung durch Zugabe von CaCl₂ in die Ca²⁺-Form umgewandelt und durch Zentrifugieren salzfrei gewaschen. Der Anteil < 2 µm wurde nach Gefriertrocknung bestimmt. Zur Abtrennung der Fraktion < 0,2 µm wurde die Fraktion < 2 µm 3 min in entsalztem Wasser beschallt, mit Dowex-50-Na in die Na⁺-Form umgewandelt und nochmals 3 min in entsalztem Wasser beschallt. Das pH wurde auf 10 erhöht, und die Fraktion < 0,2 µm wurde durch wiederholtes Zentrifugieren und Beschallen abgetrennt und durch Zugabe von CaCl₂ koaguliert. Ihr Anteil wurde nach Trocknung bei 105 °C bestimmt. Die Kinnekulle-Proben waren stellenweise etwas rotbraun. Sie wurden deshalb vor der Beschallung in Soda mit Dithionit und Zitrat nach HOLMGREN (1967) behandelt. Zur röntgendiffraktometrischen Untersuchung der Wechsellagerungen wurden Schmierpräparate der Fraktion < 2 µm lufttrocken in der Ca²⁺-Form und nach Einlagerung von Glycerin aufgenommen (Abb. 1). Der Gehalt an Kaolinit und Quarz der Fraktionen 2-0,2 und < 0,2 µm wurde nach FLEHMIG und KURZE (1973) durch Infrarot-Adsorption bestimmt.

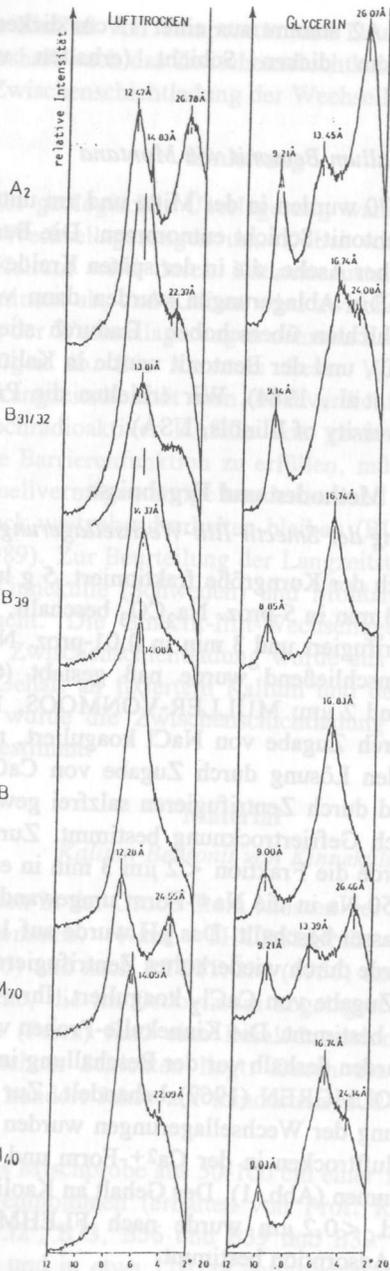


Abbildung 1: Diffraktogramme der Fraktion <math>< 2 \mu\text{m}</math> in der Ca^{2+} -Form, lufttrocken und nach Einlagerung von Glycerin

Die Wechsellagerungen der Kinnekulle-Proben ließen sich vollständig als Fraktion $< 0,2 \mu\text{m}$ abtrennen. Nach Infrarot-Untersuchungen enthielt die Fraktion $< 0,2 \mu\text{m}$ weniger als 2 % Fremdminerale (Quarz, Chlorit). Erfahrungsgemäß gehen beim Schlämmen etwa 2 % $< 2 \mu\text{m}$ verloren. Danach ließ sich der Gehalt an Wechsellagerungen, wie in Tab. 1 angegeben, berechnen. Neben den Wechsellagerungen enthielten die Kinnekulle-Proben bis 2 % Kaolinit. Bei den Montana-Proben ließen sich die Wechsellagerungen nicht vollständig $< 0,2 \mu\text{m}$ abtrennen. Bei der Fraktion $> 5 \mu\text{m}$ von M40 beobachtete man diffuse Reflexe bei 11 und 16 Å. Dabei könnte es sich um Schichtsilicate handeln, die sich aber deutlich von den Wechsellagerungen $< 0,2 \mu\text{m}$ unterscheiden. In den Fraktionen 5- $0,2 \mu\text{m}$ ließ sich ein Reflex bei etwa 11 Å mit Schulter gegen höhere d-Werte beobachten. Dieser Anteil von etwa 2 % wurde dem Gehalt an Wechsellagerungen zugerechnet. Der Kaolinit-Gehalt betrug etwa 1 %. Probe M70 hatte ähnlich M40 einen Reflex bei 10,7 Å und einen sehr diffusen Reflex bei 18 Å. Der geschätzte Anteil von etwa 4 % wurde dem Gehalt an Wechsellagerungen zugerechnet. Die Probe $> 0,2 \mu\text{m}$ hatte einen verhältnismäßig hohen Kaolinit-Gehalt von 5 bis höchstens 10 % der Gesamtprobe. Wesentlich war die Beobachtung, daß die Fraktion $< 0,2 \mu\text{m}$ der Montana-Proben keine Fremdminerale enthielt.

Probe	WI	KAK	WI	KAK	Zwischenfraktion
	g/100 g				
M40	28,8	150,0	38	8,75	76,4
M70	29,4	104,0	24	2,74	103,4
B	48,4	71,0	08	1,21	70,8
B39/32	32,1	124,0	09	7,25	37,8
B39/39	33,2	105,0	08	6,00	31,8
B36/36	42,3	102,0	09	8,47	71,0
B33/33	47,3	108,0	06	3,33	73,3
B31/32	41,3	107,0	09	2,87	80,7
B31/32	41,9	103,0	04	8,65	79,8
A2	42,4	115,0	00	1,20	108,6

Tabelle 1: Berechnung des Gehaltes an Smectit-Illit-Wechselagerungen (WL)

Probe	<0,2 µm %	Schlamm- verlust %	Fremd- minerale <0,2 µm %	WL >0,2 µm %	Gehalt an WL %
A2	88	+2	0	0	90
B31/32	62	+2	0	0	64
B31/32*	68,7	+2	-1,4	0	69,3
B33	64,5	+2	-1,0	0	65,5
B36	57,9	+2	-1,2	0	58,7
B39	66	+2	0	0	68
B39*	67	+2	0	0	69
B	66,8	+2	-1,3	0	67,5
M70	49	+1	0	+4	54
M40	35	+1	0	+2	38

Tabelle 2: Kationenaustauschkapazität (KAK) und Zwischenschichtkalium der Smectit-Illit-Wechselagerungen (WL)

Probe	KAK <2 mm meq/100 g	WL %	KAK WL meq/100 g	K ₂ O <0,2 µm %	Zwischen- schicht- Kalium meq/100 g
A2	45,4	90	50,4	4,88	103,6
B31/32	41,9	64	65,5	3,72	79,0
B31/32*	41,2	69	59,7	3,80	80,7
B33	47,2	66	71,5	3,45	73,3
B36	42,3	59	71,7	3,39	72,0
B39	53,2	68	78,2	2,43	51,6
B39*	52,1	69	75,5	2,72	57,8
B	48,4	68	71,2	3,34	70,9
M70	29,4	54	54,4	4,87	103,4
M40	28,8	38	75,8	3,60	76,4

*Bestimmung der Kationenaustauschkapazität und
Berechnung der Zwischenschichtladung*

Die Kationenaustauschkapazität wurde durch Austausch mit Ammoniumacetat bei pH 7, Auswaschen mit entsalztem Wasser und Titration des eingetauschten Ammoniums nach Destillation bestimmt. Die Kationenaustauschkapazität der Wechselagerungen wurde aus der Kationenaustauschkapazität <2 mm und dem Gehalt an Wechselagerungen berechnet (Tab. 2). Das Zwischenschichtkalium wurde aus dem K₂O-Gehalt <0,2 µm berechnet. Zur Berechnung der Zwischenschichtkationen (Tab. 3) wurden von der Summe Kationenaustauschkapazität und Zwischenschichtkalium 20 % für den Austausch an den Kanten abgezogen (LAGALY, 1981). Die Zwischenschichtladung wurde mit einer Molmasse von 370 g berechnet.

Tabelle 3: Kationenaustauschkapazität (KAK) WL + Zwischenschichtkalium, Zwischenschichtkationen, Zwischenschichtladung (Ldg) pro Formeleinheit (FE) und Kaliumanteil der Zwischenschichtkationen

Probe	KAK WL + Zwischen- schicht- kalium meq/100 g	Zwischen- schicht- kationen meq/100 g	Zwischen- schicht- ladung Ldg/FE	Kalium-Anteil der Zwischen- schicht- kationen %
A2	154,0	123,2	0,455	84
B31/32	144,5	115,6	0,428	68
B31/32*	140,4	112,3	0,415	72
B33	144,8	115,8	0,430	63
B36	143,7	115,0	0,426	63
B39	129,8	103,8	0,384	50
B39*	133,3	106,6	0,395	54
B	142,1	113,7	0,421	62
M70	157,8	126,2	0,467	82
M40	152,2	121,8	0,451	63

Tabelle 4: Bestimmung der Zwischenschichtladung nach der Alkylammonium-Methode

Die Zwischenschichtladung der Smectit-Illit-Wechselagerungen der Proben B31/32 und B39 wurde nach der Alkylammonium-Methode bestimmt (LAGALY und WEISS, 1971a). Dazu wurden 1,5 g $< 2 \mu\text{m}$ einige Tage mit 25 ml 0,1 m alkoholischen Alkylammoniumformiatlösungen (pH 5) steigender Kettenlänge bei 65 °C geschüttelt, zentrifugiert und mit Alkohol ausgewaschen. Um das Zwischenschichtkalium möglichst vollständig auszutauschen, wurde die Alkylammoniumbehandlung 40mal wiederholt (Behandlungsdauer 466 Tage). Die Aufweitung des Schichtabstandes wurde laufend nach mehrmaligem Auswaschen mit Alkohol diffraktometrisch gemessen. Nach der 16. Alkylammoniumbehandlung wurden die Proben mit bis zu 30 Tropfen Alkanol-Chloroform-Lösung (1:1 V/V) (Kettenlänge von Alkohol und Alkylammonium gleich) verrieben, und der Schichtabstand wurde nach Trocknung bei Temperaturen unter 65 °C diffraktometrisch bestimmt.

Trotz 40maliger Alkylammoniumbehandlung ließen sich nur bis 41 % des Zwischenschichtkaliums von B31/32 $< 2 \mu\text{m}$ und bis 30 % von B39 austauschen. Dabei beobachtete man eine Zunahme des Kaliumaustausches mit steigender Kettenlänge (Tab. 4).

Tabelle 4: Nach 40maligem Austausch mit Alkylammoniumionen steigender Kettenlänge ausgetauschtes Zwischenschichtkalium der Proben B31/32 und B39 $< 2 \mu\text{m}$

Probe	Kettenlänge	Zwischenschichtkalium %
B31/32	C ₆	2,1
	C ₈	14,7
	C ₁₀	30,1
	C ₁₂	40,8
	C ₁₄	36,3
B39	C ₆	0
	C ₈	12,2
	C ₁₀	15,9
	C ₁₂	28,0
	C ₁₄	29,6

Der Schichtabstand der Wechselagerungen von B39 ist nach der 1., 20., 29., 37. und 40. Alkylammoniumbehandlung in Abhängigkeit der Kettenlänge in Abb. 2 dargestellt. Die Reflexe waren meist symmetrisch, und der Schichtabstand ließ sich eindeutig bestimmen. Nur bei C₁₄-Alkylammonium war nach der 20. Behandlung eine asymmetrische Verbreiterung des 001-Reflexes gegen größere d-Werte zu beobachten. Nach der 37. Behandlung war eine Schulter bei 22,5 Å und nach der 40. Behandlung eine Aufspaltung in zwei etwa gleich starke Reflexe bei 18,5 und 35,1 Å festzustellen.

Die Ergebnisse der Alkanolbehandlung lassen sich wie folgt zusammenfassen: Nach Hexanolbehandlung blieb der Schichtabstand unverändert. Nach Octanolbehandlung blieb der Hauptreflex unverändert bei 13,7 Å; zusätzlich war ein diffuser Reflex bei etwa 36 Å zu erkennen. Nach Behandlung mit Decanol beobachtete man eine Verschiebung des 001-Reflexes von 16,3 nach 19,5 Å, mit Dodecanol von 17,9 nach 23,3 Å und nach Behandlung mit Tetradecanol von 17,4 nach 25,5 Å.

Bei Probe B31/32 war kein Plateau einer zweifachen Alkylammoniumanordnung bei etwa 18 Å festzustellen. Vielmehr stieg der Schichtabstand mit zunehmender Kettenlänge ständig an (Abb. 3). Nach Behandlung mit C₆-Alkylammonium blieb der Schichtabstand unverändert bei 12,0 bis 12,5 Å. Von der 12. C₈-Alkylammoniumbehandlung an war neben dem Hauptreflex bei etwa 12,5 Å eine starke Verbreiterung gegen größere d-Werte mit einem Reflex bei etwa 18,3 Å zu beobachten. Nach der 5. C₁₀-Alkylammoniumbehandlung war eine Schichtaufweitung von 17,4 auf 19,0 Å, bei C₁₂-Alkylammonium von 18,7 auf 21,5 Å und bei C₁₄-Alkylammonium von 22,1 auf 24,3 Å festzustellen.

Nach Alkanolbehandlung waren folgende Veränderungen der Schichtabstände zu sehen: Mit Hexanol ließ sich keine Aufweitung beobachten (12,3 Å). Nach Octanolbehandlung waren Reflexe bei 12,6 und 34,9 Å festzustellen. Nach Decanolbehandlung lag der Reflex bei 35,8 Å mit Schulter bei etwa 22,5 Å. Nach Dodecanolbehandlung waren Reflexe bei 24,2 und 12,0 Å (002) zu beobachten.

Schichtabstand in A

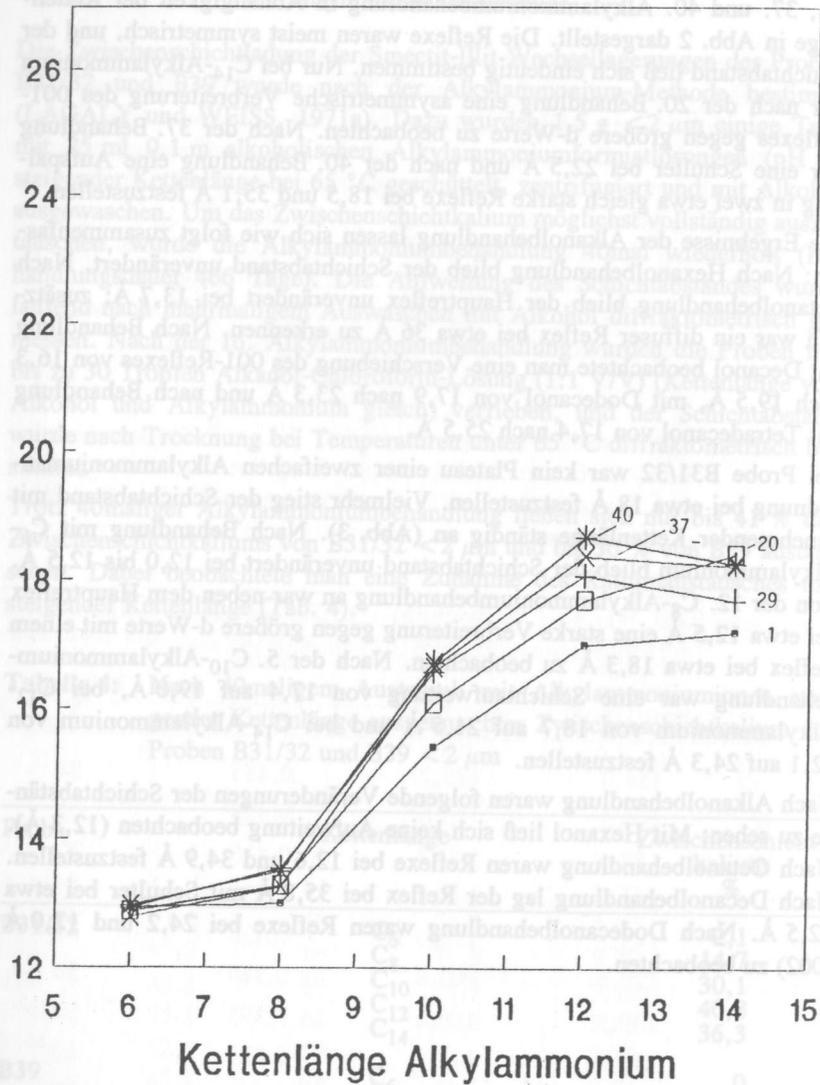


Abbildung 2: Schichtabstand der Smectit-Illit-Wechselagerungen von Probe B39 nach der 1., 20., 29., 37. und 40. Alkylammoniumbehandlung in Abhängigkeit von der Kettenlänge

Schichtabstand in A

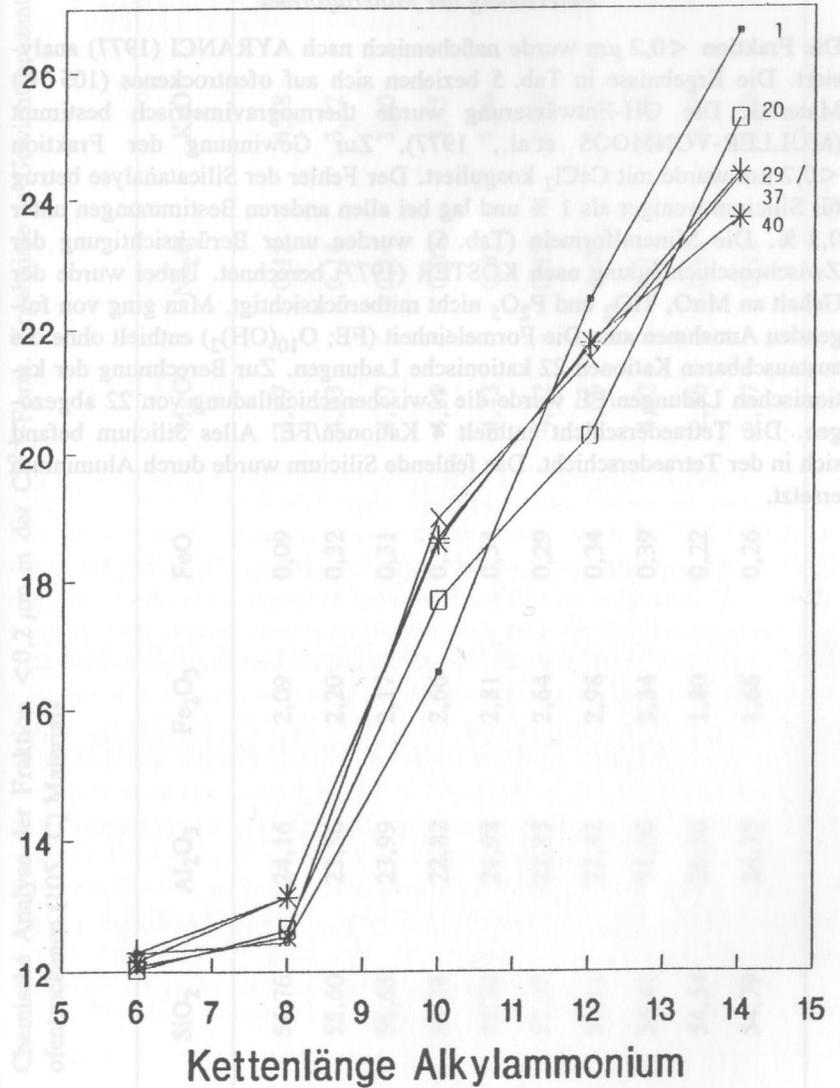


Abbildung 3: Schichtabstand der Smectit-Illit-Wechselagerungen der Probe B31/32 nach der 1., 20., 29., 37. und 40. Alkylammoniumbehandlung in Abhängigkeit von der Kettenlänge

Chemische Analyse der Fraktion $<0,2 \mu\text{m}$ und
Berechnung der Mineralformel

Die Fraktion $<0,2 \mu\text{m}$ wurde naßchemisch nach AYRANCI (1977) analysiert. Die Ergebnisse in Tab. 5 beziehen sich auf ofentrockenes (105°C) Material. Die OH-Entwässerung wurde thermogravimetrisch bestimmt (MÜLLER-VONMOOS et al., 1977). Zur Gewinnung der Fraktion $<0,2 \mu\text{m}$ wurde mit CaCl_2 koaguliert. Der Fehler der Silicatanalyse betrug für Silicium weniger als 1 % und lag bei allen anderen Bestimmungen unter 0,3 %. Die Mineralformeln (Tab. 6) wurden unter Berücksichtigung der Zwischenschichtladung nach KÖSTER (1977) berechnet. Dabei wurde der Gehalt an MnO , TiO_2 und P_2O_5 nicht mitberücksichtigt. Man ging von folgenden Annahmen aus: Die Formeleinheit (FE ; $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) enthielt ohne die austauschbaren Kationen 22 kationische Ladungen. Zur Berechnung der kationischen Ladungen/FE wurde die Zwischenschichtladung von 22 abgezogen. Die Tetraederschicht enthielt 4 Kationen/FE. Alles Silicium befand sich in der Tetraederschicht. Das fehlende Silicium wurde durch Aluminium ersetzt.

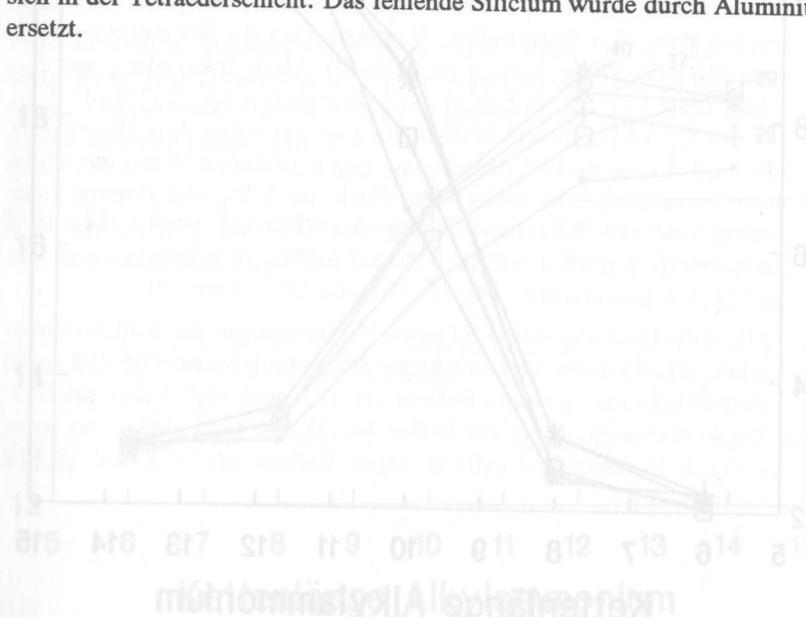


Tabelle 5: Chemische Analyse der Fraktion $<0,2 \mu\text{m}$ in der Ca^{2+} -Form. Ergebnisse in Gewichtsprozent des ofentrockenen (105°C) Materials

Probe	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	Na_2O	K_2O	CaO
A2	54,76	24,16	2,09	0,09	3,67	0,12	4,88	2,03
B31/32	55,60	23,36	2,20	0,32	4,03	0,14	3,72	2,32
B31/32*	56,65	23,99	2,17	0,31	4,17	0,14	3,80	2,09
B33	56,78	22,82	2,66	0,33	4,39	0,07	3,45	2,40
B36	58,72	21,98	2,81	0,34	4,43	0,07	3,39	2,29
B39	57,37	22,35	2,64	0,29	4,32	0,12	2,43	2,56
B39*	56,11	22,32	2,98	0,34	4,66	0,09	2,72	2,57
B	56,41	21,00	3,34	0,39	4,52	0,13	3,34	2,53
M70	54,54	26,56	1,80	0,22	2,56	0,13	4,87	1,96
M40	54,79	24,75	1,66	0,26	2,87	0,12	3,60	2,40

Tabelle 6: Mineralformeln der Smectit-Illit-Wechselagerungen, berechnet unter Berücksichtigung der Zwischenschichtladung

Probe	Mineralformel
A2	$(\text{Si}_{3,69}\text{Al}_{0,31})(\text{Al}_{1,60}\text{Fe}^{3+}_{0,11}\text{Fe}^{2+}_{0,01}\text{Mg}_{0,37})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{M}_{+0,455}$
B31/32	$(\text{Si}_{3,72}\text{Al}_{0,28})(\text{Al}_{1,56}\text{Fe}^{3+}_{0,11}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Mg}_{0,40})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{M}_{+0,428}$
B31/32*	$(\text{Si}_{3,71}\text{Al}_{0,29})(\text{Al}_{1,57}\text{Fe}^{3+}_{0,11}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Mg}_{0,41})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{M}_{+0,415}$
B33	$(\text{Si}_{3,74}\text{Al}_{0,26})(\text{Al}_{1,51}\text{Fe}^{3+}_{0,13}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Mg}_{0,43})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{M}_{+0,430}$
B36	$(\text{Si}_{3,81}\text{Al}_{0,19})(\text{Al}_{1,49}\text{Fe}^{3+}_{0,14}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Mg}_{0,43})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{M}_{+0,426}$
B39	$(\text{Si}_{3,78}\text{Al}_{0,22})(\text{Al}_{1,52}\text{Fe}^{3+}_{0,13}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Mg}_{0,42})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{M}_{+0,384}$
B39*	$(\text{Si}_{3,74}\text{Al}_{0,26})(\text{Al}_{1,49}\text{Fe}^{3+}_{0,15}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Mg}_{0,46})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{M}_{+0,395}$
B	$(\text{Si}_{3,79}\text{Al}_{0,21})(\text{Al}_{1,45}\text{Fe}^{3+}_{0,17}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Mg}_{0,45})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{M}_{+0,421}$
M70	$(\text{Si}_{3,62}\text{Al}_{0,38})(\text{Al}_{1,70}\text{Fe}^{3+}_{0,09}\text{Fe}^{2+}_{0,01}\text{Mg}_{0,25})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{M}_{+0,467}$
M40	$(\text{Si}_{3,70}\text{Al}_{0,30})(\text{Al}_{1,66}\text{Fe}^{3+}_{0,08}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Mg}_{0,29})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{M}_{+0,451}$

Diskussion

Zur Berechnung der Zwischenschichtladung aus der Kationenaustauschkapazität, dem Gehalt an fixiertem Kalium und der Molmasse waren die Smectit-Illit-Wechselagerungen möglichst vollständig $< 0,2 \mu\text{m}$ abzutrennen. Das mußte nach vollständiger Dispergierung möglich sein, weil Montmorillonit und die daraus entstehenden Wechselagerungen fast ausschließlich $< 0,2 \mu\text{m}$ sind. Nach BYSTRÖM (1954, 1956) ließen sich die Kalium-Bentonite von Kinnekulle schwer dispergieren. Sie zerfielen zwar rasch in feinkörnige Aggregate, ließen sich dann aber nur mühsam weiter dispergieren. Die Kinnekulle-Proben waren hoch verdichtet (Trockendichte 2,01-2,11 g/cm³. MÜLLER-VONMOOS und KAHR, 1985) und ihr Gefüge wurde von (WAERN et al., 1948) als "intimately interwoven mass" beschrieben. Da sie in der Ca²⁺-Mg²⁺-Form vorlagen, konnten die Tonmineralteilchen durch zweiwertige Kationen zusammengehalten werden. Eine vollständige Dispergierung war aber weder durch Umwandlung in die Na⁺-Form noch durch wiederholte Beschallung möglich. Nach BYSTRÖM (1956) ließen sich die feinkörnigen Aggregate vor allem wegen feinkörniger Kieselsäure als Kittsubstanz schwer dispergieren. Auch MEIKE (1989) beobachtete bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung der B-Probe amorphe Kieselsäure zwischen montmorillonitischen Schichten. Tropfenförmige Kieselsäureausscheidungen waren auch nach der Schlämmung auf einigen Schluffkörnern unserer Proben zu beobachten (Abb. 4). Freie Kieselsäure wird in Bentoniten häufig bei der Entglasung vulkanischer Aschen gebildet (GRIM und GÜVEN, 1978). Sie wandert dann abwärts und reichert sich unter den Bentoniten an. Der Gehalt an freier Kieselsäure betrug unter der 180 cm dicken Schicht bis 84 % (WAERN et al., 1948). Es war daher anzunehmen, daß sie als Kittsubstanz eine wesentliche Rolle bei der Dispergierung der Aggregate spielte. Eine vollständige Dispergierung war deshalb nur nach Kochen in Soda und wiederholter Beschallung möglich. Eine dispergierende Wirkung lag sicher auch in der Methode der Schlämmung, bei der die Proben (5 g $< 2 \text{ mm}$) zur Abtrennung der Tonfraktion bis 48 Stunden von 0,01-proz. Natriumhexametaphosphatlösung umspült wurden.

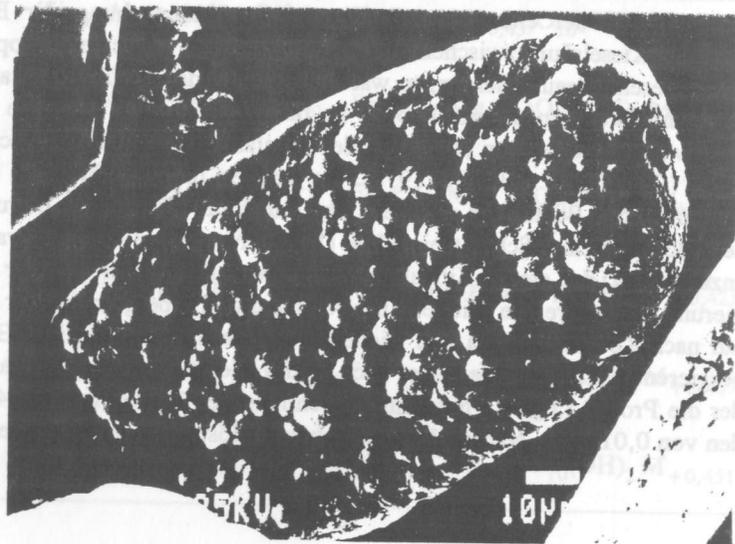
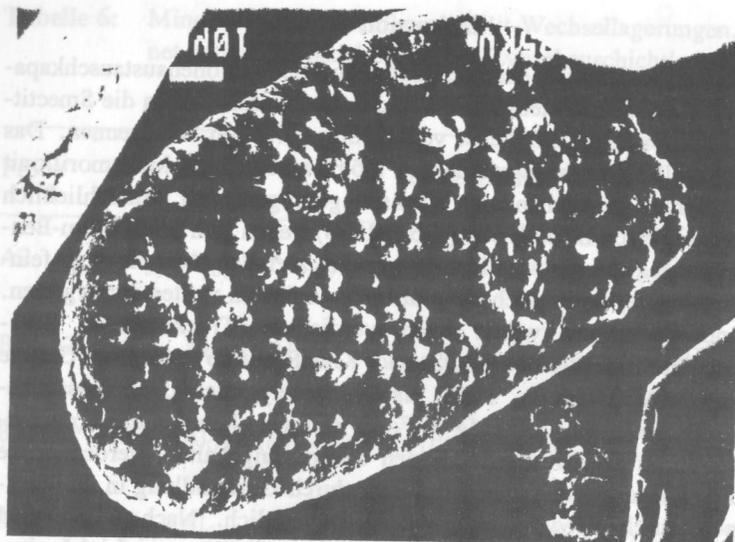


Abbildung 4: Tropfenförmige Kieselsäureabscheidungen auf einem Silt-Korn der Probe B nach Schlämmung

Bei der Korngrößenfraktionierung wurde zweimal in die Na^+ - und Ca^{2+} -Form umgewandelt, und austauschbares Kalium wurde dabei ausgetauscht. Danach entsprach der Kalium-Gehalt $< 0,2 \mu\text{m}$ dem fixierten Kalium der Wechsellagerungen, denn röntgenographisch und durch Infrarot-Untersuchungen ließen sich fast nur Smectit-Illit-Wechsellagerungen $< 0,2 \mu\text{m}$ nachweisen (Fremdmineralanteil $< 2 \%$). Der Gehalt an Kaolinit war so gering, daß er bei der Berechnung der Kationenaustauschkapazität der Wechsellagerungen aus der Austauschkapazität $< 2 \text{ mm}$ vernachlässigt werden konnte (Tab. 2). Die Gegenionen der Wechsellagerungen, d.h. die Summe der austauschbaren Kationen und des fixierten Kalium, ließen sich also recht zuverlässig aus der Austauschkapazität $< 2 \text{ mm}$, dem Gehalt an Wechsellagerungen und dem K_2O -Gehalt $< 0,2 \mu\text{m}$ berechnen (Tab. 3). Daraus ließen sich nach Abzug von 20 % für den Kationenaustausch an den Kanten (LAGALY, 1981) die Zwischenschichtkationen und bei Annahme einer Molmasse von 370 g die Zwischenschichtladung berechnen. Sie lag zwischen 0,384 und 0,467 Ladungen/FE und war damit noch smectitisch ($< 0,5$ Ladungen/FE).

Nach BRUSEWITZ (1986) betrug die Zwischenschichtladung der Smectit-Illit-Wechsellagerungen der Proben B31/32 und B39 0,65-0,66 Ladungen/FE. Untersucht wurde die Fraktion $< 1 \mu\text{m}$, die lediglich nach Dispergierung durch Ultraschall in der natürlichen Ionenform (Ca^{2+} - Mg^{2+} -Form) abgetrennt wurde. Die Dispergierung war unvollständig, und die Fraktionen $> 1 \mu\text{m}$ bestanden vorwiegend aus Aggregaten von Wechsellagerungen. Brusewitz berechnete die Zwischenschichtladung aus der Mineralformel und aus der Summe von Austauschkapazität und fixiertem Kalium. Die Mineralformel wurde nach der Methode der konstanten Zahl anionischer Ladungen (22 Ladungen/FE) berechnet. Dabei werden die austauschbaren Kationen in die Berechnung einbezogen, was nach GRIM und GÜVEN (1978) häufig zu Fehlern führt, bes. was das Magnesium betrifft, das als austauschbares und als oktaedrisches Kation in den Proben vorkam. Die Austauschkapazität wurde mit SrCl_2 bestimmt. Dabei können durch äquimolaren Austausch an den Außenflächen und Kanten zu hohe Werte bestimmt werden (WEISS, 1959). Vor allem berücksichtigte Brusewitz aber den Kationenaustausch an den Kanten nicht und das ergab sowohl bei der Berechnung aus der Mineralformel wie auch aus der Austauschkapazität und dem fixierten Kalium zu hohe Zwischenschichtladungen.

Bei $\text{pH} > 4-5$ werden an den Kanten der Smectite negative Ladungen gebildet, die durch Kationen ausgeglichen werden müssen. Ihr Anteil beträgt et-

wa 20 % der Austauschkapazität (LAGALY, 1981; VOGT und KÖSTER, 1978). Wir bestimmten die Zwischenschichtladung von Montmorillonit der Bentonite MX-80 (Wyoming-Bentonit, Na⁺-Form) und Montigel (bayrischer Bentonit, Ca²⁺-Mg²⁺-Form) nach der Alkylammonium-Methode und berechneten die Ladung aus der Kationenaustauschkapazität bei Annahme eines Kationenaustausches von 20 % (MÜLLER-VONMOOS und KAHR, 1983). Dabei wurden dieselben Methoden wie bei der Untersuchung der Kalium-Bentonite angewandt. Wie die Ergebnisse in Tab. 7 zeigen, stimmten beide Werte überein. Zweifellos tauschen also Smectite Kationen an den Kanten aus, wobei ein Anteil von 20 % auch bei der Untersuchung unserer smectitischen Wechsellagerungen angenommen werden kann.

Mit abnehmendem Kalium-Gehalt nahm die Austauschkapazität der Smectit-Illit-Wechsellagerungen zu. BRUSEWITZ (1986) stellte diese Abhängigkeit in Ladungen/FE dar und erhielt eine Gerade, die die Achse der Austauschkapazität beim Kalium-Gehalt 0 (nur smectitische Schichten) bei 0,62 Ladungen/FE schnitt. Das ergibt bei Annahme einer Molmasse von 370 g eine Austauschkapazität von 168 meq/100 g Smectit. Dieser Wert ist deutlich zu hoch. Nach unseren Untersuchungen betrug die Austauschkapazität beim Kalium-Gehalt 0 etwa 0,4 Ladungen/FE bzw. 100 meq/100 g Smectit (Abb. 5), was nur wenig über der typischen Austauschkapazität von Montmorillonit (100 meq/100 g) liegt.

Zur Überprüfung der berechneten Zwischenschichtladung wurde die Alkylammonium-Methode angewandt. Um einen möglichst vollständigen Kalium-Austausch zu erreichen, wurde die Alkylammonium-Behandlung 40mal wiederholt (Behandlungsdauer 466 Tage). Dabei ließen sich jedoch nur bis 41 % des Zwischenschichtkaliums austauschen (Tab. 4). Der mit steigender Kettenlänge zunehmende Austausch von Kalium war zu erwarten, weil Alkylammoniumionen mit steigender Kettenlänge stärker eintauschen (WEISS, 1959).

Die Zwischenschichtladung der Wechsellagerungen von Probe B39 ließ sich recht eindeutig bestimmen, weil ein deutlicher Übergang der Einfach- in die Zweifachschicht zu beobachten war (Abb. 2). Mit dem Eintausch von C₆-Alkylammonium nahm der Schichtabstand durch Austausch von Ca²⁺ und Mg²⁺ von 14,4 auf 12,9 Å ab. Dieser Wert lag etwas unter 13,8 Å, dem Schichtabstand von Montmorillonit mit Einfachschicht, wie das bei einer unregelmäßigen Smectit-Illit-Wechsellagerung zu erwarten war. Durch Eintausch von C₈-Alkylammonium änderte der Schichtabstand wenig. Erst bei der Einlagerung von C₁₀-Alkylammonium beobachtete man eine deutliche

Tabelle 7: Zwischenschichtladung (Ldg) von Montmorillonit der Bentonite MX-80 und Montigel, bestimmt nach der Alkylammonium-Methode und berechnet aus der Kationenaustauschkapazität (KAK) bei Annahme eines Kationenaustausches von 20 %

	Montmorillonit MX-80	Montmorillonit Montigel
Zwischenschichtladung, Ldg/FE, Alkylammonium-Methode	0,300	0,283
KAK Bentonit, meq/100 g	76	62
Montmorillonit-Gehalt, %	75	66
KAK Montmorillonit, meq/100 g	101,3	93,9
meq/100 g - 20 %	81	75,1
Molmasse Montmorillonit, g	372	375
Zwischenschichtladung, Ldg/FE	0,301	0,282

Zunahme des Schichtabstandes. Nach Eintausch von C₁₂- und C₁₄-Alkylammonium war die Zweifachschicht gebildet. Der Kalium-Austausch war hier am höchsten, und man beobachtete nach Einlagerung von C₁₄-Alkylammonium einen etwas zu großen Schichtabstand der Zweifachschicht (18,2 statt 17,7 Å) und einen diffusen Reflex bei 35,1 Å. Dieser Reflex deutet auf Bereiche mit bereits entstehender 1:1-Smectit-Illit-Wechsellagerung und erklärt den etwas zu großen Schichtabstand nach Bildung der Zweifachschicht. Mit Alkanolen ließen sich die Alkylammonium-Wechsellagerungen kaum quellen. Der Schichtabstand nahm mit Decanol auf 19 Å, mit Dodecanol auf 21,5 Å und mit Tetradecanol auf 24,3 Å zu. Bei Senkrechtheilung der Ketten wäre nach Einlagerung von Decanol ein Schichtabstand von 37,8 Å zu erwarten (LAGALY und WEISS, 1971b; LAGALY, 1979). Das deutete auf laterale Unterschiede in der Verteilung des Zwischenschichtkaliums, wodurch eine Quellung durch Aufstellung der Alkylketten verhindert wurde. Nach dem Verlauf der Aufweitung des Schichtabstandes in Abhängigkeit der Kettenlänge betrug die Zwischenschichtladung der Wechsellagerungen von Probe B39 etwa 0,4 Ladungen/FE, was mit dem berechneten Wert von 0,38 Ladungen/FE gut übereinstimmt. Mit der Alkylammoniummethode wurden etwa 64 % des Zwischenschicht-

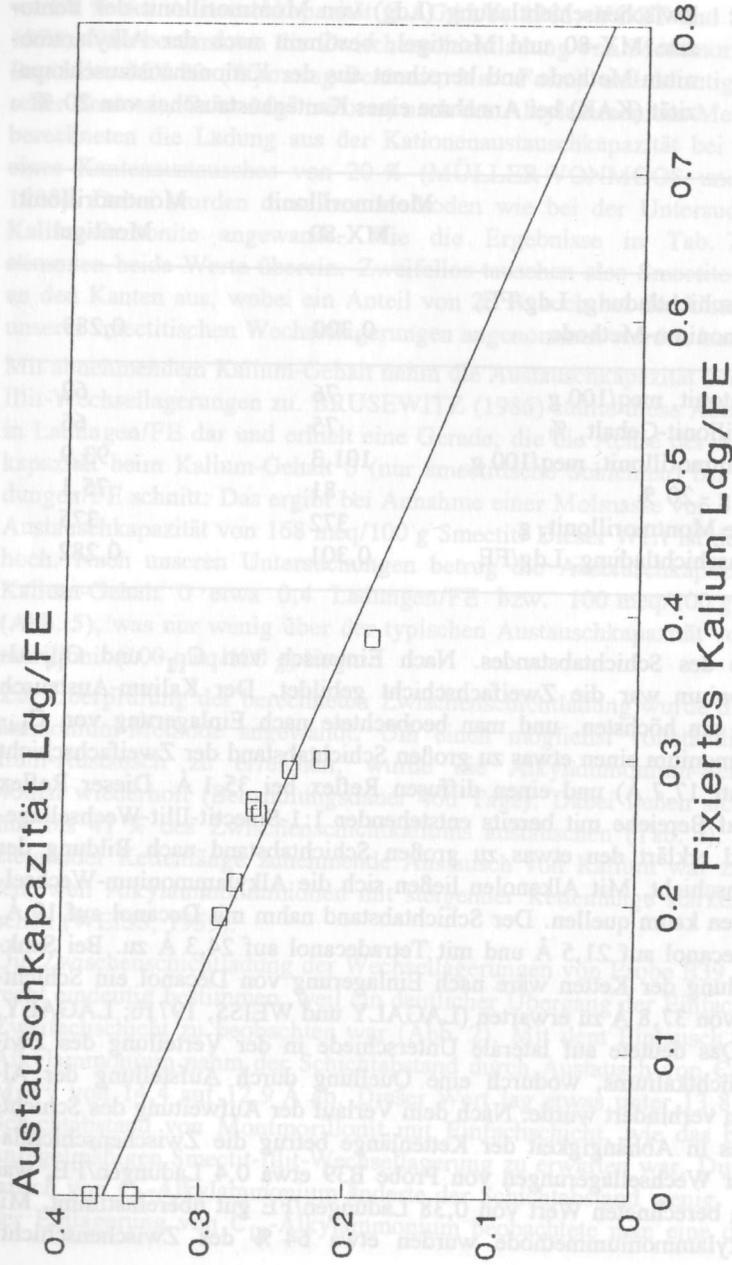


Abbildung 5: Kationenaustauschkapazität in Abhängigkeit des Gehaltes an fixiertem Kalium der Smectit-Illit-Wechselagerungen der Kinnekulle-Proben in Ladungen (Ldg) pro Formeleinheit (FE)

raumes erfaßt (Kalium-Anteil der Zwischenschichtkationen 50 %, davon 28 % ausgetauscht). Bei Annahme einer Zwischenschichtladung von 0,65-0,66 Ladungen/FE (BRUSEWITZ, 1986) hätte die Zwischenschichtladung in den nicht erfaßten 36 % etwa 1,1 Ladungen/FE betragen müssen, ein Wert, der deutlich zeigt, daß die von Brusewitz berechnete Zwischenschichtladung zu hoch sein muß.

Die Zwischenschichtladung der Wechsellagerungen von Probe B31/32 ließ sich nicht bestimmen, vor allem weil eine Zweifachschicht der Alkylammoniumionen nicht deutlich ausgebildet wurde (Abb. 3). Ihre Bildung wurde zwar bei Einlagerung von C_{10} -Alkylammonium als Knick angedeutet, der Schichtabstand stieg dann aber mit zunehmender Kettenlänge weiter an. Nach der 40. Einlagerung von C_6 -Alkylammonium betrug der Schichtabstand 12,1 Å. Danach mußte die Kationendichte der offenen Zwischenschichträume $< 0,51$ Ladungen/FE sein. Der Schichtabstand machte auch deutlich, daß es sich noch nicht um eine 1:1-Smectit-Illit-Wechselagerung alternierender, hoch- und tiefgeladener Zwischenschichträume polarer Schichten handelte (LAGALY, 1979), denn dann hätte man die Einfachschicht bei etwa 24 Å (13,7 Å für Smectit und etwa 10 Å für Illit) beobachten müssen. Nach der 40. Einlagerung von C_8 -Alkylammonium waren diffuse Reflexe bei 12,5 Å (Einfachschicht) und 18,9 Å (Zweifachschicht) und nach Octanolbehandlung die entsprechenden Reflexe bei 12,6 Å (keine Alkanoleinlagerung) und etwa 35 Å (Zweifachschicht mit Alkanoleinlagerung und aufgestellten Ketten) zu beobachten. Die Zwischenschichtladung war also etwas höher als bei Probe B39. Die Zunahme der Schichtabstände nach Einlagerung von C_{12} - und C_{14} -Alkylammonium hing vermutlich mit der Bildung der Pseudodreifachschicht zusammen.

Das Kalium der Smectit-Illit-Wechsellagerungen wurde durch Diffusion aus dem umgebenden Gestein aufgenommen (VELDE und BRUSEWITZ, 1982; ALTANER et al., 1984). Maßgebend war vor allem die Länge der Diffusionswege. So wurde bei den Kinnekulle-Proben der höchste Kalium-Gehalt der Wechsellagerungen in der nur 15 cm dicken Schicht A2 bestimmt. In den dicken Schichten waren die Werte am höchsten am Rande (B31/32, M70) und am tiefsten in der Mitte (B39, M40). Wie die Proben B33 und B36 zeigten, war die Länge des Diffusionsweges nicht allein maßgebend. Die Proben wurden 9-30 und 45-60 cm vom oberen Rand der dicken Schicht entnommen. Die Wechsellagerungen beider Proben hatten aber die gleiche Kationenaustauschkapazität und den nahezu gleichen Gehalt an fixiertem Kalium (Tab. 2). Sie waren auch nach diffraktometrischer Untersuchung und nach der thermoanalytisch-massenspektrometrischen OH-

Entwässerung sehr ähnlich (MÜLLER-VONMOOS und KAHR, 1985). Entgegen den Untersuchungen von BRUSEWITZ (1986) war die aus der Kationenaustauschkapazität und dem Kalium-Gehalt berechnete Zwischenschichtladung in den Kinnekulle-Proben nicht gleich. Sie nahm vielmehr mit dem Gehalt an Zwischenschichtkalium linear zu und beim Kalium-Gehalt 0 erhielt man 0,32 Ladungen/FE, also einen für Montmorillonit typischen Wert (Abb. 6). Diese Zunahme der Zwischenschichtladung mit dem Kalium-Gehalt war nicht zu erwarten, denn es kann angenommen werden, daß die Temperatureinwirkung durch die Diabasintrusion 90 m über den weniger als 1,5 m auseinanderliegenden Proben gleich war. Das läßt vermuten, daß die Zwischenschichtladung der Smectit-Illit-Wechselagerungen nicht nur durch Temperatur und Druck, sondern auch durch das aufgenommene Kalium selbst beeinflußt wurde. Die besonderen Eigenschaften des Kaliumions, vor allem die Fixierung des stark polaren Kations in den hexagonalen Öffnungen der Tetraederschicht, lassen das als durchaus möglich erscheinen.

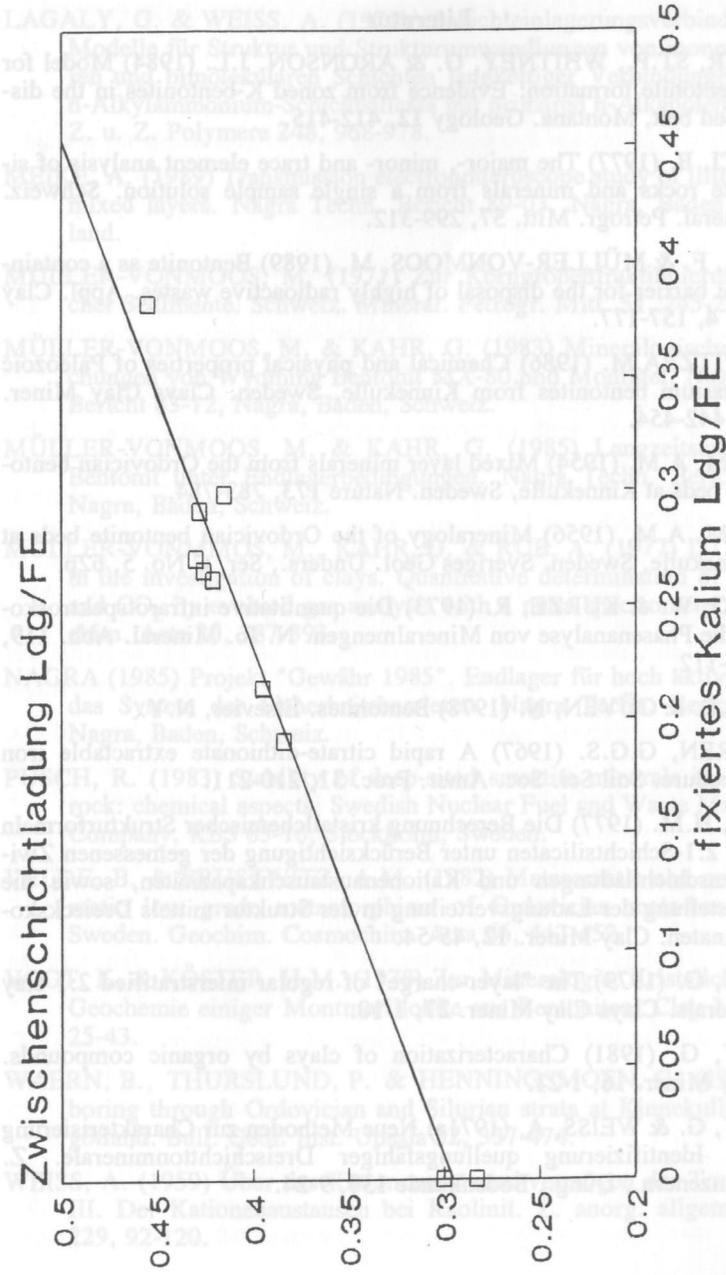


Abbildung 6: Zwischenschichtladung in Abhängigkeit des Gehaltes an fixiertem Kalium der Smectit-Illit-Wechselagerungen der Kinnekulle-Proben in Ladungen (Ldg) pro Formeleinheit (FE)

Literatur

- ALTANER, ST.P., WHITNEY, G. & ARONSON, J.L. (1984) Model for K-bentonite formation: Evidence from zoned K-bentonites in the disturbed belt, Montana. *Geology* **12**, 412-415.
- AYRANCI, B. (1977) The major-, minor- and trace element analysis of silicate rocks and minerals from a single sample solution. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **57**, 299-312.
- BUCHER, F. & MÜLLER-VONMOOS, M. (1989) Bentonite as a containment barrier for the disposal of highly radioactive wastes. *Appl. Clay Sci.* **4**, 157-177.
- BRUSEWITZ, A.M. (1986) Chemical and physical properties of Paleozoic potassium bentonites from Kinnekulle, Sweden. *Clays Clay Miner.* **34**, 442-454.
- BYSTRÖM, A.M. (1954) Mixed layer minerals from the Ordovician bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. *Nature* **173**, 783-784.
- BYSTRÖM, A.M. (1956) Mineralogy of the Ordovician bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. *Sveriges Geol. Unders., Ser. C No. 5*, 62p.
- FLEHMIG, W. & KURZE, R. (1973) Die quantitative infrarotspektroskopische Phasenanalyse von Mineralmengen. *N. Jb. Mineral. Abh.* **119**, 101-112.
- GRIM, R.E. & GÜVEN, N. (1978) *Bentonites*. Elsevier, N.Y.
- HOLMGREN, G.G.S. (1967) A rapid citrate-dithionate extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **31**, 210-211.
- KÖSTER, H.M. (1977) Die Berechnung kristallchemischer Strukturformeln von 2:1-Schichtsilicaten unter Berücksichtigung der gemessenen Zwischenschichtladungen und Kationenaustauschkapazitäten, sowie die Darstellung der Ladungsverteilung in der Struktur mittels Dreieckskoordinaten. *Clay Miner.* **12**, 45-54.
- LAGALY, G. (1979) The "layer-charge" of regular interstratified 2:1 clay minerals. *Clays Clay Miner.* **27**, 1-10.
- LAGALY, G. (1981) Characterization of clays by organic compounds. *Clay Miner.* **16**, 1-21.
- LAGALY, G. & WEISS, A. (1971a) Neue Methoden zur Charakterisierung und Identifizierung quellungsfähiger Dreischichttonminerale. *Z. Pflanzenern., Düng., Bodenkunde* **130**, 9-24.
- LAGALY, G. & WEISS, A. (1971b) Schichteinlagerungsverbindungen als Modelle für Struktur und Strukturwandlungen von monomolekularen und bimolekularen Schichten langkettiger Verbindungen. Teil I: n-Alkylammonium-Schichtsilicate mit primären n-Alkanolen. *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **248**, 968-978.
- MEIKE, A. (1989) Transmission electronmicroscope study of illite-smectite mixed layers. *Nagra Techn. Bericht 89-03*, Nagra, Baden, Switzerland.
- MÜLLER-VONMOOS, M. (1971) Zur Korngrößenfraktionierung tonreicher Sedimente. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **51**, 245-257.
- MÜLLER-VONMOOS, M. & KAHR, G. (1983) Mineralogische Untersuchungen von Wyoming Bentonit MX-80 und Montigel. *Nagra Techn. Bericht 83-12*, Nagra, Baden, Schweiz.
- MÜLLER-VONMOOS, M. & KAHR, G. (1985) Langzeitstabilität von Bentonit unter Endlagerbedingungen. *Nagra Techn. Bericht 85-25*, Nagra, Baden, Schweiz.
- MÜLLER-VONMOOS, M., KAHR, G. & RUB, A. (1977) DTA-TG-MS in the investigation of clays. Quantitative determination of H₂O, CO and CO₂ by evolved gas analysis with a mass spectrometer. *Thermochim. Acta* **20**, 387-393.
- NAGRA (1985) Projekt "Gewähr 1985". Endlager für hoch aktive Abfälle: das System der Sicherheitsbarrieren. *Nagra Techn. Bericht 85-04*, Nagra, Baden, Schweiz.
- PUSCH, R. (1983) Stability of deep-sited smectite minerals in crystalline rock: chemical aspects. *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, KBS 83-16*, Stockholm, Sweden.
- VELDE, B. & BRUSEWITZ, A.M. (1982) Metasomatic and non-metasomatic low grade metamorphism of Ordovician meta-bentonites in Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 447-452.
- VOGT, K. & KÖSTER, H.M. (1978) Zur Mineralogie, Kristallchemie und Geochemie einiger Montmorillonite aus Bentoniten. *Clay Miner.* **13**, 25-43.
- WAERN, B., THURSLUND, P. & HENNINGSMOEN, G. (1948) Deep boring through Ordovician and Silurian strata at Kinnekulle, Västergötland. *Bull. Geol. Inst. Upsala* **32**, 337-474.
- WEISS, A. (1959) Über das Kationenaustauschvermögen der Tonminerale. III. Der Kationenaustausch bei Kaolinit. *Z. anorg. allgem. Chemie* **229**, 92-120.