

Allgemeine tonmineralogische Themen

<i>T. Höding, M. Störr:</i>	
Charakterisierung von Allophan und Imogolit in Tonen	125
<i>H.M. Köster:</i>	
Zur Aufbereitung von Tonen und Mergeln für mineralogische und chemische Untersuchungen	133
<i>H. Eigen, M.J. Schwuger:</i>	
Wechselwirkung von Anilinderivaten mit homoionischen Montmorilloniten	139
<i>I. Iskandar, H. Graf v. Reichenbach:</i>	
Zur Einlagerung von Aluminiumhydroxo-Komplexen in Vermiculit	147
<i>G. Kahr, F.T. Madsen:</i>	
Bestimmung des Diagenesegrades von Tonen aus der thermoanalytischen Dehydroxylation	157
<i>F. Madsen, G. Kahr:</i>	
Wasserdampfadsorption und spezifische Oberfläche von Tonen	165
<i>M. Meier-Salimi:</i>	
Modellberechnungen zur Quantifizierung von Illit-Polytypen und die Anwendung auf Röntgenpulverdaten	181
<i>M.R. Mönnig, K. Jasmund:</i>	
Untersuchungen zur Verwitterung kaolinithaltiger Sandsteine	193
<i>N. Rampazzo, W.E.H. Blum:</i>	
Bestimmung der Schichtladung von Wechsellagerungsmineralen in Böden mittels n-Alkylammonium-Methode	205
<i>M.H. Zöller:</i>	
Charakterisierung von Illit-Einkristallen durch konvergente Elektronenbeugung (TEM)	211

Hydratation und Dehydratation von Tonmineralen

- eine Einführung -

H. Graf v. Reichenbach

Institut für Bodenkunde und Sonderforschungsbereich 173 der Universität Hannover,
Herrenhäuser Str. 2, D-30419 Hannover

Als thematischer Schwerpunkt der Jahrestagung 1992 der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe, deren als Vorträge oder Poster präsentierte Beiträge im vorliegenden Tagungsband zusammengefaßt werden, wurde die Wechselwirkung zwischen Tonmineralen und Wasser gewählt. Diese Wahl mag überraschen, gehören doch Hydratation und Dehydratation von Schichtsilikaten seit den frühen Arbeiten von HOFMANN et al. (1933), HENDRICKS et al. (1940), MERING (1946), BARSHAD (1949), WALKER (1949), VAN OLPHEN (1954), WALKER (1956a,b), MACKENZIE (1958) zu den bevorzugten Forschungsgegenständen der Tonmineralogie. Die verschiedenen Aspekte des Themas sind seither, wie jüngere zusammenfassende Darstellungen zeigen, in einer großen Zahl von Veröffentlichungen behandelt worden (NEWMAN, 1987; DE LA CALLE & SUQUET, 1988). Die Behandlung kann jedoch vorläufig nicht erschöpfend sein. Die weitere experimentelle Untersuchung der an Tonmineraloberflächen mit Wasser eintretenden Reaktion wird sich immer erneut als sinnvoll oder notwendig erweisen, weil

- a) methodische Entwicklungen prinzipiell neue oder wesentlich verfeinerte Messungen ermöglichen, oder
- b) neue technische Nutzungen von Tonen und Tonmineralen Probleme aufwerfen, deren Lösung Forschung erfordert.

An einigen Beispielen, die überwiegend Bezug auf die Tagungsbeiträge der eigenen Arbeitsgruppe nehmen, soll dieses im Folgenden erläutert werden.

Methodische Entwicklung

Zu den wichtigsten Gründen dafür, daß experimentelle Untersuchungen auch weiterhin zu neuen Erkenntnissen über Hydratation und Dehydratation von Tonmineralen führen, gehören technische Fortschritte in der Methodik. Neben der Erweiterung des Methodenspektrums durch neue physikalische Meßprinzipien (Neutronenbeugung, NMR, ESR) besteht ein Teilaspekt des technischen Fortschritts darin, daß die Erfassung der die Reaktion kennzeich-

nenden Meßgrößen in zunehmendem Maße bei währenden Reaktionsbedingungen (p,T), also als *in situ-Messung*, erfolgen kann. Dies galt zwar bisher schon für die meisten thermoanalytischen Meßverfahren, jedoch hat auch hier die Entwicklung der Regelungstechnik zu einer weiteren Präzisierung der im Experiment einzustellenden p-T-Bedingungen und ihrer Variation geführt. So konnten KOSTER VAN GROOS und GUGGENHEIM (1986) die Dehydratation von Montmorillonit bei Temperaturen und Drücken von bis zu 500°C bzw. 2 kbar untersuchen. Eigene Untersuchungen erstreckten sich auf den Bereich erniedrigter Drücke (10^{-2} bar). Die Zuverlässigkeit der Meßdaten, die für die Aufstellung von p-T-Phasendiagrammen der Hydratationszustände von Schichtsilikaten genutzt werden können, ist hierbei erheblich verbessert worden. Meßtechnische Probleme bestehen allerdings weiterhin bei der Verfolgung des Zieles den Einfluß des Auftretens von Partialdruck- oder Temperaturgradienten im Meßraum auf das Meßergebnis zu verhindern oder zu korrigieren.

Noch größere Bedeutung hat diese technische Entwicklung aber für die Verfolgung der Hydratation durch röntgendiffraktometrische *in situ*-Messungen mit Hilfe von Heizkammern, in denen sich die zu untersuchende Substanz auf einem zugleich als Wärmequelle dienenden Probeträger befindet, und die die Zufuhr von Gasen oder das Anlegen von Drücken ermöglichen. Auf diese Weise können den Ergebnissen der Thermoanalyse Strukturparameter zugeordnet werden, die durch analoge *in situ*-Messungen gewonnen wurden. Vergleichende Messungen dieser Art haben eine sehr gute Übereinstimmung der p_{H_2O} -T-Bedingungen an der Phasengrenze zwischen verschiedenen Hydratationszuständen ergeben, wie Abb. 1 zeigt.

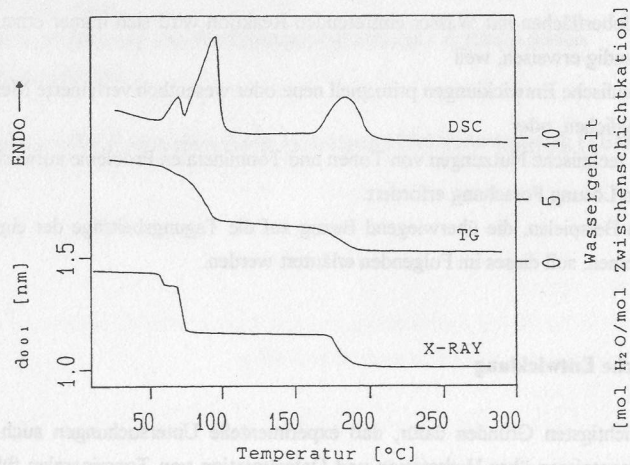


Abb. 1: Ermittlung des Dehydrationsverlaufes von Mg-Vermiculit (5-20 µm) im Temperaturbereich 20-300°C mit DSC, TG und Röntgenbeugung (XRD).

Einen weiteren methodischen Fortschritt stellt die Verbesserung der *zeitlichen Auflösung* von Messungen dar. Dies gilt vor allem für die Röntgendiffraktometrie, in der der Zeitbedarf für die Messung von Intensitätsprofilen durch die Einführung ortsempfindlicher Detektoren soweit reduziert werden konnte, daß die strukturellen Veränderungen während der Phasenumwandlungen bei Hydratation und Dehydratation im Detail verfolgt werden können (Abb. 2).

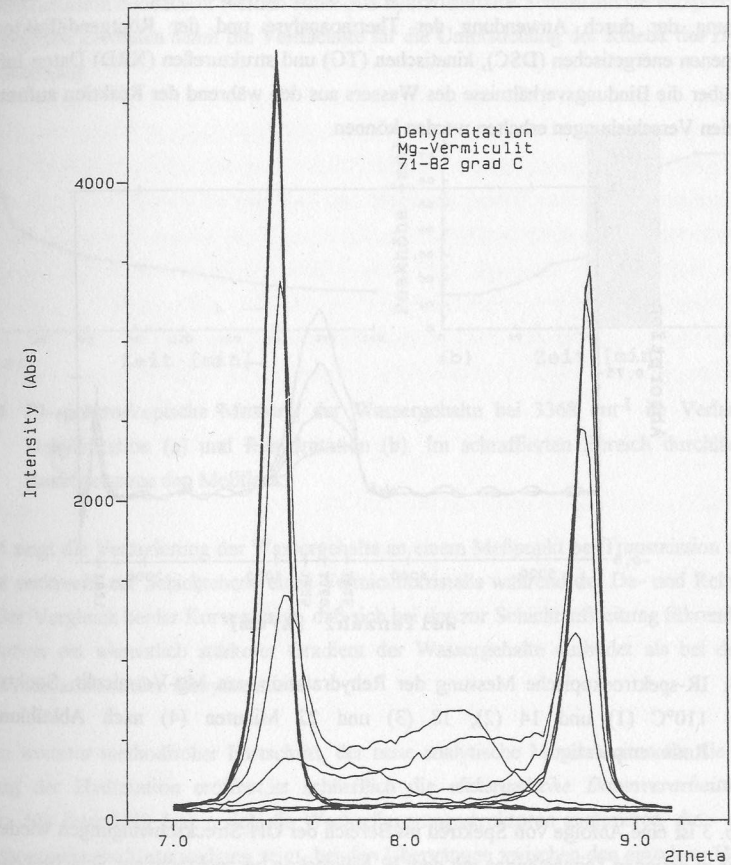


Abb. 2: Veränderung des Intensitätsprofils im Röntgendiagramm beim Übergang der Hydratationsstufe $d_{001} = 1,37$ nm auf $d_{001} = 1,16$ nm von Mg-Vermiculit (5-20 µm). Zeitliche Auflösung der Messung: 10 Minuten; Heizrate: 0,1°C; Strahlung: Co K_{α}

Mit zeitlich hoch aufgelösten *in situ*-Messungen kann die Röntgendiffraktometrie somit über die bisher im Vordergrund stehende Beschreibung von Hydratationszuständen hinaus bisher verschlossene Einblicke in den Mechanismus der Hydratationsreaktion und der mit ihr verbun-

denen Strukturumwandlung der Minerale eröffnen, die offenbar eine durch das Auftreten von Wechsellagerungsstrukturen gekennzeichnete Phase durchläuft.

Auch in der Spektroskopie hat der technische Fortschritt zu einer Erhöhung der zeitlichen Auflösung von Messungen geführt, wie die Anwendung der FTIR-Spektroskopie auf die Untersuchung von Hydratationsvorgängen zeigt. Solche Messungen können ebenfalls unter kontrolliert variierten Temperatur- und Druckbedingungen vorgenommen werden, sodaß als Ergänzung der durch Anwendung der Thermoanalyse und der Röntgendiffraktometrie gewonnenen energetischen (DSC), kinetischen (TG) und strukturellen (XRD) Daten Informationen über die Bindungsverhältnisse des Wassers aus den während der Reaktion auftretenden spektralen Verschiebungen erhalten werden können

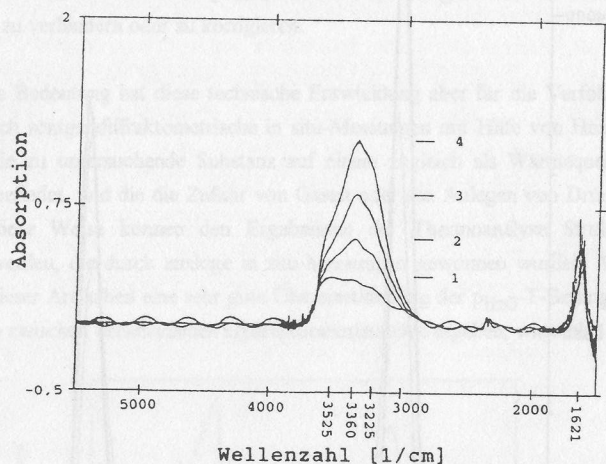


Abb. 3: IR-spektroskopische Messung der Rehydratation von Mg-Vermiculit. Spektren bei 110°C (1) und 14 (2), 18 (3) und 22 Minuten (4) nach Abkühlung auf Raumtemperatur.

In Abb. 3 ist eine Abfolge von Spektren im Bereich der OH-Streckschwingungen wiedergegeben, die in geringen Zeitabständen mit dem IR-Mikroskop bei senkrecht zur Schichtebene eines etwa 5 mm² großen Vermiculitteilchens orientiertem Strahlengang gemessen wurde und sowohl die Änderung der Wassergehalte als auch die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der Wassermoleküle auf den verschiedenen Hydratationsstufen erkennen lassen.

Die FTIR-Spektroskopie ist in Verbindung mit der IR-Mikroskopie zugleich ein Beispiel für die *Verbesserung der Ortsauflösung* von Messungen. Die mit der Entwicklung der Elektronenmikroskopie und der Mikrosondentechnik verbundenen Fortschritte in der räumlichen Auflösung der Analytik haben beim Studium von Hydratation und Dehydratation bisher keine

Anwendung finden können, da die an der Probe bestehenden p_{H₂O}-T-Bedingungen zur vollständigen Dehydratation führen. Mit der IR-Mikroskopie kann dagegen unter normalen p_{H₂O}-T-Bedingungen gemessen werden. Hierbei läßt sich eine Ortsauflösung von 50-100 µm erreichen, sodaß in einzelnen Mineralteilchen, wenn deren Durchmesser mehr als etwa 1 µm beträgt, die Verteilung der Wassergehalte und der Verlauf ihrer Veränderung bei Hydratation und Dehydratation beobachtet werden kann. Als hydratisierbare Schichtsilikate entsprechender Teilchengröße gewinnen damit die Vermiculite für die Untersuchung der Kinetik der Hydratation Bedeutung.

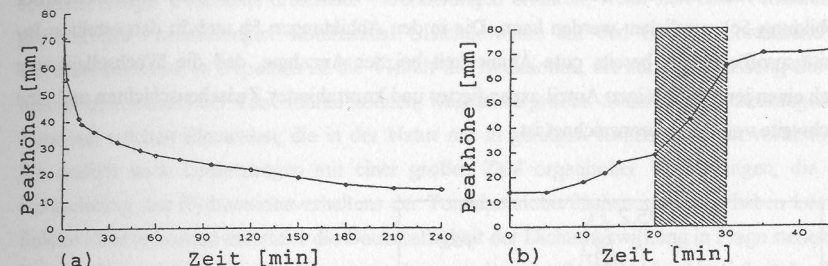


Abb. 4: IR-spektroskopische Messung der Wassergehalte bei 3368 cm⁻¹ im Verlauf von Dehydratation (a) und Rehydratation (b). Im schraffierten Bereich durchläuft die Reaktionszone den Meßfleck.

Abb. 4 zeigt die Veränderung der Wassergehalte an einem Meßpunkt bei Transmission des IR-Strahls senkrecht zur Schichtebene eines Vermiculitkristalls während der De- und Rehydratation. Der Vergleich beider Kurven zeigt, daß sich bei der zur Schichtaufweitung führenden Rehydratation ein wesentlich stärkerer Gradient der Wassergehalte ausbildet als bei der eine Kontraktion auslösenden Dehydratation.

Als ein weiterer methodischer Fortschritt, der neue analytische Möglichkeiten für die Untersuchung der Hydratation eröffnet, ist schließlich die *elektronische Datenverarbeitung* zu nennen. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Wechsellagerungsstrukturen analysieren, die - wie die röntgenographische Untersuchung zeigt, bei den Übergängen zwischen den einzelnen Hydratationsstufen auftreten und kennzeichnend für die Reaktionsmechanismen sind. In den hierfür entwickelten Programmen (z.B. REYNOLDS, 1985) lassen sich inzwischen die Strukturparameter der an der Wechsellagerung beteiligten Phasen exakt berücksichtigen, sodaß durch den Vergleich röntgendiffraktometrisch gemessener Intensitätsprofile mit den unter bestimmten Annahmen bezüglich der Reichweite und der Anzahl und Mengenanteile der Phasen berechneten Intensitätsverteilungen quantitative Beschreibungen der Wechsellagerungsstrukturen vorgenommen werden können.

In Abbildung 5 ist der Gang einer solchen Analyse am Beispiel eines Sr-K-Vermiculits (Korngröße 5-20 μm) dargestellt, der mit einer Lösung behandelt worden war, in der ein Sr : K-Äquivalentverhältnis von 1 : 4 bestand. Abbildung 5a zeigt das nach der Behandlung erhaltene Intensitätsprofil des Röntgendiagramms, das eine noch nicht von der Kaliumeinlagerung betroffene vermiculitische Phase ($d_{001} = 15,2 \text{ \AA}$) und eine wechselgelagerte Phase aufweist. Mit Hilfe eines Fit-Programms kann dieses Intensitätsprofil in seine Komponenten zerlegt werden.

In Abbildung 5b ist das danach korrigierte Intensitätsprofil der Wechselagerungsphase dargestellt, das nun mit dem unter bestimmten Vorgaben berechneten Intensitätsprofil (Abbildung 5c) verglichen werden kann. Die in den Abbildungen 5b und 5c dargestellten Intensitätsprofile zeigen bereits gute Ähnlichkeit bei der Annahme, daß die Wechselagerung durch einen jeweils 50%igen Anteil expandierter und kontrahierter Zwischenschichten und eine Reichweite von 0,5 gekennzeichnet ist.

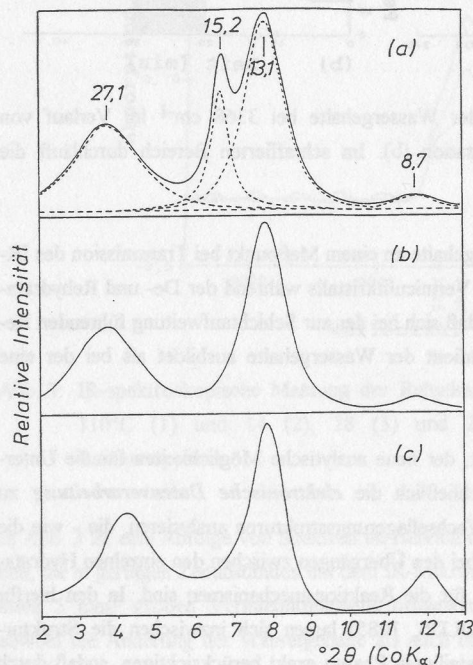


Abb. 5: Analyse des Röntgendiagramms einer komplexen Struktur mit Wechselagerung (K-Sr-Vermiculit) durch (a) Kurvenanalyse, (b) Reduzierung auf die Wechselagerungskomponente und Vergleich mit dem berechneten Intensitätsprofil (c).

Technische Nutzung von Tonen und Tonmineralen

In der angewandten Tonmineralogie hat die Verwendung von Tonen als Dichtungsmaterial im Deponiebau neue Fragen bezüglich des Hydratationsverhaltens der Tone aufgeworfen. Dieses beeinflusst zunächst beim Bau der Deponiebarriere deren Gefüge und somit den Grad ihrer Durchlässigkeit. Darüberhinaus sind aber die hergestellten Eigenschaften der Barriere nach ihrer Dauerhaftigkeit zu bewerten.

Wie das Beispiel der Quick Clays zeigt, können auch in der Natur die physikalischen Eigenschaften toniger Sedimente drastische Veränderungen erfahren, wenn sich eine Verschiebung der mit den Porenlösungen bestehenden Gleichgewichte auf den Hydratationszustand der Minerale auswirkt. In Deponien ist die Vielfalt der Reaktionen, die zur Beeinflussung des Hydratationszustandes der Tone führen können, wesentlich größer. Sie umfaßt Umsetzungen der Tone mit solchen Elementen, die in der Natur nur in geringen Konzentrationen vorkommen. Sie umfaßt auch Umsetzungen mit einer großen Zahl organischer Verbindungen, die eine Veränderung des Hydratationsverhaltens der Tonmineraloberflächen zur Folge haben können. Solche Effekte können einerseits die Dauerhaftigkeit der Dichtungswirkung in Frage stellen, sie können aber andererseits auch genutzt werden, um eine spezifische Undurchlässigkeit der Tonbarriere für bestimmte Stoffe herzustellen.

Ausblick

Die Wechselwirkung von Tonmineraloberflächen und Wassermolekülen, die zur Ausbildung bestimmter Hydratationszustände führt, wird auch in Zukunft ein bedeutender Forschungsgegenstand der Tonmineralogie bleiben. Sowohl naturwissenschaftliche als auch technische Fragestellungen werden hierfür das Motiv bilden. Der Naturwissenschaftler wird durch die mit dem technischen Fortschritt einhergehende Entwicklung der Methodik angespornt, deren Anwendung zu einem immer besseren Verständnis struktureller, thermodynamischer und kinetischer Zusammenhänge führt. Der Techniker wird durch neue Anwendungen der Tone gefordert, von denen ihre Nutzung als Ventil in geochemischen Stoffkreisläufen besonderes Interesse gefunden hat. Naturwissenschaft und Technik ergänzen einander bei der Beschäftigung mit ihrem Forschungsobjekt. Die in diesem Band zusammengestellten Tagungsbeiträge belegen, daß die Forschungsvorhaben beider Disziplinen sich besonders häufig in solchen Bereichen treffen, in denen es gilt, Hydratation und Dehydratation von Tonmineralen in ihren Abhängigkeiten von den jeweiligen Reaktionsbedingungen verstehen zu lernen.

Literatur

- Barshad, I., 1949: The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite. *Amer. Min.*, **34**, 675-684.
- De la Calle, C., Suquet, H., 1988: Vermiculite. In "Hydrous phyllosilicates" (S.W. Bailey Ed.) Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, **19**, 455-496.
- Hendricks, S.B., Nelson, R.A., Alexander, L.T., 1940: Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite, saturated with various cations. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1457-1464.
- Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D., 1933: Struktur und Quellung von Montmorillonit. *Z. Krist.*, **86**, 340-348.
- Koster van Groos, A.F., Guggenheim, S., 1986: Dehydration of K-exchanged montmorillonite at elevated temperatures and pressures. *Clays Clay Minerals*, **34**, 281-286.
- Mackenzie, R.C., 1958: Density of water sorbed on montmorillonite. *Nature*, **181**, 334.
- Mering, J., 1946: The hydration of montmorillonite. *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 205-219.
- Newman, A.C.D., 1987: The interaction of water with clay mineral surfaces. In "Chemistry of clays and clay minerals" (A.C.D. Newman Ed.), Mineralogical Society, Monograph No. 6.
- van Olphen, H., 1954: Interlayer forces in bentonite. *Clays Clay Min., Natl. Acad. Sci.-Natl. Res. Council Publ.*, **327**, 418-438.
- Reynolds, R.C.jr., 1985: Newmod, a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction-patterns of mixed-layered clays. R.C.Reynolds, 8 Brook Drive, Hanover, N.H.
- Walker, G.F., 1949: Water layers in vermiculite. *Nature*, **163**, 726.
- Walker, G.F., 1956: Diffusion of interlayer water in vermiculite. *Nature*, **177**, 239-240.
- Walker, G.F., 1956: The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays Clay Min., Natl. Acad. Sci.-Natl. Res. Council Publ.*, **456**, 101-115.

Strukturelle Änderungen von Mg-Vermiculiten bei ihrer thermischen Dehydratation

J. Beyer und H. Graf v. Reichenbach

Institut für Bodenkunde und Sonderforschungsbereich 173 der Universität Hannover,
Herrenhäuser Str. 2, D-30419 Hannover

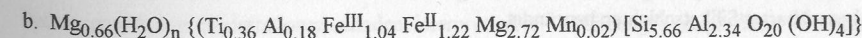
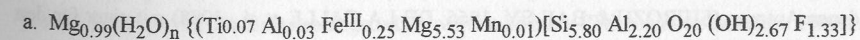
Einführung

Die makroskopischen Eigenschaften von Vermiculiten werden außer durch die Kationenbelegung ihrer Zwischenschichten auch durch die Art und Verteilung von oktaedrisch koordinierten Kationen innerhalb der Silikatschicht beeinflusst. In Abhängigkeit vom Chemismus des Ausgangsminerals ist ein unterschiedlicher Verlauf der thermischen Dehydratation zu beobachten. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, an Mg²⁺-belegten Varianten den Einfluß unterschiedlicher Kationenbesetzung der Oktaeder auf die Dehydratation und die bei dieser auftretenden Hydratationszustände zu untersuchen.

Material und experimentelle Methoden

Als Ausgangsmaterial für diese Arbeit diente Phlogopit aus Andiolava (Madagaskar) sowie biotitischer Glimmer aus Moen (Norwegen), bezogen von der Fa. Krantz, Rheinisches Mineralien Kontor-KG (Bonn). Es wurden Pulverpräparate der Mg²⁺-belegten Varianten dieser Glimmer in der Korngrößenfraktion 5-20 µm untersucht.

Die Strukturformeln des (a) phlogopitischen und des (b) biotitischen Mg-Vermiculits lauten wie folgt:



Die röntgenographische Charakterisierung der Hydratationszustände der Mg-Vermiculite wurde mit dem STOE Pulverdiffraktometersystem STADI P in Bragg-Brentano- und Debye-Scherrer-Geometrie durchgeführt.