

**Einfluss des Mikrogefüges auf ausgewählte petrophysikalische
Eigenschaften von Tongesteinen und Bentoniten**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

Vorgelegt von
Martina Klinkenberg
aus Würselen

Göttingen 2008

D7

Referent: Prof. Dr. S. Siegesmund

Korreferent: Prof. Dr. B. Stribrny

Tag der Disputation: 26.02.2008

KURZFASSUNG

Tone werden für eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen eingesetzt. Es ist bekannt, dass ihre Eigenschaften stark schwanken. Ein wichtiges Ziel der Tonforschung ist es, die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Verhalten von Tönen zu verstehen. Dies ist jedoch nur in einigen Fällen möglich. Daraus muss geschlossen werden, dass der Einfluss bestimmter Eigenschaften bisher noch nicht verstanden wurde. Eine dieser Eigenschaften ist die Anordnung der im Ton enthaltenen Minerale zueinander (Mikrogefüge). Der Einfluss des Mikrogefüges von Tongesteinen auf die petrophysikalischen Eigenschaften wird oft vermutet (Decher & Friedrich, 1991; Pusch et al., 1995; Bauer-Plaindoux et al., 1998; Pusch & Schomburg, 1999), ist jedoch noch nicht eindeutig erwiesen. Ziel dieser Arbeit war herauszufinden, ob und in welchem Maße das Mikrogefüge von Tonsteinen und Bentoniten deren petrophysikalische Eigenschaften beeinflusst.

Tonsteine werden derzeit als potentielle Wirtsgesteine in Endlagern von radioaktiven Abfällen untersucht. Für diese Anwendung sind Eigenschaften wie hydraulische Leitfähigkeit, Quellvermögen, Wasseraufnahmekapazität, Rheologie und mechanische Stabilität wichtig. Der Opalinuston und der Callovo-Oxfordium Tonstein werden dabei am intensivsten untersucht. Eines der Ziele ist die Entwicklung eines Modells, das in der Lage ist, das mechanische Verhalten von Tonsteinen unter Endlagerbedingungen vorherzusagen.

Ein maßgebliches Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist, dass sich die beiden Tonsteine in ihrem mechanischen Verhalten mit variierendem Karbonatgehalt unterscheiden. Die Festigkeit des Opalinustons nimmt mit steigendem Karbonatgehalt ab, während die Festigkeit des Callovo-Oxfordium Tonstein steigt. Die Erklärung für dieses konträre Verhalten liegt in der Mikrostruktur. Der Opalinuston enthält grobkörnige karbonatische Schalenbruchstücke, während der Callovo-Oxfordium Tonstein feinkörnige homogen verteilte Karbonate aufweist. Das wichtigste Ergebnis dieser Gefügeuntersuchungen ist, dass nicht nur der Karbonatgehalt, sondern auch die Korngröße, Ausbildung und räumliche Verteilung der Karbonate einen Einfluss auf die Festigkeit der Gesteine haben. Es kann weiterhin geschlossen werden, dass kein für Tonstein allgemein gültiges Stoffgesetz (Modell zur Berechnung des mechanischen Verhaltens) erstellt werden kann, das nicht solche Anisotropien einschließt.

Neben den Tonsteinen wurde auch das Mikrogefüge von 38 Bentoniten untersucht. Bentonite sind quellfähige Tone und werden daher in diversen industriellen Anwendungen eingesetzt, z.B. als Absorber. Zurzeit werden sie auch als geotechnische Barriere in Endlagern für radioaktive Abfälle untersucht. Während ihrer Genese durchlaufen sie eine kontinuierliche Alteration von vulkanischem Glas zu Smektit. Das Mikrogefüge der Bentonite und besonders die Verwachsung mit reliktschen vulkanischem Glas könnte einen weiteren Einfluss auf geotechnische Eigenschaften haben. Zur Klassifizierung des Gefüges von Bentoniten wurde zunächst ein Alterationsmodell bestehend aus fünf Alterations-Klassen entwickelt. Folgende petrophysikalischen Eigenschaften der Bentonite wurden mit den Gefügemerkmalen verglichen: Dichte, Porosität, BET-Oberfläche, Abrasivität von Bentonitsuspensionen, elektrische Leitfähigkeit und Wasseraufnahmekapazität. Die Ergebnisse der Messungen

zeigen, dass alle diese Eigenschaften durch das Mikrogefüge beeinflusst werden, die Streuung der Ergebnisse ist jedoch teilweise sehr groß und die Zusammenhänge sind manchmal „locker“. Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung ist: Eine Probe zeigt ein völlig unterschiedlich ausgebildetes Mikrogefüge. Diese Probe besitzt aufgrund ihrer sehr feinkörnig ausgebildeten Smektite, die voluminöse Netzwerke bilden, die höchste Porosität und Mesoporosität, die höchste elektrische Leitfähigkeit und die höchste Wasseraufnahmekapazität. Im Gegensatz zur allgemeinen Annahme, handelt es sich hier um einen Ca^{2+} und Mg^{2+} dominierten Smektit mit geringen Anteilen an Na^+ .

ABSTRACT

Clays are used for numerous different applications. Their properties are known to vary substantially. Therefore, one important goal of clay science is to understand the relation of properties and performance. However, this is only possible in some cases. It has to be concluded that the effect of certain properties of clays is not understood, yet. One of these properties is the arrangement of minerals within clay (micro fabric). The influence of clay micro fabric on petrophysical properties is more often claimed than proved (Decher & Friedrich, 1991; Pusch et al., 1995; Bauer-Plaindoux et al., 1998; Pusch & Schomburg, 1999). The aim of this study was to find out, whether and in which dimensions micro fabric of clays influence its petrophysical properties.

Clay stones are currently being investigated as potential host rock for radioactive waste deposits. For this application hydraulic conductivity, swelling properties, water uptake, rheological and mechanical properties are important. The most studied clays are the Opalinus clay and Callovo-Oxfordian clay stone. One of the goals is to develop a model being able to predict mechanical behaviour of clays under repository-like conditions. Opalinus clay and Callovo-Oxfordian clay stone behave different with respect to the dependence of mechanical strengths on carbonate content. The failure strength of Opalinus clay decreases with increasing carbonate content while the failure strengths of Callovo-Oxfordian clay stone increases. Opalinus clay shows large carbonate grains of shell fragments while Callovo-Oxfordian clay stones show a homogeneous distribution of fine-grained carbonates. The most important result of this work is that not only the carbonate content but also the grain size distribution and shape and distribution of carbonates has an influence on the mechanical behaviour of the clay. In conclusion it is not possible to establish a mechanical model being applicable for clays in general.

In addition the micro fabric of 38 bentonites was investigated. Bentonites are swelling clays and hence are used in many different industrial applications, e.g. as adsorbent. Currently they are also investigated as geotechnical barriers in radioactive waste disposals. During genesis bentonites undergo continuous maturation from glass to smectite. Almost all bentonites show glass relict structures. The micro fabric of the bentonites, particularly the intergrowth with relict volcanic glass may have an additional influence on relevant geotechnical properties.

Based on the optical characterisation a model of maturation was developed containing five alteration-classes. The following petrophysical properties of bentonites were determined and compared to the micro structural characteristics: density, porosity, BET-surfaces, abrasion of bentonite suspensions, electrical conductivity, and water uptake capacity. The results show that all these properties are affected by micro fabric. Especially one sample shows a completely different micro structure. This sample shows the highest porosity and meso porosity, the highest electrical conductivity, and the highest water uptake capacity due to very fine grained smectite particles which are forming voluminous networks. In contrast to what is commonly known the exchange population is dominated by Ca^{2+} and Mg^{2+} with only minor content of Na^+ .

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
2	Grundlagen.....	4
2.1.	Tone und Tonminerale.....	4
2.2.	Petrophysikalische Grundlagen.....	7
2.2.1	Mechanische Eigenschaften.....	7
2.2.2	Dichte, Porosität, spezifische Oberfläche und Porenradialverteilung.....	10
2.2.3	Abrasivität von Bentonitsuspensionen.....	11
2.2.4	Elektrische Eigenschaften.....	12
3	Methodik.....	14
3.1.	Mineralogie.....	14
3.2.	Optische Charakterisierung.....	16
3.3.	Bestimmung petrophysikalischer Parameter.....	21
4	Proben.....	28
4.1.	Opalinuston.....	28
4.1.1	Probenauswahl.....	32
4.2.	Callovo-Oxfordium Tonstein.....	33
4.2.1	Probenauswahl.....	36
4.3.	Bentonite.....	36
4.3.1	Bentonitgenese.....	37
4.3.2	Probenauswahl.....	38
5	Ergebnisse.....	40
5.1.	Mikrostrukturelle Charakterisierung von Tongesteinen – Ein Methodenvergleich.....	40
5.1.1	Rasterelektronenmikroskopie.....	41
5.1.2	IR-Mikroskopie.....	44
5.1.3	Vergleichende Diskussion:.....	48
5.2.	Opalinuston und Callovo-Oxfordium Tonstein.....	52
5.2.1	Mineralogische Zusammensetzung.....	52
5.2.2	Mechanische Eigenschaften.....	55
5.2.3	Mikrogefüge / Karbonatklassifizierungsmodell.....	58
5.3.	Bentonite.....	77
5.3.1	Mineralogische Zusammensetzung.....	77
5.3.2	Mikrogefüge /Klassifizierungsmodell.....	78
5.3.3	Dichte, Porosität und spezifische Oberfläche (BET).....	86
5.3.4	Abrasivität von Bentonitsuspensionen.....	96
5.3.5	Elektrische Leitfähigkeit von Tonen.....	102
5.3.6	Wasseraufnahmekapazität.....	106
5.4.	Einfluss der Mikrostruktur auf die Gasgenese.....	111
5.4.1	Probenaufbereitung.....	114
5.4.2	Mineralogische Zusammensetzung.....	115
5.4.3	Thermische Analyse.....	119
6	Diskussion und Zusammenfassung.....	128
7	Literatur.....	137
8	Danksagung.....	143
9	Lebenslauf.....	144

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2.1: Ternäres Diagramm zur Benennung von Tongesteinen (mudstones) mit den Endpunkten Sand, Schluff und Ton (Macquacker & Adams, 2003). Beispiele der vorgeschlagenen Gesteinsnamen in der Legende. Der Pfeil verdeutlicht einen (hypothetischen) Trend in einem Sohlbankzyklus.	5
Abb. 2.2: a) Grundeinheiten eines silikatischen Tonminerals, TO- bzw. TOT-Schichten b) kristalliner Partikel bestehend aus TO- bzw. TOT-Schichten. Durch Translation oder Deformation kann es zur Bildung innerkristalliner Poren kommen. c) nicht zementiertes Aggregat bestehend aus kristallinen Partikeln d) Anordnung nicht zementierter Aggregate, die Porenräume aufbauen (Abb. verändert nach Bergaya & Lagaly, 2006).	6
Abb. 2.3: Darstellung verschiedener Dichtearten.	10
Abb. 3.1: Opalinuston BLT 12/10, Extraktion der Karbonatpartikel. a) BSE-Bild b) Extrahierte Partikel c) Extrahierte Partikel nach Filtern d) Analytierte Partikel. Randlich angeschnittene Partikel sind nicht erfasst.	19
Abb. 3.2: Callovo-Oxfordium Tonstein (22_05) a) BSE-Bild b) extrahierte Karbonate nach dem Filtern, Bild mit niedriger Auflösung (1 px = 5,8 µm) c) extrahierte Karbonate nach dem Filtern, Bild mit hoher Auflösung (1 px = 1,5 µm). Die Pfeile markieren einen Partikel, der durch die zu niedrig gewählte Auflösung zerstückelt wird.	20
Abb. 3.3: Parameter zur Berechnung der Dichte von Smektit. Der graue Bereich kennzeichnet das Volumen (V).	23
Abb. 3.4: Messprinzip der Reindichtebestimmung mittels Gaspyknometer.	23
Abb. 3.5: Messung der Porosität an drei verschiedenen Fraktionen.	25
Abb. 3.6: Vergleich der gemessenen Volumina bei der Dichtebestimmung mit Helium und DryFlo. Die Differenz $V(\text{DryFlo}) - V(\text{He})$ entspricht dem schraffierten Bereich.	25
Abb. 3.7: Prinzipskizze Abrasionstester Einlehner AT 1000.	26
Abb. 3.8: Befüllen der 4-Punkt Wenner Laborapparatur.	27
Abb. 4.1: Geologisches Profil Mont Terri.	29
Abb. 4.2: Betrachtung des Opalinustons auf verschiedenen Maßstäben (Nagra 2002).	31
Abb. 4.3: Bohrkern nach mechanischem Test. Die Markierung zeigt am Beispiel der Probe BLT 12/10 eine Stelle zur Probeentnahme für die mineralogischen und optischen Untersuchungen.	33
Abb. 4.4: Geologisches Profil des Meuse/Haute-Marne Untertagelabors (ANDRA, 1999).	34
Abb. 4.5a & b: Bentonit-Ausgangsmaterial vulkanische Gläser (Bims).	38
Abb. 4.6: REM-Präparat mit frisch erzeugter Bruchfläche. Durchmesser des Probenhalters 12 mm.	39
Abb. 5.1: a) frische Bruchfläche senkrecht zur Schichtung b) Bruchfläche parallel zur Schichtung; Roter Rand: Cu-Folie.	40
Abb. 5.2: a) BSE (<i>backscattered electron</i>)-Bild senkrecht zur Schichtung b) BSE-Bild parallel zur Schichtung.	41
Abb. 5.3: Elementverteilungsbild von Ca (gelb), Si (rot) und C (hellblau) a) senkrecht zur Schichtung b) parallel zur Schichtung. Farbschattierungen und Linien ergeben sich aus der Zusammensetzung eines Mosaiks aus neun Einzelteilen.	42
Abb. 5.4: Identische Ausschnitte wie Abb. 5.3: Elementverteilungsbild von Fe (grün) und S (hellblau) a) senkrecht zur Schichtung b) parallel zur Schichtung. Farbschattierungen und Linien ergeben sich aus der Zusammensetzung eines Mosaiks aus neun Einzelteilen.	43

Abb. 5.5: Vergleich der Spektren einer Reflexionsmessung mit dem IR-Mikroskop (rot, oben) und einer Transmissionsmessung der Gesamtprobe dispergiert in KBr (schwarz, unten).....	45
Abb. 5.6: Spektrenvergleich verschiedener Präparate (Bruchstück (blau), Dünnschliff (lila), polierter Anschliff mit 50 μm Apertur (grün) & mit 100 μm Apertur (rot).....	46
Abb. 5.7: Matrix für das <i>Mapping</i> 33 x 33 Messpunkte, rotes Quadrat etwa 300 x 300 μm . Das rote Kreuz markiert die Stelle des entsprechenden Spektrums (hier nicht dargestellt).....	47
Abb. 5.8: Verteilung von Karbonat a) Profil 2D-Ansicht b) Profil 3D-Ansicht c) IR-Spektrum mit markierter Karbonatbande bei ca. 1520 cm^{-1}	47
Abb. 5.9: Vergleich IR-Mikroskopie und REM, Bildausschnitt 300 x 300 μm a) Videoaufnahme des IR- <i>Mapping</i> -Bereichs parallel zur Schichtung b) Rückstreuungselektronenbild c) IR-Spektrum mit SiO-Bande d) IR-Spektrum mit Sulfat-Bande e) Intensitätsverteilung der SiO-Bande f) Intensitätsverteilung der Sulfat-Bande g) Elementverteilungsbild von Si (rot), Ca (gelb) und C (blau) h) Elementverteilungsbild von Fe (grün) und S (blau).....	49
Abb. 5.10: Untersuchungsergebnisse des Dünnschliff (Ausschnitt 3 x 0,5 mm). a) Videobild b) BSE-Bild c) Elementverteilung Si (rot), Ca (gelb), C (hellblau) d) Elementverteilung Fe (grün) und S (hellblau) e) Intensitätsverteilung Karbonate (1400 cm^{-1}) f) Intensitätsverteilung Silikate (1050 cm^{-1}).....	50
Abb. 5.11: Auswertung der IR-Spektren der Probe BLT 12/10 in KBr. Rot: ungetrocknet, blau: getrocknet bei 150 $^{\circ}\text{C}$	52
Abb. 5.12: IR-Spektren der Proben 22_05 (rot) und 23_05 (blau). Die Bandenpositionen von Kaolinit sind durch schwarze Balken gekennzeichnet, die von Illit/Muskovit durch graue.....	54
Abb. 5.13: Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen aus der Bohrung BHE-B2 (Schnier, 2004).....	55
Abb. 5.14: Ergebnisse der uni- und triaxialen Kompressionsversuche der Proben aus den Bohrungen BLT 12 und BLT 5 (Schnier & Stührenberg, 2006).....	56
Abb. 5.15: Scherfestigkeit als Funktion der Normalspannung in der Oktaeder-Darstellung für Tonstein aus Bure bei Belastung in P- und S-Geometrie. Die Modellkurven folgen aus der Anpassung an das Hoek-Brown Kriterium für die Bruchfestigkeit. Die Punktlinien repräsentieren die einfache Standardabweichung ($\pm 1\sigma$) von den Mittelwerten für p- bzw. s-Geometrie. Herausgehoben sind Messpunkte mit signifikant abweichenden Festigkeitsverhalten. Das abweichende Verhalten wird auf den hohen Karbonatgehalt (vereinfacht als CO_3 dargestellt) zurückgeführt (Naumann & Plischke, 2005).....	57
Abb. 5.16: Steifigkeitskennwert ($E^*=\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$) aus dem ersten Ent- und Wiederbelastungszyklus eines Festigkeitsversuchs. Die beiden dargestellten Probenwürfel wurden parallel und senkrecht zur Schichtung belastet. Aus der Belastung parallel zur Schichtung resultiert generell die höhere Steifigkeit des Tonsteins, wobei der höhere Karbonatgehalt (vereinfacht als CO_3 dargestellt) für beide Belastungsgeometrien die höhere Steifigkeit liefert (Naumann & Plischke, 2005).....	57
Abb. 5.17: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (BSE) von polierten Anschliffen des Opalinustons a) Schalenbruchstücke in toniger Matrix (polierter Anschliff) b) Framboidal ausgebildeter Pyrit (polierter Anschliff).....	58
Abb. 5.18: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (BSE) der abgetrennten > 63 μm Fraktion der Opalinustonprobe BHE 1/19 a) Plattig ausgebildete karbontische Schalenbruchstücke mit glatter Oberfläche b) Framboidal ausgebildetes Pyritaggregat.....	59

- Abb. 5.19: Linke Spalte BHE-B2/21, rechte Spalte BHE-B2/29 a & b) Rückstreuелеktronen-bild (1,08 x 1,08 mm) c & d) Elementverteilungsbilder von Si (hellblau) und Ca (dunkelblau) e & f) Elementverteilungsbilder Fe. 60
- Abb. 5.20: Opalinuston BLT 12/07. Schalenfragmente in toniger Matrix. Verlauf von Rissen entlang der Korngrenzen und Kanten von groben Schalenbruchstücken. 60
- Abb. 5.21: Vergleich der Proben a) BSE-Bild BLT 12/08 (niedrige Festigkeit F↓) und b) BSE-Bild BLT 12/14 (hohe Festigkeit F↑) c) bildanalytisch extrahierte Karbonate BLT 12/08 d) bildanalytisch extrahierte Karbonate BLT 12/14. 62
- Abb. 5.22: Vergleich der Proben a) BSE-Bild BLT 12/10 (niedrige Festigkeit F↓) und b) BSE-Bild BLT 12/11 (hohe Festigkeit F↑) c) bildanalytisch extrahierte Karbonate BLT 12/10 d) bildanalytisch extrahierte Karbonate BLT 12/11. 63
- Abb. 5.23: Vergleich der Orientierung der Karbonate gegen den *Aspect ratio* der Proben a) BLT 12/08 (blau F↓) und BLT 12/14 (rot F↑) b) BLT 12/10 (blau F↓) und BLT 12/11 (rot F↑). Es wurden 2000 Partikel pro Probe analysiert. Im kleinen Ausschnitt (Mitte) sind schematisch die Kornformen, je nach Lage des Datenpunkts im Diagramm, dargestellt. 64
- Abb. 5.24: Häufigkeit und kumulative Häufigkeit (%) des Winkels der längsten Achse der Karbonatpartikel zur Schichtung anhand von 2000 ausgewerteten Partikeln der Proben a) BLT 12/08 und BLT 12/14 b) BLT 12/10 und BLT 12/11. Blau gekennzeichnete Proben weisen eine geringere Festigkeit auf (F = Festigkeit). 65
- Abb. 5.25: Vergleich des *Aspect ratios* = längste Achse / kürzeste Achse der Karbonatpartikel (jeweils 2000 Partikel) aller Proben aus der Bohrung BLT 12. Blau: Proben mit niedriger Festigkeit, rot: Proben mit hoher Festigkeit. Blaue Datenpunkte sind z.T. durch roten verdeckt. Im kleinen Ausschnitt rechte obere Ecke sind schematisch die Kornformen, je nach Lage des Datenpunkts im Diagramm, dargestellt. 66
- Abb. 5.26: Karbonat-Korngrößenverteilung aus Bildanalysen: Häufigkeit und kumulative Häufigkeit (%) anhand von 2000 ausgewerteten Partikeln der Proben a) BLT 12/08 und BLT 12/14 b) BLT 12/10 und BLT 12/11. Blau gekennzeichnete Proben weisen eine geringere Festigkeit auf. 67
- Abb. 5.27: Korngrößenverteilung aller BLT 12 Proben als kumulative Häufigkeit dargestellt. Die blau gekennzeichneten Proben weisen vergleichsweise niedrigere Festigkeiten auf. 67
- Abb. 5.28: Callovo-Oxfordium Tonstein 22_05 a) Verteilung feinkörniger Ca-Karbonate (hellgrau) in toniger Matrix b) Verteilung von Quarz (Qz), Dolomit (Dol) und Calcit (Cc) c) Zonierung eines ca. 20 µm großen Mg/Ca-Karbonats (helle Bereiche Mg-arm, dunkle Bereiche Mg-reich) d) Verzahnung der Ca-Karbonate. 68
- Abb. 5.29: Vergleich der Callovo-Oxfordium Tonsteinproben a) BSE-Bild 22_05 b) BSE-Bild 23_05 c) bildanalytisch extrahierte Karbonate 22_05 d) bildanalytisch extrahierte Karbonate 23_05. 69
- Abb. 5.30: Vergleich der Orientierung der Karbonate gegen den *Aspect ratio* der Proben 22_05 (rot, niedrige Festigkeit) und 23_05 (blau, hohe Festigkeit). Es wurden 4000 Partikel pro Probe analysiert. Rote Datenpunkte sind z.T. durch blaue verdeckt. 70
- Abb. 5.31: Häufigkeit und kumulative Häufigkeit (%) des Winkels der längsten Achse der Karbonatpartikel zur Schichtung anhand von 4000 ausgewerteten Partikeln der Proben 22_05 (blau, hohe Festigkeit) und 23_05 (rot, niedrige Festigkeit). 71
- Abb. 5.32: Vergleich des *Aspect ratios* = längste Achse / kürzeste Achse der Karbonatpartikel (jeweils 4000 Stück) der Callovo-Oxfordium Tonsteinproben 22_05 (rot) und 23_05 (blau). Rote Datenpunkte sind z.T. durch blaue verdeckt. Im kleinen Ausschnitt rechte obere Ecke ist das Diagramm zum Vergleich im selben Maßstab dargestellt wie in Abb. 5.25 für Opalinustonproben. 72

Abb. 5.33: Vergleich der Korngrößenverteilung der Karbonatpartikel der Proben 22_05 (blau) und 23_05 (rot). Es wurden 4000 Partikel pro Probe analysiert.....	72
Abb. 5.34: Vergleich der Karbonatverteilung a) im Opalinuston BLT 12/10 (BSE-Bild) b) im Callovo-Oxfordium Tonstein 23_05 (BSE-Bild) c) bildanalytisch extrahierte Karbonate des Opalinustons BLT 12/10 d) bildanalytisch extrahierte Karbonate des Callovo-Oxfordium Tonsteins 23_05.....	74
Abb. 5.35: Vergleich der Orientierung der Karbonate gegen den <i>Aspect ratio</i> des Opalinustons (rot) und des Callovo-Oxfordium Tonsteins (blau). Es wurden 4000 Partikel pro Probe analysiert. Rote Datenpunkte sind z.T. durch blaue verdeckt.....	75
Abb. 5.36: Häufigkeit und kumulative Häufigkeit (%) des Winkels der längsten Achse der Karbonatpartikel zur Schichtung anhand von 4000 ausgewerteten Partikeln der Proben Opalinuston BLT 12/10 (rot) und Callovo-Oxfordium Tonstein 23_05 (blau).	75
Abb. 5.37: Vergleich des <i>Aspect ratios</i> = längste Achse / kürzeste Achse der Karbonatpartikel von Opalinuston (rot) und Callovo-Oxfordium Tonstein (blau). Es wurden 4000 Partikel pro Probe analysiert.	76
Abb. 5.38: Vergleich der Korngrößenverteilung von Opalinuston (rot) und Callovo-Oxfordium Tonstein. Analyse von 4000 Partikeln pro Probe.....	76
Abb. 5.39: Entstehungs- und Reifungsschema von Bentonit a) Ablagerung der Pyroklastika b) Entglasung des vulkanischen Materials und Umwandlung in Smektit (grau: Glaspartikel, schwarz: Smektite) c) komplett entglastes/umgewandeltes Material d) durch Erosion und Resedimentation umgelagertes Material (unterschiedlicher Alterationsgrad).....	78
Abb. 5.40: Bentonite der Klasse 1 a) SK-IB-17 b) SK-IB-28 c) Bentonittuff.....	80
Abb. 5.41: Bentonite der Klasse 2 a) SK-IB-01 b) SK-IB-04 c) SK-IB-02.....	81
Abb. 5.42: Bentonite der Klasse 3 a) SK-IB-08 b) SK-IB-22 c) SK-IB-09.....	82
Abb. 5.43: Bentonite der Klasse 4 a) SK-IB-13 b) SK-IB-34 c) SK-IB-14.....	83
Abb. 5.44: Bentonite der Klasse 5 a) SK-IB-23 b) SK-IB-35.....	84
Abb. 5.45: a) SK-IB-12 Matrix b) SK-IB-12 Porenfüllung.....	85
Abb. 5.46: SK-IB-16, gerundete Glasfragmente mit aufgewachsenen Smektiten.....	85
Abb. 5.47: Vergleich theoretisch berechneter Dichte und gemessener Reindichte mit dem He-Pyknometer.....	87
Abb. 5.48: Änderung der Dichte in Abhängigkeit vom Wassergehalt, der chemischen Zusammensetzung der Probe und des $d_{(001)}$ -Wertes.....	88
Abb. 5.49: $d_{(001)}$ -Wert von 105 °C getrockneten und unter N ₂ -Atmosphäre gemessenen Proben in Abhängigkeit vom Na-Gehalt.....	89
Abb. 5.50: Änderung der Dichte von 9 ausgewählten Proben (rot) unter Berücksichtigung der realen $d_{(001)}$ -Werte von 105°C getrockneten Proben(Sterne).....	89
Abb. 5.51: Vergleich Reindichte und theoretische Dichte für korrigierte und nicht korrigierte $d_{(001)}$ -Werte.....	90
Abb. 5.52: Vergleich der Porositäten mit den 5 Klassen. Schwarze Balken geben den Mittelwert an.....	91
Abb. 5.53: Vergleich der BET-Oberfläche mit den 5 Klassen. Schwarze Balken geben den Mittelwert an.....	92
Abb. 5.54: Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom Na-Gehalt.....	92
Abb. 5.55: Optischer Vergleich der Probe SK-IB-21 a & c) Ca-Belegung b & d) Na-Belegung a & b) grobkörniger Anteil c & d) feinkörniger Anteil. Die mikrostrukturellen Befunde sind sowohl für die Interpretation der BET-Oberflächen als auch der Abrasivitätsmessungen wichtig (5.3.4).....	93
Abb. 5.56: Vergleich der Isothermen von SK-IB-32, SK-IB-14 und SK-IB-09.....	94
Abb. 5.57: REM-Aufnahmen der Bentonite a & b) SK-IB-32 und c & d) SK-IB-14.....	95

Abb. 5.58: Abrasivität in Abhängigkeit von der Mahlung (Klasse der Probe in Klammern).	97
Abb. 5.59: Unterseite der eingetrockneten Proben, Bildausschnitt 300 x 300 µm a) Bentonittuff A < 1000 µm b) Bentonittuff C < 63 µm c) SK-IB-15 A < 1000 µm d) SK-IB-15 C < 63 µm.	98
Abb. 5.60: Ergebnis der Abrasionsmessungen in Abhängigkeit von der Begleitmineralogie an Proben der glasarmen Klasse 3 (vulkanisches Glas, sofern vorhanden, nicht berücksichtigt).	100
Abb. 5.61: Ergebnisse der Abrasionsmessung in Abhängigkeit von der Kationenbelegung (Klassen in Klammern).	101
Abb. 5.62: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Wassergehalt und Erklärung der Kurve (Kaufhold, unveröffentlicht).	102
Abb. 5.63: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Ca-Bentoniten vom Wassergehalt.	104
Abb. 5.64: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Anzahl der Ladung (KAK). Die Proben SK-IB-04, SK-IB-06 und SK-IB 32 sind markiert.	105
Abb. 5.65: Vergleich des Mikrogefüges der Proben SK-IB-06 und SK-IB-32.	106
Abb. 5.66: Ergebnisse der Wasseradsorption bei Variation der relativen Luftfeuchte.	107
Abb. 5.67: Wasseraufnahmekapazität von Bentoniten bei 70 % r.L. in Abhängigkeit von der KAK.	108
Abb. 5.68: Abhängigkeit der WAK/KAK vom Gehalt an austauschbarem Na ⁺ . Die Ausgleichsgeraden beziehen sich nur auf Proben mit Na > 2 %.	109
Abb. 5.69: Abhängigkeit der WAK/KAK der Na-armen Proben von der spezifischen Oberfläche und des kumulierten Porenvolumens bei 90 % r. L.	109
Abb. 5.70: Abhängigkeit der WAK/KAK von der spezifischen Oberfläche und des kumulierten Porenvolumens bei 90 % r. L.	110
Abb. 5.71: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der in etwa gleiche Mengen Smektit enthaltenden Mischungen M24 (ohne Huminsäure), M18 und M15 (mit Huminsäure).	116
Abb. 5.72: IR-Spektren der reinen Huminsäure.	117
Abb. 5.73: IR-Spektrenvergleich des reines Smektits (blau) und der Mischung Smektit (97 Gew.-%), Huminsäure (3 Gew.-%) (rot). Die Linien markieren die Bandenpositionen des Smektits (rot) und der Huminsäure (schwarz).	117
Abb. 5.74: a) DSC- (durchgezogen) und TG-Kurve (gestrichelt) der reinen Huminsäure (3 mg); b) EGA-Kurven CO ₂ (blau) und H ₂ O (rot) der reinen Huminsäure.	119
Abb. 5.75: DSC- (durchgezogen) und TG-Kurven (gestrichelt) von Quarz (rot) und der Mischung M11 Quarz (97) / HA(3) (blau).	120
Abb. 5.76: DSC- (durchgezogen) und TG-Kurven (gestrichelt) von Calcit (rot) und der Mischung M10 Calcit (97) / HA(3) (blau).	120
Abb. 5.77: DSC- (durchgezogen) und TG-Kurven (gestrichelt) a) Kaolinit rein (rot) & M7 Kaolinit (97)/HA (3) (blau) b) Chlorit rein (rot) & M8 Chlorit (97)/HA (3) (blau) c) Smektit (rot) & M9 Smektit (97)/HA (3) (blau).	122
Abb. 5.78: CO ₂ -Emissionen. rot: M7 Kaolinit (97)/HA (3); grün: M8 Chlorit (97)/HA (3); blau: M9 Smektit (97)/HA (3); lila: reine HA (3 mg).	123
Abb. 5.79: DSC- (durchgezogen) und TG-Kurven (gestrichelt) a) rot: M22 (Kao(35), Cc(5), Qz (60)); blau: M13 (Kao(32), HA(3), Cc(5), Qz(60)) b) rot: M23 (Chl (35), Cc(5), Qz(60)); blau: M14 (Chl (32), HA(3), Cc (5), Qz(60)) c) rot: M24 (Sm(35), Cc(5), Qz(60)); blau: M15 (Sm(32), HA(3), Cc (5), Qz (60)).	125
Abb. 5.80: CO ₂ -Emissionen. rot: M13 (Kao(32), HA(3), Cc(5), Qz(60)); grün: M14 (Chl (32), HA(3), Cc (5), Qz(60)); blau: M15 (Sm(32), HA(3), Cc (5), Qz (60)); schwarz: reiner Calcit (5mg); lila: reine HA (3 mg).	126

- Abb. 5.81: DSC-Kurven rot: Proben als Suspension aufbereitet; blau: Proben nur durch Mahlen homogenisiert a) M16 (blau) & M19 (rot) Kao (30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qz(60) b) M17 (blau) & M20 (rot) Chl (30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qz(60) c) M18 (blau) & M21 (rot) Sm (30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qz(60)..... 127
- Abb. 6.1: Schematische Darstellung des Einflusses des Mirogefüges auf die elektrische Leitfähigkeit. Grau: Smektitkristalle, Blau: Hydrathülle, rote Pfeile: möglicher Ladungstransport über Kornkontakte, bzw. über das umgebende Wasser. 134
- Abb. 6.2: Schematische Darstellung der Verteilung von Wasser in quellfähigen Tonen. Hellblau: an Kationen gebundenes Wasser, dunkelblau: Wasser in Porenräumen.... 135

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 3.1: Messprinzipien der Rasterelektronenmikroskopie und der IR-Mikroskopie.....	17
Tab. 3.2: Mineraldichten (Rösler, 1991), * webmineral.com.	22
Tab. 4.1: Probenübersicht Opalinuston.	32
Tab. 4.2: Mineralogische Zusammensetzung des Callovo-Oxfordium Tonsteins in Gew.-% (Gaucher et al., 2004).	35
Tab. 5.1: Messparameter für die REM-Aufnahmen und das EDX-Mapping.	41
Tab. 5.2: Geräteeinstellungen für die Messung der verschiedenen Präparate.	46
Tab. 5.3: Zusammenfassung der Vor- und Nachteile von IR-Mikroskopie und REM für die ausgewählten Beispiele.	51
Tab. 5.4: Ergebnisse der komplexen Phasenanalyse der Proben aus den Bohrungen BHE-B2 und BLT 12.	53
Tab. 5.5: Mineralogische Zusammensetzung des Callovo-Oxfordium Tonsteins.	54
Tab. 5.6: Ergebnisse der komplexen mineralogischen Phasenanalyse der Bentonitproben SK- IB-01 bis 38 (Ufer et al., 2008) und der Probe Bentonittuff.	77
Tab. 5.7: Ergebnis der optischen Klassifizierung.	84
Tab. 5.8: Übersicht über die verschiedenen Dichten und die Porosität.	86
Tab. 5.9: Begleitmineralogie in Gew.-% der untersuchten Proben. Mineralhärte nach Mohs in Klammern.	96
Tab. 5.10: Ergebnisse der Abrasionsmessungen zur Untersuchung des Korngrößeneinflusses.	97
Tab. 5.11: Probenübersicht und Messergebnisse zum Einfluss der harten Minerale auf die Abrasion.	99
Tab. 5.12: Ergebnisse der Abrasionsmessungen zur Überprüfung des Einflusses der Kationenbelegung.	101
Tab. 5.13: Standards und Zusammensetzung der Mineral-HA-Mischungen, Gew.-% in Klammern.	114
Tab. 5.14: Vergleich der Zusammensetzungen der Mineral-HA-Mischungen: Einwaage (Gew.-%) und AutoQuan® -Ergebnis (XRD). Huminsäure kann mit XRD nicht nachgewiesen werden.	115
Tab. 5.15: <i>Peak</i> positionen und Halbwertsbreiten FWHM des $d_{(001)}$ -Reflexes der smektithaltigen Mischungen. Die Referenzprobe M24 enthält keine Huminsäure.	116
Tab. 5.16: Kohlenstoff- und Schwefelgehalte der Standards und Mischungen.	118
Tab. 5.17: DSC- <i>Peak</i> positionen der exothermen <i>Peaks</i>	123

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

BSE	<i>Backscattered electrons</i> (Rückstreuelektronen)
DSC	Differenzialscanningkalometrie
DTA	Differenz Thermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlung
EGA-MS	Emissionsanalyse mittels MS
ESEM	<i>Environmental Scanning Electron Microscope</i>
HA	Huminsäure
ICP-OES	<i>Inductive coupled plasma – optical emission spectroscopy</i>
KAK	Kationenaustauschkapazität
LOI	<i>Loss on ignition</i>
MS	Massenspektrometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
r.L.	relative Luftfeuchte
RT	Raumtemperatur
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SLD	Schichtladungsdichte
SER	Spezifischer elektrischer Widerstand
TC	Gesamtkohlenstoffgehalt
TG	Thermogravimetrie
TO	Tetraeder-Oktaeder
TOC	Organischer Kohlenstoffgehalt
TOT	Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder
TS	Gesamtschwefelgehalt
WAK	Wasseraufnahmekapazität
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZWS	Zwischenschicht

Anl	Analcim
Ap	Apatit
Cc	Calcit
Chl	Chlorit
Crs	Cristobalit
Dol	Dolomit
Fsp	Feldspat
Hem	Hämatit
Ill	Illit
Ill/Smt WL	Illit-Smektit-Wechesllagerungsminerale
Kao	Kaolinit
Mnt	Montmorillonit (Smektit)
Musc	Muskovit
Py	Pyrit
Qz	Quarz
Rt	Rutil

1 Einleitung und Zielsetzung

Weltweit wird derzeit untersucht, ob und wie radioaktiver Abfall durch Einlagerung in natürliche Tongesteine von der Biosphäre isoliert werden kann. Entscheidende Eignungskriterien der geologischen Barriere sind dabei Dichtigkeit gegenüber wässrigen Lösungen, mechanische Festigkeit, ausreichend große räumliche Ausdehnung und Homogenität dieser geologischen Barrieren (Nagra 1991, 2002). Tongesteine können sich aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften (geringe hydraulische Leitfähigkeit, Plastizität, Schadstoff-Rückhaltung) für die dauerhafte Abdichtung von Abfallkörpern eignen. Aus der Erdgeschichte ist die langfristig abdichtende Eigenschaft von Tongesteinen gut bekannt und wird seit Jahrzehnten in der Erdöl- und Hydrogeologie im Rahmen der Aufsuchung und Sicherung von Energie-Rohstoffen genutzt (Eslinger & Pevear, 1988, Bjørlykke, 1989, Nagra, 1991, Lambert, 1997). Tongestein-Formationen sind oberflächennah und im tieferen Untergrund weit verbreitet. Für die dauerhafte sichere Isolation von Gefahrstoffen werden tief liegende Formationen favorisiert. Vom Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte (AkEnd) wurden Mindestanforderungen an das Wirtsgestein festgelegt (AkEnd, 2002), die auch von Tonsteinformationen in Deutschland erfüllt werden. Diese Formationen wurden in der regionalen Tonstudie der BGR vorgestellt (Hoth et al., 2007).

Für den tatsächlichen Bau eines Endlagers muss ein Langzeitsicherheitsnachweis geführt werden. Dieser basiert in der Regel auf Modellen, die die Entwicklung des Endlagers voraussagen. Diese Modelle benötigen wiederum möglichst fundiertes Wissen über die Gesteinsmerkmale (physikochemische Eigenschaften). Dieses wird im Fall von Tonsteinen derzeit aufgebaut. Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Frage, zu welchen Anteilen die mechanischen Eigenschaften von der mineralogischen Zusammensetzung und dem Gesteinsgefüge abhängen.

Es ist bekannt, dass Dichtigkeit und Festigkeit stark vom räumlichen Aufbau im mikroskopischen Maßstab (1-100 μm), dem Mikrogefüge der Tongesteine, beeinflusst werden. Veränderungen des Mikrogefüges wirken sich auf die nutzbare räumliche Ausdehnung und Homogenität der geologischen Barrieren aus. Die folgenden Eigenschaften von Tongesteinen, die auch die Barriereeigenschaften bestimmen, werden maßgeblich von deren Mikrogefüge beeinflusst (Aplin et al., 1999, Nagra, 2002):

- Porosität und Permeabilität (Clennell et al., 1999, Pusch, 1999, Van Loon, 2002)
- Wärmeleitfähigkeit (Midtømme & Roaldstet, 1999)
- Plastizität
- Quellfähigkeit
- Mechanische Festigkeit (Petley, 1999)
- Schadstoff-Rückhaltung / Retention und dauerhafte Sorption (Sammartino et al., 2003, Yong, 2003, Yong & Mulligan, 2003)
- Stabilität gegenüber Zementporenlösungen (alkalisch)
- Temperatur / Wasserdampf-Stabilität (Homm & Wehner, 2003)

Bei der Strahlungsstabilität ist ein Einfluss des Tongestein-Mikrogefüges nicht zu erwarten (Plötze et al., 2003).

Die Untersuchung des Mikrogefüges ist aufgrund der Feinkörnigkeit und der Heterogenität in den verschiedenen Maßstäben des Materials schwierig. Zudem kann das Gefüge durch äußere Einflüsse wie Trocknung und Wiederbefeuchtung oder Oxidation schnell verändert werden. Bisher fehlen systematische Studien zur Auswirkung des Gefüges auf die petrophysikalischen Eigenschaften wie z.B. dem mechanischen Verhalten von Tongesteinen.

Bei Tonsteinen handelt es sich um ein komplexes System, das aus einer Vielzahl unterschiedlicher Bestandteile wie z.B. Minerale, Gesteinsbruchstücke und Schalendetritus sowie Porenwasser besteht. Diese Bestandteile sind aufgrund ihrer Feinkörnigkeit, ihrer verschiedenartigen Genese und Anordnung schwer charakterisierbar. Außerdem sind die petrophysikalischen/gebirgsmechanischen Eigenschaften von Tonsteinen durch relativ geringfügige Änderungen des Wassergehaltes oder anderer Parameter stark veränderbar.

In dieser Arbeit gilt dem Opalinuston besonderes Interesse, der wegen seiner günstigen Barriereigenschaften in der Schweiz im internationalen Felslabor Mont Terri als potentiell Wirtsgestein intensiv untersucht wird (Nagra, 1991, 2002, Bossart & Thury, 2007). Außerdem wird auch der Callovo-Oxfordium Tonstein zu Vergleichszwecken herangezogen. Dieser Tonstein wird im Untergrund Forschungslabor Meuse/Haut-Marne in Frankreich ebenfalls als potentiell Wirtsgestein untersucht (Delay et al. 2007).

Viele Konzepte unabhängig vom Wirtsgestein sehen vor, dass zwischen Kanister und Wirtsgestein eine so genannte geotechnische Barriere aus hoch kompaktiertem stark quellendem Ton (Bentonit) gebaut wird (z.B. Pusch, 1992). Außerdem sollen in alle denkbaren Wirtsgesteinen Gemische aus Bentonit und Sand bzw. Bohrklein oder Salz und zum Verfüllen der Strecken genutzt werden (Sugita et al. 2007, Johannesson, 2007). Bentonite zeichnen sich besonders durch niedrige hydraulische Leitfähigkeit, hohes Quellvermögen, hohe Wasseraufnahmekapazität, hohes Sorptionsvermögen und ihre rheologischen Eigenschaften aus. Diese Eigenschaften schwanken jedoch von Material zu Material stark, was ebenfalls oftmals nicht erklärbar ist. Es ist bekannt, dass diese Eigenschaften von der mineralogischen Zusammensetzung der Bentonite, des Smektittyps, der Kationenaustauschkapazität (KAK), dem dominierenden Zwischenschichtkation (Ca, Mg, Na) und der Schichtladungsdichte abhängen (Kaufhold & Dohrmann, 2003). Ähnlich wie bei den Tonsteinen sind viele Zusammenhänge allerdings unklar und die Mikrostruktur ist ebenfalls nicht systematisch an verschiedenen Bentonitlagerstätten untersucht.

Bentonite entstehen bei der Verwitterung vulkanischer Gläser und Aschen und unterliegen dabei wahrscheinlich einer kontinuierlichen Reifung. Fast alle untersuchten Bentonite zeigen reliktsche Glasstrukturen. Das Mikrogefüge von Bentoniten, besonders die Verwachsung von Smektit mit Glas, könnte einen weiteren wesentlichen Einfluss auf die genannten geotechnischen Eigenschaften haben. Dieser Einfluss wird in dieser Arbeit untersucht. Grundlegende Studien zum Einfluss des Mikrogefüges auf die geotechnischen Eigenschaften von Bentoniten wurden von Pusch & Yong (2006) durchgeführt. Die in dieser Arbeit untersuchte These ist, dass das Mikrogefüge eine wesentliche Rolle hinsichtlich physikalischer/gesteintechnischer Eigenschaften spielt.

Ziel der hier vorgestellten Arbeit ist es herauszufinden, ob und in welchem Maß ausgewählte petrophysikalische Eigenschaften verschiedener Tongesteine und Bentonite durch mikrostrukturelle Charakteristika erklärbar sind.

2 Grundlagen

2.1. Tone und Tonminerale

Tongesteine sind feinkörnige, überwiegend klastische Sedimentgesteine, die zusammen mit den wenig verfestigten Tönen mehr als 65 % aller Sedimente und Sedimentgesteine ausmachen (Blatt, 1970, Stow & Piper, 1984).

Es gibt zahlreiche Versuche, die feinkörnigen Sedimente und Gesteine zu klassifizieren (Ernst et al., 1959, Tourtelot, 1960, Pickard, 1971, Cole & Pickard, 1975, Lewan, 1979, Blatt et al., 1980, Potter et al., 1980, Stow & Piper, 1984, Füchtbauer, 1988, O'Brien & Slatt, 1990, Wignall, 1994, Macquacker & Adams, 2003). Diese basieren auf den folgenden Kriterien:

- Korngröße (Anteil der Ton- und Schlufffraktion)
- Zusammensetzung (Tonminerale, Schwerminerale, organische Substanz)
- Gefüge (Vorhandensein und Ausprägung von Schichtung oder Schieferung).

Im deutschsprachigen Raum werden üblicherweise alle Sedimente und Gesteine, die zu mehr als 50 % aus Partikeln $< 63 \mu\text{m}$ bestehen als Tonsedimente und Tongesteine bezeichnet (Heling, 1988). Im Gegensatz zu den Tönen und Tonsteinen im engeren Sinne, deren Median-Korngröße kleiner als $2 \mu\text{m}$ ist, umfassen die Tonsedimente und Tongesteine auch Median-Korngrößen im Schluffbereich ($2 - 63 \mu\text{m}$).

Gemäß DIN 4022 T1 wird der Anteil an Feinstkorn einer Boden- bzw. Gesteinsprobe, d.h. die Korngröße $< 0,002 \text{ mm}$ ($2 \mu\text{m}$), als Ton bezeichnet.

Für eine weitergehende Klassifizierung von Tongesteinen bietet sich die Nomenklatur von Macquacker & Adams (2003; Abb. 1) an. Sie ist überwiegend deskriptiv und basiert auf Eigenschaften, die mit petrographischen Standardmethoden bestimmt werden können. Die vorgeschlagene quantitative oder halb-quantitative Bestimmung der jeweiligen Eigenschaften erlaubt die Darstellung in ternären Diagrammen, mit deren Hilfe auch geringfügige Veränderungen und Trends visualisiert werden können (Abb. 2.1).

Aufgrund der unterschiedlichen Klassifizierungen lieferte die AIPEA (Association Internationale pour l'Étude des Argiles) kürzlich eine Zusammenfassung, die allerdings immer noch recht vage anmutet. Die Definition der AIPEA (Guggenheim et al., 2006) für Ton lautet: „...naturally occurring material composed primarily of fine-grained minerals, which is generally plastic at appropriate water contents and will harden with drying or firing. Although clay contains phyllosilicates, it may contain other materials that impart plasticity and harden when dried or fired. Associated phases in clay may include materials that do not impart plasticity and organic matter.“

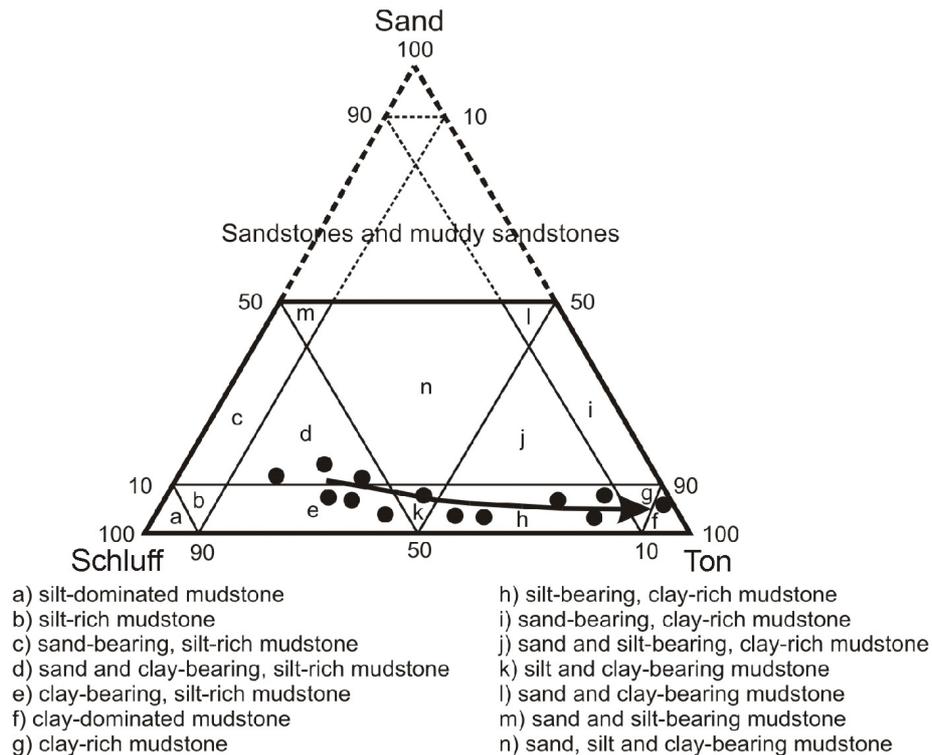


Abb. 2.1: Ternäres Diagramm zur Benennung von Tongesteinen (mudstones) mit den Endpunkten Sand, Schluff und Ton (Macquacker & Adams, 2003). Beispiele der vorgeschlagenen Gesteinsnamen in der Legende. Der Pfeil verdeutlicht einen (hypothetischen) Trend in einem Sohlbankzyklus.

Als Tonminerale werden hauptsächlich wasserhaltige Alumosilikate bezeichnet, die meist blättchenförmig ausgebildet sind und zur Gruppe der Schichtsilikate gehören. Die Grundbausteine der Schichten sind $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder (T) und $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaeder (O), die über gemeinsame Sauerstoffe miteinander verbunden sind. Dabei sind die Tetraeder über jeweils drei Ecken in einer Ebene miteinander verknüpft und bilden Sechser-Ringe. Die Oktaeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verbunden. Man unterscheidet 1:1 und 2:1 Schichtsilikate. Bei den 1:1 Schichtsilikaten ist eine Tetraederschicht an eine Oktaederschicht kondensiert, so dass die Sauerstoffionen der Tetraederspitzen gleichzeitig den Sauerstoffoktaedern angehören. Oktaederecken, die nicht zu den Tetraedern gehören, besitzen OH-Gruppen. Zu den 1:1 Schichtsilikaten gehören z.B. Kaolinit- und Serpentinminerale (Abb. 2.2 a). Die 2:1-Schichtminerale bestehen aus so genannten TOT-Paketen, wobei eine Oktaederschicht (O) von zwei Tetraederschichten (T) umgeben wird (Abb. 2.2 a). Zu dieser Gruppe gehören beispielsweise die Smektitte. Bei den Zentralkationen der Tetraeder handelt es sich um Si^{4+} , das durch Al^{3+} substituiert sein kann. Man unterscheidet di- und trioktaedrische Smektitte, bei denen jeweils $2/3$ (Belegung mit dreiwertigen Kationen) bzw. $3/3$ (Belegung mit zweiwertigen Kationen) aller Oktaederlücken besetzt sind. Die dreiwertigen Kationen (Al^{3+} , Fe^{3+}) können teilweise durch zweiwertige Kationen (Fe^{2+} , Mg^{2+}) ausgetauscht werden, wodurch es zu einem Überschuss negativer Ladung kommt. Diese Ladung liegt zwischen 0,2 und 0,6 Ladungen pro Formeleinheit. Der

Ladungsüberschuß aus der Tetraeder- und Oktaederschicht wird durch so genannte Zwischenschichtkationen, z.B. Na^+ , Ca^{2+} oder Mg^{2+} ausgeglichen, die derart schwach gebunden sind, dass diese hydratisiert vorliegen. Bei den Smektiten kann es durch Hydratisierung der Zwischenschichtkationen zu einer Aufweitung des Abstandes zwischen den TOT-Paketen kommen (innerkristallines Quellen). Weitere 2:1-Schichtminerale sind Minerale der Talk-Pyrophyllit-Gruppe (Schichtladung pro Formeleinheit (SLFE) = 0), Vermikulite (SLFE 0,6 – 0,9), Illite (SLFE 0,6 – 0,9) und Glimmer (SL = 1). Bei Chloriten sind anstelle der Zwischenschichtkationen eine zusätzliche Oktaederschicht eingelagert, die aus vernetzten $[\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6]$ - oder $[\text{Mg}(\text{O}, \text{OH})_6]$ -Oktaedern besteht. Nach neuer Definition gehören sie zu den 2:1-Mineralen, früher wurden sie als TOTO oder 4-Schichtminerale bezeichnet.

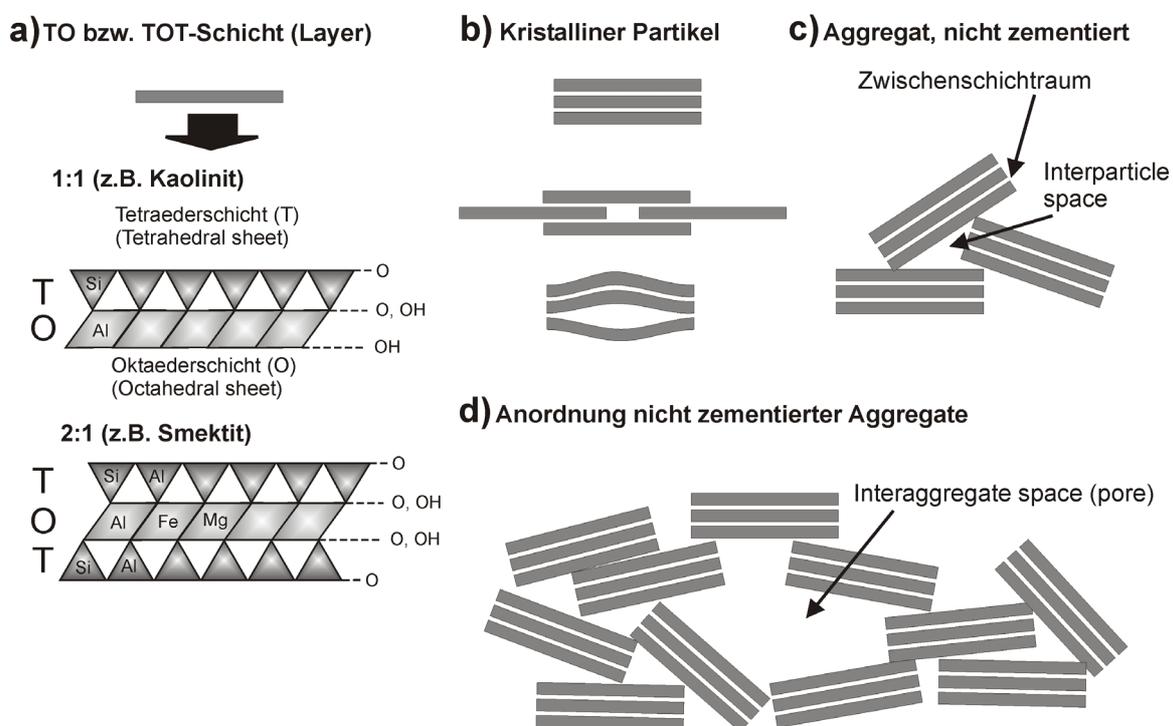


Abb. 2.2: a) Grundeinheiten eines silikatischen Tonminerals, TO- bzw. TOT-Schichten b) kristalliner Partikel bestehend aus TO- bzw. TOT-Schichten. Durch Translation oder Deformation kann es zur Bildung innerkristalliner Poren kommen. c) nicht zementiertes Aggregat bestehend aus kristallinen Partikeln d) Anordnung nicht zementierter Aggregate, die Porenräume aufbauen (Abb. verändert nach Bergaya & Lagaly, 2006).

Die einzelnen TO- bzw. TOT-Schichtpakete bilden kristalline Partikel aus, die je nach Mineral aus bis zu 100 solcher Pakete bestehen. Smektitkristalle können auch weniger als fünf Schichtpakete besitzen. Innerkristalline Porenräume können durch Translation oder Deformation entstehen (Abb. 2.2 b). Aus den kristallinen Partikeln bauen sich nicht zementierte Aggregate auf (Abb. 2.2 c), zwischen denen Porenräume vorhanden sind

(*Interparticle space*). Zwischen diesen Aggregaten existieren die so genannten Interaggregatporen (*Interaggregate space*) (Abb. 2.2 d).

Anhand der tonmineralogischen Zusammensetzung lassen sich Tone ebenfalls klassifizieren, z.B. zur Charakterisierung von Tonrohstofflagerstätten:

Kaoline bestehen hauptsächlich aus den Tonmineralen der Kaolinitgruppe (Kaolinit, Halloysit, Dickit).

Bei Bentoniten bilden die quellfähigen Tonminerale der Smektitgruppe (Montmorillonit, Beidellit, Nontronit) die Hauptkomponente.

Die „gemeinen“ Tone (klastische Sedimente) enthalten hauptsächlich Illit, Chlorite und Beimengungen von Kaolinit, Smektit und Wechsellagerungsmineralen.

In den Bodenwissenschaften zählen auch nicht-silikatische Minerale der Tonfraktion zu den Tonmineralen, z.B. schlecht kristalline Aluminium- und Eisen -(Hydr)oxide.

2.2. Petrophysikalische Grundlagen

Die mechanischen Eigenschaften von Tonsteinen wurden an Proben des Opalinustons und des Callovo-Oxfordium Tonsteins untersucht.

Die folgenden petrophysikalischen Parameter wurden an Bentoniten bestimmt: Dichte, Porosität, spezifische Oberfläche, Porenradienverteilung, Abrasivität, Wasseraufnahmekapazität und elektrische Leitfähigkeit.

2.2.1 Mechanische Eigenschaften

Das anisotrope mechanische Verhalten von Tonsteinen wird durch die interne Struktur und das Ton-Elektrolyt-System bestimmt. Tone sind aus felsmechanischer Sicht schwer einzugliedern. Gründe dafür liegen unter anderem in der relativ hohen Porosität, den quellfähigen Mineralen und der vergleichsweise stark deformierbaren Gesteinsmatrix. Eine einfache Beschreibung des Verhaltens bei Belastung ist nicht möglich, da viele Prozesse gekoppelt sind und offensichtlich noch nicht alle relevanten Toneigenschaften verstanden sind.

Wegen seiner Nutzung als Deponieuntergrund und als mögliches Wirtsgestein für ein Endlager, vor allem aber wegen seiner Eignung als Abscherhorizont alpiner Decken untersuchte Nüesch (1991) die mechanischen Eigenschaften des nordschweizer Opalinustons. Für die Experimente mit reiner (koaxialer) und einfacher Scherung wurden Proben aus undeformiertem Opalinuston aus Bohrkernen im Schweizer Jura verwendet.

Die Festigkeit der mit 1,8 Gew.-% Wassergehalt lufttrockenen Opalinuston-Proben ist demnach abhängig vom Manteldruck, dem Gefüge und der Porosität. Die Kohäsion ist mit 34,4 MPa bei Schichtung parallel zur Hauptspannungsrichtung signifikant höher als wenn die Schichtung senkrecht auf dieser steht (29,8 MPa). Erst ab 200 °C werden signifikante Temperatur- und Ratenabhängigkeiten der Festigkeit festgestellt. Unterhalb dieser Temperatur ist der Wassergehalt entscheidend.

Nach Nüesch (1991) ist der im Opalinuston dominierende Deformationsmechanismus kataklastisches Fließen, was sich aus den felsmechanischen Daten und den mikrostrukturellen Beobachtungen (Dünnschliffe, REM) ableitet. Ursache ist die relativ hohe Stauchrate, welche viskose Deformationsprozesse nicht zur Wirkung kommen lässt. Im Falle geringer Deformationsraten oder geringer Schubspannungen werden die viskosen und nicht kataklastischen Deformationsprozesse bestimmend. Mit zunehmendem Wassergehalt werden durch Knickung und Scherung im Mikrobereich immer kleinere Größenbereiche (Aggregate, einzelne Minerale) erfasst (Nüesch, 1991), die Festigkeit und die Fließspannung nehmen dann ab.

Viele Studien über das mechanische Verhalten und den Einfluss des Mikrogefüges basieren auf Proben des Callovo-Oxfordium- und Tournemire-Tonsteins, die in Frankreich als potentiell Wirtsgestein für radioaktiven Abfall bzw. als Modellsystem untersucht werden. Die Untersuchung von Bauer-Plaindoux et al. (1998) an Callovo-Oxfordium Tonsteinen und Albo-Apt Mergeln zeigen, dass die mechanischen Eigenschaften und das Quellverhalten nicht nur von Art und Gehalt an Ton abhängig sind, sondern auch von der Struktur und Textur des Materials. Sie beobachten, dass Tone mit gleichen Karbonatgehalten sehr unterschiedliche physikalische und mechanische Eigenschaften haben können und vermuten, dass die Anordnung von Calcit und Ton (Granulometrie und intergranulare Zementation) hilfreiche Informationen liefern könnten.

Veränderungen des Gefüges können durch Oxidationsprozesse auftreten, die mit dem Kristallisationsdruck während der Neubildung von sekundären Mineralen einhergehen. Charpentier et al. (2001) untersuchten die mineralogischen Änderungen von Tonsteinen in dehydrierten, oxidierten Zonen der tonigen Wände des Tournemiere Tunnels (Frankreich). Die Pyrit- beziehungsweise Sulfid-Korrosion, die durch atmosphärischen Sauerstoff und der Anwesenheit von adsorbiertem Wasser ausgelöst wird, führt in Wechselwirkung mit anderen Gesteinskomponenten zur Bildung sekundärer Minerale wie Gips, Coelestin, Jarosit, und Eisenhydroxiden. Diese Prozesse haben einen wichtigen Einfluss auch auf das Wasser-Gesteins-Gleichgewicht in der mechanisch gestörten Zone (EDZ).

Weitere Veränderungen des Gefüges können durch die Entlastung des Gesteins nach der Probennahme entstehen. Bei Bohrkernen führt dies zum sog. „discing“, die Bohrkernkerne zerfallen parallel zur Schichtung in Scheiben. Dabei kommt es zunächst zur Bildung von Mikrorissen parallel zu Schichtung, wodurch die Festigkeit entlang der Schichtung signifikant reduziert wird (Nagra, 2002).

Prozesse wie Trocknung und Wiederbefeuchtung führen ebenfalls zu Gefügeveränderungen. Beim Austrocknen feinkörniger Gesteine können die Kapillarkräfte die früher auf dem

Gestein wirkenden Kräfte (überkonsolidierte Tone z.B. durch Eisauflast) weit übersteigen und das Gestein mechanisch beanspruchen und dadurch auflockern (Einsele, 1983). Bei Wiederbefeuchtung kommt es dann zur Desintegration und zur Quellung. Bei der Quellung werden zwei Prozesse unterschieden, die intrakristalline Quellung und die interkristalline/osmotische Quellen (Heim, 1990). Die intrakristalline Quellung geht auf die Hydratisierung von Zwischenschichtkationen zurück, während die osmotische Quellung auf unterschiedliche Ionenkonzentrationen nahe der Tonmineraloberfläche und dem Porenwasser zurückgeht. Von Laird (2006) wurden sechs Mechanismen identifiziert, die bei der Quellung von Smektiten **in wässrigen Lösungen** eine Rolle spielen: Kristalline Quellung, Doppelschichtquellung, Aufbrechen und Entstehung von Quasikristallen, Kationenentmischung, Co-Volumen-Quellung und Brownsches Quellen.

Chiarelli et al. (2000) untersuchten den Einfluss der Mineralogie und des Feuchtegehalts des Callovo-Oxfordium Tonsteins auf das mechanische Verhalten. Sie zeigten, dass das Gestein mit zunehmendem Calcitgehalt spröder und steifer wird. Zunehmender Tongehalt führt zu einem duktileren Verhalten und einer einfacheren Deformierbarkeit. Mit abnehmendem Feuchtegehalt wird das Material spröder. Es wurden zwei Mechanismen identifiziert: der erste ist Plastizität (Gleiten der Tonschichten) und der zweite ist induzierter anisotroper Schaden (induced anisotropic damage), der durch Mikrorisse an der Grenzfläche zwischen Körnern und Matrix gekennzeichnet ist.

Das zeitabhängige Verhalten von Tournemire- und Oxfordian-Tonsteinen sowie Mergeln aus dem Jura wurde von Fabre & Pellet (2006) untersucht. Nach mechanischen Versuchen wurden Dünnschliffe der Proben analysiert. Die Ergebnisse zeigten Hinweise auf kataklastisches und granulares Kriechen (cataclastic and granular creep). Risse wurden in der Matrix, jedoch nicht innerhalb von Quarz- oder Karbonatkörnern (Durchmesser > 100 µm) beobachtet. Eisensulfide wie framboidale Pyritaggregate (Größe bis zu mehreren mm) treten als Schwächezonen auf und kontrollieren die Entwicklung des Bruchs im Oxfordischen Tonstein.

Fouché et al. (2004) untersuchten zwei verschiedene Horizonte des Callovo-Oxfordium Tonsteins. Sie führten an flachen Proben Deformationsversuche unter kompressiver uniaxialer Belastung und kontrollierter Luftfeuchte und Temperatur durch. Gleichzeitig wurden die Gefügeveränderungen mittels REM beobachtet. Die Ergebnisse zeigten, dass der Tongehalt die Deformierbarkeit kontrolliert und dass die Schichtung die Hauptschwächezone darstellt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass Heterogenitäten wie Karbonate, Quarz und Pyritaggregate das Öffnen von Klüften kontrollieren. Mit Hilfe von numerischen Modellierungen war es möglich, die beobachteten Deformationen zu reproduzieren und den Einfluss der lokalen Heterogenitäten zu quantifizieren. Außerdem konnten die Unterschiede zwischen den realen Experimenten und den numerischen Tests durch Prozesse der Struktur- und Texturveränderung während der Deformation erklärt werden. Aus diesen Ergebnissen schließen sie, dass die Verwitterung von Pyrit eine wichtige Rolle spielt und dass dies als eine zusätzliche Versagensursache angesehen werden sollte.

Der Einfluss großer Quarzkörner und Glimmer auf die Festigkeit ist auch im Bereich der keramischen Rohstoffe bekannt (Monteiro et al., 2006). Sie haben gezeigt, dass diese großen Partikel die Festigkeit herabsetzen.

Diese Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung des Mikrogefüges von Opalinuston. Es wurde die These aufgestellt, dass nicht nur der Karbonatgehalt sondern auch die Korngröße und die Verteilung der Karbonate einen Einfluss auf das mechanische Verhalten des Tons haben. Daher werden Parameter wie Größe und Kornform der Karbonate untersucht und mit den mechanischen Eigenschaften korreliert. Um die Korngrößenverteilung der Karbonate zu ermitteln wird die Bildanalyse verwendet, da beim herkömmlichen Verfahren der Bestimmung der Korngrößenverteilung durch Disaggregation, Sieben und Sedimentation, Karbonate gelöst werden können. Zum Vergleich und zur Verifizierung der Ergebnisse werden zusätzlich Proben des Callovo-Oxfordium Tonsteins herangezogen.

2.2.2 Dichte, Porosität, spezifische Oberfläche und Porenradienverteilung

Dichte und Porosität sind wichtige Parameter, da sie mikrostrukturelle Eigenschaften, wie z.B. Packungsdichten widerspiegeln, die von der relativen Anordnung der Partikel abhängig sind. Lloret & Villar (2007) haben gezeigt, dass die Porengrößenverteilung ein wichtiges Gefügeelement darstellt. Sie wirkt sich auf Eigenschaften und Verhaltensweisen des Materials aus, z.B. Wasser-, Luft- und Wärmeleitfähigkeit, Adsorptions- und Desorptionsprozesse und die Deformierbarkeit des Gerüsts. Eine klare Abhängigkeit des Quelldrucks und der hydraulischen Leitfähigkeit von der Mikroporen-Oberfläche und dem Porenvolumen wurde von Prikryl et al. (2003) festgestellt. Insbesondere die hydraulische Leitfähigkeit ist bezüglich der Sicherheit von Endlagerbauwerken essentiell.

Je nach dem, welches Volumen betrachtet wird (Berücksichtigung oder Ausschluss von Porenvolumina unterschiedlicher Durchmesser) unterscheidet man Schüttdichte, Rohdichte, Reindichte und absolute Dichte (Abb. 2.3) (Webb, 2001).

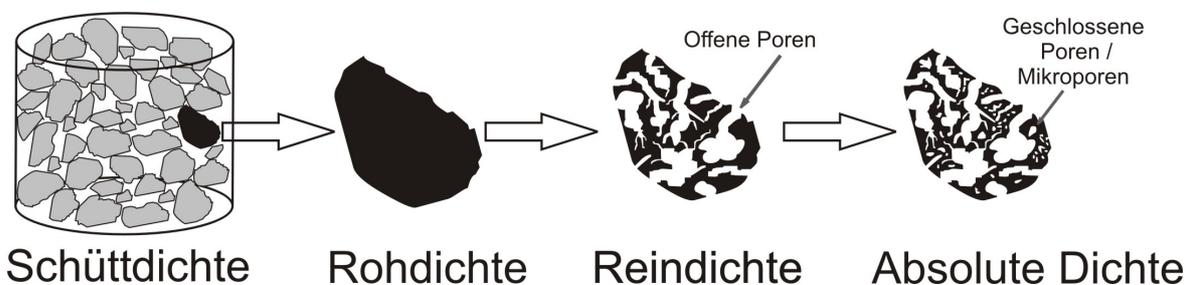


Abb. 2.3: Darstellung verschiedener Dichtarten.

Die experimentelle Bestimmung der Dichte natürlicher Materialien stellt eine größere Herausforderung dar, als allgemein angenommen wird. Grund hierfür sind die mit Gas und/oder Wasser gefüllten Porenräume, so dass die Ermittlung der tatsächlichen Volumina fehleranfällig ist. Die Dichtebestimmung von Bentoniten ist besonders schwierig, da hier bereits die Korndichte des Hauptbestandteils Smektit aufgrund der Quellfähigkeit von den Umgebungsbedingungen abhängt. Die Dichte eines Bentonits kann somit nur Bezug nehmend auf einen Referenzzustand (z.B. 105 °C getrocknet) angegeben werden. Die Smektite besitzen variable Wassergehalte, die von den Umgebungsbedingungen, der Kationenbelegung und Schichtladungsdichte abhängig sind. Eine Trocknung bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz ist notwendig, um vergleichbare Werte zu erreichen. Bei einigen Dichte-Messverfahren werden hohe Drücke aufgebaut, was zur Kompaktion des Bentonits führen kann, der häufig sehr locker und unverfestigt ist.

Eigene Messungen haben gezeigt, dass die Bestimmung der Dichte von Bentoniten mit einem Pyknometer (Wasser) problematisch ist, da die Smektite partiell delaminieren und man eine zu hohe Dichte bestimmt. Die Zwischenschicht, deren Ausmaß im trockenen Zustand die Dichte beeinflusst, wird dabei teilweise nicht berücksichtigt. Das Volumen nimmt durch den Verlust des Zwischenschichttraums ab und somit kommt es zu einer Erhöhung der Dichte. Die Dichte nimmt also einen Wert an, die der Dichte des TOT-Paketes eines Smektit annähernd entspricht. Der Grad der Delamination der Smektite ist dabei auch wieder von verschiedenen Faktoren wie z.B. der Kationenbelegung abhängig.

Die Porosität lässt sich aus Rohdichte und Reindichte berechnen. Dabei werden geschlossene Poren nicht berücksichtigt. Die Poren werden nach IUPAC (1985) anhand ihrer Größe in Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (2 –50 nm) und Makroporen (> 50 nm) unterteilt. Bei Bentoniten treten Mikroporen an den Kristallkanten der Smektite auf, Mesoporen in Aggregaten zwischen den einzelnen Kristallen und Makroporen zwischen Aggregaten oder anderen Nebenbestandteilen.

An die Porosität ist die spezifische Oberfläche gekoppelt, die einen wichtigen Parameter darstellt, da Mineraloberflächen z.B. Schadstoffe adsorbieren können. Man unterscheidet zwischen äußerer und innerer Oberfläche. Nach Gregg & Sing (1982) werden Poren, die tiefer als breit sind, zur inneren Oberfläche gezählt. Ein Beispiel hierfür ist der Zwischenschichtraum der Smektite. Die äußere Oberfläche kann mittels N₂-Adsorption und die innere Oberfläche durch die Einlagerung polarer Moleküle, z.B. Glycerin, nach Abzug der äußeren Oberfläche bestimmt werden.

2.2.3 *Abrasivität von Bentonitsuspensionen*

Bentonit wird in vielen Anwendungen nach industrieller Pulverisierung als Suspension (z.B. Bau-, Papierindustrie) verwendet. Hier ist Pumpen notwendig und es kann zur Abrasion in der Pumpe und/oder Rohren kommen. Aus der industriellen Praxis ist bekannt, dass unterschiedliche Bentonite sehr unterschiedlich abrasiv sind (Rickertsen, 2006).

Im Bereich der Endlagerung könnte die Abrasivität von Bentoniten ebenfalls ein relevantes Eignungskriterium sein. Prinzipiell wird das System Container-Bentonit als unbeweglich angesehen. Quellung des Bentonits und/oder geringfügige Gebirgsbewegung sind allerdings denkbar. In diesem Fall wird die Relativbewegung von Bentonit und Container gering sein. Dennoch ist denkbar, dass stark abrasiver Bentonit bereits durch geringe Auslenkung die Passivschicht an der Grenzfläche Metall-Ton zerstört und somit die Korrosion fördert.

Aus der Papierindustrie, wo Kaoline und natürliche Calciumkarbonatgesteine als Pigmente verwendet werden, ist bekannt, dass z. B. bei natürlichen Calciumkarbonaten mit zunehmender Teilchenfeinheit (Anteil $< 2 \mu\text{m}$) die Siebabrasion abnimmt. Die Kornform spielt ebenfalls eine Rolle. So ist z.B. Kreide (Coccolithen), die aus gerundeten, plattigen Partikeln besteht, weniger abrasiv als gebrochener Kalkstein oder Marmor. Des Weiteren trägt der Anteil an großen, scharfkantigen Quarzteilchen als Begleitkomponente in Kaolin oder Calciumkarbonate zur Erhöhung der Abrasivität bei (Weigl et al., 1977, Rapp & Laufmann, 1995).

Hier wird untersucht, welche Faktoren einen Einfluss auf die Abrasivität von Bentonitsuspensionen haben.

2.2.4 Elektrische Eigenschaften

Tone besitzen eine vergleichsweise gute elektrische Leitfähigkeit, die man sich z.B. für die Bestimmung der Qualität von Tonrohstoffen, zur Exploration von Ton- oder Erdöllagerstätten und zur Überwachung von Deponiebasisabdichtungen zu Nutze macht. Smektite besitzen die bei weitem beste elektrische Leitfähigkeit aller Tonminerale bzw. aller üblicherweise in tonigen Sedimenten vorkommenden Silikate. Dadurch bestimmen sie auch als Nebenbestandteil z.B. in kaolinitischen Tonen die Gesamtleitfähigkeit dieser Rohstoffe (Kaufhold & Penner, 2006). Die elektrische Leitfähigkeit von Gesteinen kann durch das „Archie-Gesetz“ beschrieben werden. Dies gilt jedoch nur für tonfreie Gesteine. Bei tonigen Gesteinen ist noch nicht einwandfrei geklärt, welche Abhängigkeiten für eine quantitative Beschreibung bestehen (Dohrmann & Kaufhold, 1998). Der spezifische elektrische Widerstand (SER) ist wesentlich vom Gehalt an quellfähigen Tonmineralen (Smektite) und der Kationenbelegung abhängig. Hier spielt sowohl die Menge als auch der Typ des austauschbaren Kations eine wesentliche Rolle. Im Fall einer Na-Belegung befinden sich, verglichen mit einer Ca-Belegung, doppelt so viele potentielle Ladungsträger in der Zwischenschicht. Die Leitfähigkeit ist daher deutlich größer. Weiterhin ist bekannt, dass die elektrische Leitfähigkeit von Tonen von der Temperatur und vom Wassergehalt abhängt. Dies wird detailliert von Kaufhold et al. (2003) dargestellt.

Der elektrische Widerstand wird außerdem durch Risse im Gestein erhöht. Die chemische Zusammensetzung des Porenwassers zeigt nur einen geringen Einfluss auf den spezifischen elektrischen Widerstand (Kaufhold & Penner, 2006). In der Studie an Westerwälder Tonen

von Kaufhold & Penner (2006) konnte die besonders gute elektrische Leitfähigkeit von zwei Proben nicht erklärt werden. Es wird vermutet, dass entweder die Schichtladungsdichte (SLD) der in den Proben enthaltenen Smektite oder die Anordnung der Tonminerale (Mikrogefüge) eine Rolle spielen. Es ist anzunehmen, dass die elektrische Leitfähigkeit stark von der Summe der möglichen elektrischen Kurzschlüsse von Partikel zu Partikel abhängt (Kaufhold et al., 2002). Daher wird vermutet, dass die Mikrostruktur einen bisher nicht beachteten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit besitzt. Ein Einfluss der Orientierung der Tonminerale in Tonen auf die elektrische Leitfähigkeit wird auch von Saarenketo (1998) vermutet.

Es ist bis jetzt nicht systematisch geklärt, ob das Mikrogefüge der Tone einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften hat und in welcher Größenordnung dieser Einfluss liegt. Aus diesem Grund wurden die 38 verschiedenen Bentonite mit Ca belegt und bei unterschiedlichen Wassergehalten und konstanter Temperatur im Labor hinsichtlich des elektrischen Widerstandes untersucht.

3 Methodik

3.1. Mineralogie

Zur Bestimmung der qualitativen und quantitativen mineralogischen Zusammensetzung der Proben wurde eine komplexe mineralogische Phasenanalyse durchgeführt. Sie basiert auf der qualitativen Analyse der mineralogischen Zusammensetzung der Proben durch XRD und anschließender Quantifizierung der gemessenen Röntgendiffraktogramme mit der Rietveldmethode (Rietveld, 1967). Es folgt ein Abgleich dieser Ergebnisse unter Annahme geeigneter kristallchemischer Zusammensetzungen der Minerale mit der chemischen Zusammensetzung der jeweiligen Gesamtproben (RFA, TC, TS, Karbonatgehalt nach Scheibler, IR). Hier werden auch spezielle tonmineralogische Parameter einbezogen werden (KAK, austauschbare Kationen, Schichtladungsdichte).

Röntgendiffraktometrie (XRD) und Quantifizierung mittels Rietveldmethode: Die Diffraktogramme wurden entweder mit dem Gerät Phillips PW 3710 (CuK α -Strahlung, Bragg-Brentano-Geometrie, Fixblende, Sekundärmonochromator, Szintillationszähler) oder dem Gerät Seifert 3003 TT (CuK α -Strahlung, Bragg-Brentano-Geometrie, Automatikblende, Sekundärmonochromator, Szintillationszähler) erstellt. An den Gesamtproben wurde der Mineralbestand in Pulverflächpräparaten aus feingemahlenem (< 20 μ m) Material bestimmt. Die Messungen erfolgten in Reflexionsgeometrie. Die Quantifizierung dieser Messungen wurde mit der Software Autoquan® (Taut et al., 1998) durchgeführt. Die in dieser Untersuchung häufig auftretenden fehlgeordneten Schichtsilikate werden mit geeigneten Fehlordnungsmoellen beschrieben (Bergmann & Kleberg, 1998, Ufer et al., 2004).

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA): Die chemische Zusammensetzung der gepulverten Proben wurden mit einem PANalytical Axios und einem PW2400 Spektrometer gemessen. Die Proben wurden mit einem Flussmittel vermischt und zu Tabletten aufgeschmolzen und dann mit einem wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer (WD-XRF) analysiert. Um den Glühverlust zu bestimmen (LOI = *loss on ignition*), wurden 1000 mg Probe für 10 Min. auf 1030 °C erhitzt. Der Rückstand wurde mit 5,0 g Lithiummetaborat und 25 mg Lithiumbromid vermischt und bei 1200 °C für 20 Min. eingeschmolzen. Die Kalibration wird laufend mit Referenzmaterialien überprüft.

Kationenaustauschkapazität (KAK): Die Bestimmung der KAK erfolgt in Anlehnung an Meier & Kahr (1999) mit Kupfer-Triethylentetramin. Die Methode wurde leicht modifiziert. Die Proben wurden mit 50 ml entionisiertem Wasser und 10 ml 0,01 M Kupfer-Triethylentetramin-Lösung versetzt. Anschließend wurden die Proben zwei Stunden im Überkopfschüttler geschüttelt und hinterher zentrifugiert. Die Extinktion der überstehenden Flüssigkeit wurde mit einem VIS-Spektrometer (Wellenlänge 578 nm) gemessen. Die austauschbaren Kationen wurden mittels ICP-OES bestimmt.

Bestimmung der Schichtladungsdichte (SLD): Die Schichtladungsdichte wurde nach dem Verfahren von Lagaly (1994) durch Einlagerung von Alkylammoniumionen bestimmt. Dabei

wird die SLD aus den $d_{(001)}$ -Peaks nach der Einlagerung verschiedener n-Alkylammoniumketten berechnet.

Leco Kohlenstoff und Schwefel: Der Gesamt-Kohlenstoffgehalt (TC), Gesamt-Schwefelgehalt (TS) und der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) wurden mit einem LECO CS-444-Analysator gemessen. Für die gleichzeitige Messung von TC und TS wurden 170 - 180 mg der luftgetrockneten Probe verwendet. Die Proben wurden in Sauerstoffatmosphäre auf 1800 - 2000 °C aufgeheizt und C und S, die als CO₂ und SO₂ ausgestoßen werden, mit einem IR-Detektor detektiert. Der TOC-Gehalt wurde nach Lösung der Karbonate mit HCl (80 °C) bestimmt. Anschließend erfolgte die Messung wie oben beschrieben.

Karbonatbestimmung nach Scheibler: Die Karbonatgehaltbestimmung wurde mit einer rechnergestützten Methode, die auf der Methode nach Scheibler basiert, durchgeführt (Klosa 1994). Dazu wurde das Probenmaterial in 500 ml Druckgefäße eingewogen und anschließend mit 10 ml ca. 10 %-iger Salzsäure versetzt. Die bei der Reaktion der Salzsäure mit den Karbonaten entstehende CO₂-Menge wird über Drucksensoren gemessen. Aus dem gemessenen Enddruck (Maximum der Druck-/Zeit-Funktion) lässt sich der Gesamtkarbonatgehalt der Proben berechnen.

Thermische Analysen: Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit der Thermowaage von Netzsch 409 PC (DSC/TG), die mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (MS) von Pfeiffer Thermostar verbunden ist, durchgeführt. Die Einwaage der zuvor bei 53 % relativer Luftfeuchte equilibrierten Probe betrug in der Regel ca. 100 mg und die Korngröße war < 63 µm. Das Probenmaterial wurde locker und nicht kompaktiert in Pt/Rh-Tiegel eingefüllt. Als Referenzmaterial diente ein leerer Tiegel. Die Messungen wurden in oxidierender Atmosphäre mit einem Gemisch aus 80 ml/min Luft und 20 ml/min N₂ in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 1000 °C mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie): Die Messungen wurden mit einem Nexus FTIR Spektrometer von Thermo Nicolet (Strahlteiler: KBr, Detektor: DTGS TEC) im mittleren Infrarotbereich (400-4000 cm⁻¹) durchgeführt. Zur qualitativen Messung wurden KBr-Tabletten mit einem Verhältnis von ca. 1 mg Probe zu 200 mg KBr hergestellt und in Transmission gemessen.

3.2. Optische Charakterisierung

Die optische Charakterisierung ist die wichtigste Methode zur Beschreibung von Tonsteinen, deren Komponenten und Gefügen und wird daher eingehend beschrieben.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

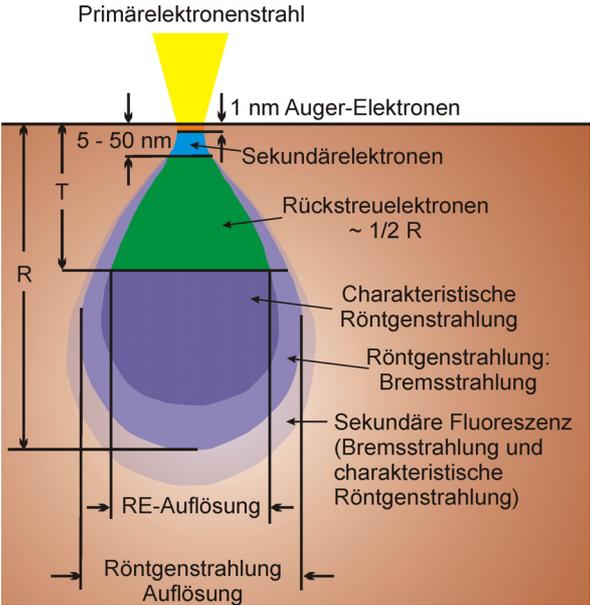
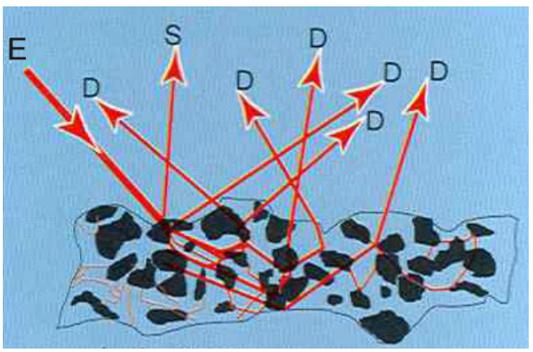
Die rasterelektronenmikroskopischen Analysen erfolgten mit dem Quanta 600 F der Firma FEI mit Feldemissionskathode. Das Gerät ist mit dem EDX-System Genesis 4000 von der Firma EDAX ausgestattet, mit dem sich qualitative und quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Probe - je nach Präparationsart und Messbedingungen - erzielen lassen. Außerdem gibt es die Möglichkeit der Aufnahme von Elementverteilungsbildern (chemisches *Mapping*). Der Betrieb ist bei unterschiedlichen Drücken möglich: Im Hochvakuum (10^{-6} mbar), Niedervakuum (0,1 -1,3 mbar) und ESEM-Modus (bis 10 mbar). Um höhere Drücke als Hochvakuum zu erreichen, wird Wasserdampf in die Kammer geleitet. Vorteil der Messung bereits im Niedervakuumbereich ist, dass die Proben vor der Messung nicht bedampft werden müssen. Ein Bedampfen mit einer leitfähigen Schicht aus Gold oder Kohlenstoff ist nur im Hochvakuum nötig. Im ESEM-Modus können auch feuchte Proben untersucht werden, so dass Gefügeveränderungen aufgrund von Trocknung in der Messkammer bzw. bei der Messungsvorbereitung ausgeschlossen werden können. Nachteilig wirkt sich die Wasserdampf-atmosphäre auf die EDX-Messungen aus, da zum einen der Sauerstoff des Wassers mitgemessen wird und zum anderen der Elektronenstrahl durch Streuung aufgeweitet werden kann. Für quantitative Messungen an geeigneten Präparaten sollte deshalb bei zwei verschiedenen Drücken gemessen werden. Das Messprinzip ist in Tab. 3.1 dargestellt. Eine automatische Messung von BSE-Bildern über einen ganzen Schliff bei einer gewählten Vergrößerung ist unter Verwendung der Software MLA® (Mineral Liberation Analyser) möglich. Die erhaltenen Bilder können anschließend zu einem Mosaik zusammengesetzt und als ein Bild ausgewertet werden.

Infrarotmikroskopie (IR-Mikroskopie)

Die Messungen wurden mit dem IR-Mikroskop Continuum der Firma Thermo durchgeführt, das an die optische Bank Nexus FTIR (Strahlteiler KBr) angeschlossen ist. Mit dem Infrarot-Mikroskop ist es möglich, IR-Spektren („Mineral-Fingerabdrücke“) orts aufgelöst aufzunehmen. Die Messungen können in Transmission oder Reflexion aufgenommen werden. Dazu müssen die Proben unterschiedlich präpariert werden. Für Reflexionsmessungen können Probenstücke mit frischer Bruchfläche, die möglichst eben und glatt sein sollten, präpariert werden. Das Messprinzip für den Reflexionsmodus ist in Tab. 3.1 dargestellt. Für Transmissionsmessungen sollten die Proben möglichst dünn sein, etwa 10 – 20 μm , z.B. Tonfilme oder Dünnschnitte. Es können aber auch gepresste, in für IR-Strahlung transparentem KBr dispergierte Proben untersucht werden. In beiden Einstellungen ist es möglich, einzelne Punkte, *Linescans* (1D) und *Mappings* (2D) aufzunehmen. Die IR-

Spektroskopie eignet sich besonders zur Identifizierung von Sulfaten (Gips), Karbonaten (Calcit, Dolomit), verschiedenen Tonmineralen und Quarz. Opake Minerale wie Pyrit können nicht gemessen werden, da diese nur schwache Intensitäten aufweisen.

Tab. 3.1: Messprinzipien der Rasterelektronenmikroskopie und der IR-Mikroskopie.

REM / EDX	IR-Mikroskop
 <p>Quelle: Schmidt et al. (1994), verändert</p> <p>Größe des angeregten Volumens ist abhängig von der Beschleunigungsspannung und der Ordnungszahl der Elemente in der Probe. Der Informationsbereich der EDX-Analyse hat eine laterale Ausdehnung von ca. 5 µm.</p>	 <p>(Quelle: Thermo Electron)</p> <p>E = einfallender IR-Strahl S = gespiegelte Reflexion D = diffuse Reflexion</p> <p>Eindringtiefe des IR-Strahls ist vom Anteil und der Art der jeweiligen Reflexion abhängig. Dabei spielen folgende Parameter eine wichtige Rolle: Wellenzahl, Brechungsindex des Materials, Einfallswinkel, Korngröße und Oberflächenbeschaffenheit (z.B. polierte Probe: Anteil spiegelnder Reflexion größer). Bei der spiegelnden Reflexion erhält man Informationen aus dem Bereich Oberfläche /Grenzschicht. Bei der diffusen Reflexion ist die Informationstiefe größer.</p>

Bildanalyse

Für die Bildanalyse wurden zunächst BSE-Bilder polierter Anschliffe mit der Software MLA® bei 200-facher Vergrößerung aufgenommen und die erhaltenen Bilder anschließend mit Adobe Photoshop® zu einem Mosaik zusammengesetzt. Helligkeit und Kontrast wurden bei der Aufnahme so gewählt, dass Pyrit am hellsten (weiß) und das Einbettungsmittel am dunkelsten (schwarz) erscheint. Dadurch ist der gesamte Grauwertebereich abgedeckt und eine Extraktion der Karbonate anhand des Grauwertes möglich. Aus den zusammengesetzten Bildern wurden Bereiche ausgeschnitten und mittels Bildanalyse mit dem Programm Image SXM® ausgewertet. Partikel, die den Rand schneiden, wurden nicht mit ausgewertet und die Partikel mussten eine minimale Größe von 4 Pixeln haben.

Die Auflösung der Bilder für die Analyse des Opalinustons beträgt $1 \text{ px} = 5,8 \text{ }\mu\text{m}$. In Abb. 3.1 a ist der zu analysierende Ausschnitt des BSE-Bildes dargestellt. Abb. 3.1 b zeigt die mit der Software Image SXM extrahierten Karbonatpartikel. In Abb. 3.1 b sind für die Bildanalyse erheblich zu viele Objekte vorhanden. Feinstkörnige Karbonate, also die meisten der kleinsten Objekte, erhöhen nicht die Aussagefähigkeit der Bildanalyse. Daher werden die Objekte in einem Folgeschritt herausgefiltert (median filter) und so das Rauschen reduziert. Abb. 3.1 c zeigt den Zustand nach dem Filtern. Abb. 3.1 d zeigt die durchnummerierten und analysierten Partikel.

Beim Callovo-Oxfordium Tonstein konnte nicht mit derselben Auflösung wie beim Opalinuston gearbeitet werden, da die Karbonate viel feinkörniger ausgebildet sind. Die analysierten Bildausschnitte sind nur halb so groß, wie die Bildausschnitte, die zur Analyse des Opalinustons verwendet wurden. Die Auflösung beträgt hier $1 \text{ px} = 1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Zum Vergleich des Effekts der verschiedenen Auflösungen auf die Bildanalyse ist in Abb. 3.2 ein Bildausschnitt des Anschliffs der Probe 22_05 dargestellt. Abb. 3.2 a zeigt das BSE-Bild. In Abb. 3.2 b sind die extrahierten Karbonate des Bildes mit der niedrigeren Auflösung (wie beim Opalinuston) dargestellt und in Abb. 3.2 c mit höherer Auflösung. Es ist zu erkennen, dass ein Großteil der Partikel fehlt und auch größere Karbonatpartikel durch das Filtern zerstückelt werden und nicht als ein Partikel dargestellt werden. Durch die höhere Auflösung wird dies vermieden und so ein realistischeres Bild dargestellt.

Es ist nicht zweckmäßig, umgekehrt vorzugehen. Eine Erhöhung der Auflösung der Bilder des Opalinustons bringt das Problem mit sich, dass durch den kleineren Bildausschnitt (50 %) mehr grobe Körner durch den Bildrand angeschnitten werden. Diese werden dann nicht analysiert. Diese groben Körner sind jedoch wichtige Merkmale des Opalinustons, die erfasst werden müssen. Die Bildanalyse wäre somit für den Opalinuston nicht repräsentativ.

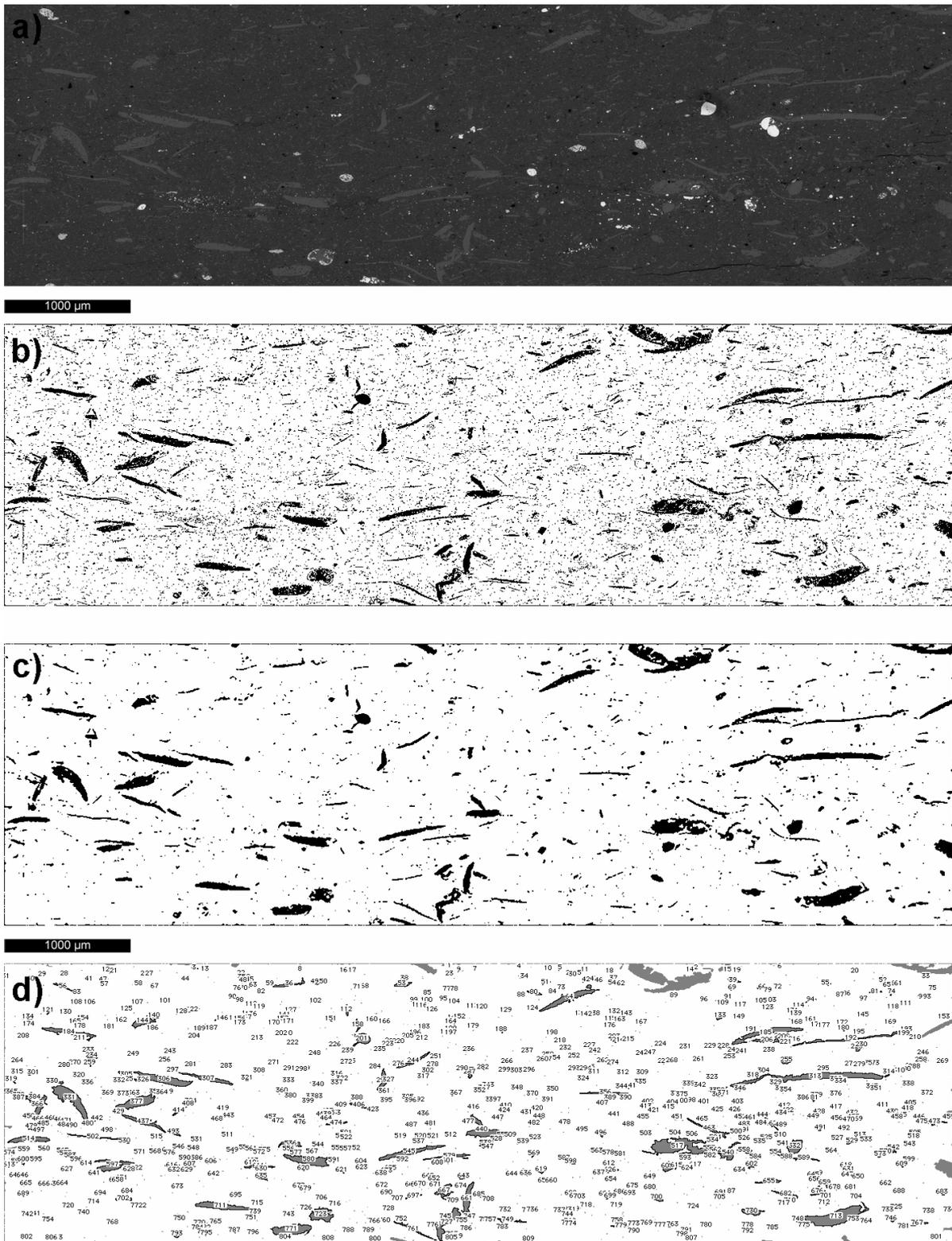


Abb. 3.1: Opalinuston BLT 12/10, Extraktion der Karbonatpartikel. a) BSE-Bild b) Extrahierte Partikel c) Extrahierte Partikel nach Filtern d) Analyisierte Partikel. Randlich angeschnittene Partikel sind nicht erfasst.

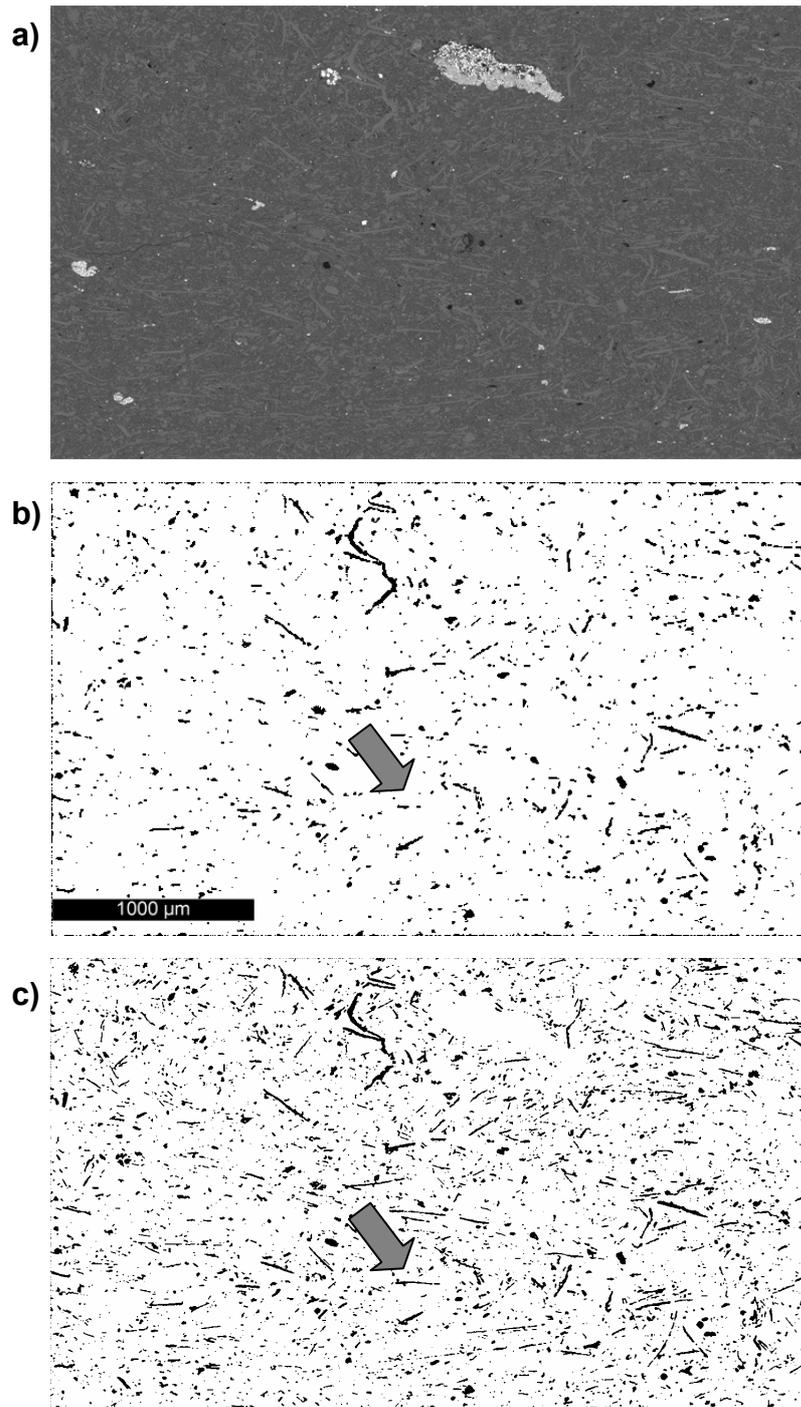


Abb. 3.2: Callovo-Oxfordium Tonstein (22_05) **a)** BSE-Bild **b)** extrahierte Karbonate nach dem Filtern, Bild mit niedriger Auflösung (1 px = 5,8 μm) **c)** extrahierte Karbonate nach dem Filtern, Bild mit hoher Auflösung (1 px = 1,5 μm). Die Pfeile markieren einen Partikel, der durch die zu niedrig gewählte Auflösung zerstückelt wird.

Die extrahierten Partikel werden anschließend automatisch vermessen und folgende Parameter bestimmt: Fläche, längste Achse und kürzeste Achse der projizierten Ellipse, Umfang und Winkel (längste Achse) des Partikels. Daraus folgt die Berechnung der äquivalenten Kreisfläche und die Fläche des äquivalenten Rechtecks mit a = längste Achse, äquivalenter Umfang (Kreis und Rechteck), *Aspect ratio* (längste/kürzeste Achse) und der

Shape factor (Umfang/equ. Umfang). Da es sich bei den gemessenen Partikeln hauptsächlich um Schalenfragmente mit einem gestreckten Habitus handelt, ist die Umrechnung auf eine Kreisfläche bzw. Kugel nicht sinnvoll. Daher wurden hier die Werte auf Rechtecke bezogen. Für die Korngrößenverteilung wurde die längste Achse als Größenparameter verwendet.

3.3. Bestimmung petrophysikalischer Parameter

Mechanische Eigenschaften

Die Durchführung der uni- und triaxialen Kompressionsversuche ist in Schnier (2004) und Schnier & Stührenberg (2006) beschrieben. Die Messungen wurden an zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von 92 bis 101 mm und einer Länge von 190 bis 250 mm durchgeführt. Es wurden Proben mit der Hauptbelastungsrichtung parallel (p-Proben), senkrecht (s-Proben) und in einem Winkel von 45 ° (z-Proben) zur Schichtung getestet. Die Tests wurden bei Raumtemperatur, 80 °C und 120 °C durchgeführt. In dieser Arbeit werden nur s-Proben betrachtet, da hier ein unterschiedliches mechanisches Verhalten festgestellt werden konnte.

Die Proben des Callovo-Oxfordium Tonsteins wurden in einer Echt-Triaxialpresse untersucht. Die Versuchsdurchführung ist in Naumann & Plischke (2005) beschrieben. Die Versuche wurden an Würfelproben mit einer Kantenlänge von 53 mm durchgeführt. Es wurden p- und s-Proben gemessen.

Dichte, Porosität, spezifische Oberfläche und Porenradienverteilung

Theoretische Dichte:

Zur Berechnung der theoretischen Dichte der Bentonite wurde die quantitative mineralogische Zusammensetzung genutzt, die mit XRD-Rietveld-Berechnungen ermittelt wurde. Die Dichten der einzelnen Minerale werden entsprechend ihrer Anteile in der Probe aufsummiert und man erhält die Gesamtdichte der Probe. Die Dichtewerte der einzelnen Minerale sind in Tab. 3.2 aufgeführt. Naturgemäß kann die Dichte durch Substitutionen schwanken.

Die Dichten der Minerale der Smektitgruppe sind sehr variabel, da sie vor allem von der kristallchemischen Zusammensetzung, vom Tonmineral-Elektrolyt-Zustand und den austauschbaren Kationen abhängig sind. Aufgrund der typischen isomorphen Substitution können nur charakteristische Wertebereiche der einzelnen Minerale angegeben werden (Grim, 1968). Der Einfluss der relativen Luftfeuchte wurde von DeWit & Arends (1950) untersucht. Sie zeigen, dass die Dichte erwartungsgemäß mit zunehmendem Wassergehalt abnimmt.

Tab. 3.2: Mineraldichten (Rösler, 1991), * webmineral.com.

Mineral	Dichte [g/cm ³]		Mineral	Dichte [g/cm ³]	
	Bereich	Mittelwert		Bereich	Mittelwert
Albit		2,62	Hämatit	5,20 - 5,30	5,25
Analcim	2,20 - 2,30	2,25	Heulandit	2,18 - 2,22	2,20
Anatas		3,90	Illit	2,60 - 2,90	2,75*
Anorthit		2,76	Ilmenit	4,50 - 5,00	4,75
Apatit		3,20	Kaolinit	2,58 - 2,60	2,59
Baryt		4,48	Muskovit	2,76 - 3,10	2,93
Calcit		2,72	Orthoklas	2,54 - 2,57	2,56
Chlorit	2,61 - 2,78	2,70	Plagioklas int.		2,68
Clinoptilolit	2,10 - 2,20	2,15*	Pyrit	5,00 - 5,20	5,10
Cristobalit		2,32	Quarz		2,65
Dolomit		2,85	Rutil		4,20
Gips		2,30	Sanidin		2,52
Goethit	3,30 - 4,30	3,80*	Siderit		3,96

Konkrete Dichtewerte für die hier anstehenden Berechnungen können daher nicht aus Tabellenwerken entnommen werden. Quellfähige Wechsellagerungsminerale bestehen aus meist stark variierenden Mengenanteilen smektitischer Schichten und nicht quellfähigen Komponenten z.B. Illit/Montmorillonit. Die Variabilität solcher Minerale ist daher noch größer.

Aus vorgenannten Gründen wurde die Dichte der Smektite für jede Probe einzeln berechnet. Dafür wurden folgende Annahmen gemacht: Die Masse pro Formeleinheit des TOT-Paketes von Smektit beträgt 365 g/mol, daraus ergibt sich eine Masse pro Elementarzelle von 730 g/mol. Das Volumen der Elementarzelle wird aus den Achsen (a-Achse: 5,20 Å, b-Achse: 9,02 Å) und dem $d_{(001)}$ -Wert berechnet (Abb. 3.3).

Der $d_{(001)}$ -Wert ist variabel und hängt mit der Hydratation der Kationen in der Zwischenschicht zusammen. Ein Na-belegter Wyoming-Montmorillonit hat beispielsweise bei einer relativen Luftfeuchte von 32 % (Standardbedingungen) einen $d_{(001)}$ -Wert von 12,5 Å und ein Ca-belegter von 15,2 Å (MacEwan & Wilson, 1980). Da 105 °C-getrocknete Proben untersucht wurden, wurden niedrigere $d_{(001)}$ -Werte zwischen 11,5 Å und 13 Å je nach Kationenbelegung gewählt. Diese Werte sind Erfahrungswerte, die bei Laborbedingungen gemessen werden. Es ist denkbar, dass sie durch Rehydratation während des Proben transports vom Exsikkator zur XRD-Messkammer oder während der Messung beeinflusst wurden. Anhand der Anteile der austauschbaren Kationen wurde ein theoretischer $d_{(001)}$ -Wert entsprechend der Verhältnisse Ca/Mg/Na berechnet (z.B. $d_{(001)} = [(\% \text{ Na}) \cdot 11,5 + (\% \text{ Ca}) \cdot 13 + (\% \text{ Mg}) \cdot 13] / 100$). Zur Kontrolle wurden die $d_{(001)}$ -Werte an neun Proben überprüft, die bei 105 °C getrocknet und unter N₂-Atmosphäre gemessen wurden.

Zur Berechnung der Masse der Zwischenschicht (ZWS) wurden die Kationenbelegung und die Schichtladungsdichte (SLD) der einzelnen Proben berücksichtigt. Dabei wurde eine Besetzung der Zwischenschicht mit einem Wassermolekül pro Kation angenommen. Aus den Massen des TOT-Paketes und der Zwischenschicht und dem Volumen (V) ergibt sich dann die Dichte (Abb. 3.3).

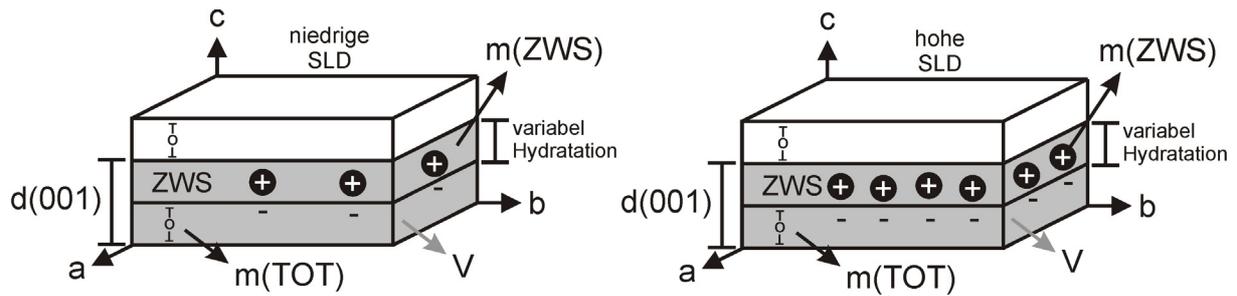


Abb. 3.3: Parameter zur Berechnung der Dichte von Smektit. Der graue Bereich kennzeichnet das Volumen (V).

Reindichte:

Die Messungen der Reindichte wurden mit dem Gaspyknometer AccuPyc 1330 der Firma Micromeritics durchgeführt. Die Proben wurden mit der Hammermühle $< 250 \mu\text{m}$ gemahlen und bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Messung wurde in einer Probenkammer mit 10 cm^3 durchgeführt. Das Volumen einer Probe wird durch Druckänderung des Gases (He) beim Expandieren vom Probenraum in den Expansionsraum bestimmt. Dabei kommt das Gas in alle Porenräume, nur nicht in die Zwischenschicht. Abb. 3.4 zeigt eine Prinzipskizze des Messverfahrens. Bei bekannter Einwaage ergibt sich aus dem Volumen und der Masse die Dichte der Probe. Jede Probe wird in einem Messzyklus fünfmal gemessen und als Ergebnis werden der Mittelwert und die Standardabweichung ausgegeben. Nach jeder Messung wird automatisch die Temperatur gemessen. Die Ergebnisse der Reindichtemessungen sind in Tab. 5.8 aufgeführt.

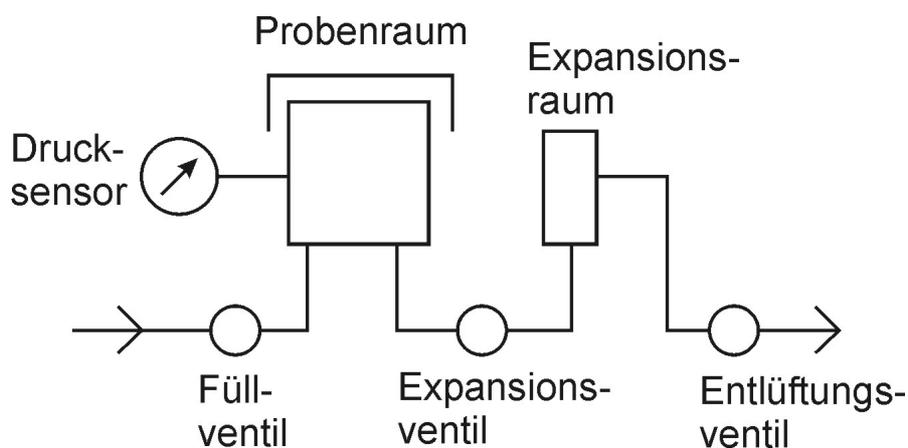


Abb. 3.4: Messprinzip der Reindichtebestimmung mittels Gaspyknometer.

Rohdichte und Porosität:

Die Bestimmung der Rohdichte und der Porosität erfolgte mit dem Gerät GeoPyc 1360 der Firma Micromeritics. Die Rohdichte wird dabei nach dem Prinzip der Volumenverdrängung bestimmt. Die Messung erfolgt in dem quasiflüssigen Medium DryFlo®. Dabei handelt es sich um ein Pulver, das in eine zylindrische Probenkammer gefüllt wird. Die Korngrößenverteilung des Pulvers entspricht einer Fuller-Verteilung, d.h. die Korngrößen sind so gewählt, dass die feineren Körner genau in die Zwickel der größeren Körner passen und die nächst kleineren wieder in die nächst kleineren Zwickel und so eine dichte Kugelpackung erreicht wird. Die unterste Korngröße beträgt ca. 50 µm. In der Kammer wird das Material verdichtet und die Kolbenstellung gemessen. Anschließend wird die bei 105 °C getrocknete Probe zugegeben, deren Masse bekannt ist. Durch oszillierende Bewegungen des Zylinders erfolgt eine sorgfältige Einbettung in das dicht gepackte Medium. Aus der Differenz der Kolbenstellung lassen sich das verdrängte Volumen und damit die Rohdichte ρ_r berechnen. Aus den zuvor mittels Gaspyknometer bestimmten Reindichten ρ_s wird die Porosität Ω nach folgender Formel berechnet: $\Omega = (\rho_s - \rho_r)100 / \rho_s$.

Es ist darauf zu achten, dass das Verhältnis von Probe zu einhüllendem Medium etwa 2:1 ist und dass die Probe nicht die Außenwand des Zylinders berührt. Die Probe muss komplett mit DryFlo umgeben sein. Durch eine unregelmäßige Geometrie der Probe kann es einerseits zu einer Erniedrigung der Rohdichte und dadurch zu einer Erhöhung der Porosität kommen, die durch eine lockerere Packung des quasiflüssigen Mediums hervorgerufen wird. Da durch die Verdichtung des Mediums ein Druck aufgebaut wird, kann es andererseits zur Kompaktion der Probe kommen, wodurch die Porosität erniedrigt wird. Durch die Trocknung der Proben bei 105 °C können sich Trockenrisse in der Probe bilden, die zur Erhöhung der Porosität, besonders bei großen Probenstücken, beitragen. Diese Effekte sollten systematisch erfasst werden.

An sechs Proben wurden daher Doppelbestimmungen an drei verschiedenen Korngrößen vorgenommen (> 4 mm, 2 - 4 mm, 1 - 2 mm) (Abb. 3.5). Diese drei Korngrößenfraktionen wurden ausgewählt, um zu testen, welche Korngröße am besten für die Messung geeignet ist. Um Artefakte zu vermeiden, dürfen die Körner, wie oben beschrieben, nicht zu groß sein und auch nicht zu klein, da sie sonst nicht komplett von Dryflo eingehüllt werden und Porenräume entstehen. Für die Messung der restlichen Bentonite wurde die Fraktion 2 - 4 mm genommen und jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Diese Fraktion wurde gewählt, da bei den groben Stücken (> 4 mm) deutlich Risse sichtbar waren, die zu einer scheinbaren Erhöhung der Porosität führen. Die Fraktion 1 - 2 mm wurde nicht genommen, da auch hier teilweise, abhängig von der Probe, sehr hohe Porositäten gemessen wurden, die auf eine unvollständige Ummantelung der Proben zurückgeführt werden können. Die Messergebnisse der Fraktion 2 - 4 mm liegen im mittleren Bereich und die Standardabweichung dieser Fraktion ist am geringsten.

Aus den Messergebnissen wurden Mittelwerte und Standardabweichungen bestimmt. Die Standardabweichung für die Rohdichte aller Proben beträgt 0,08 g/cm³ und die der Porosität 3,08 %.

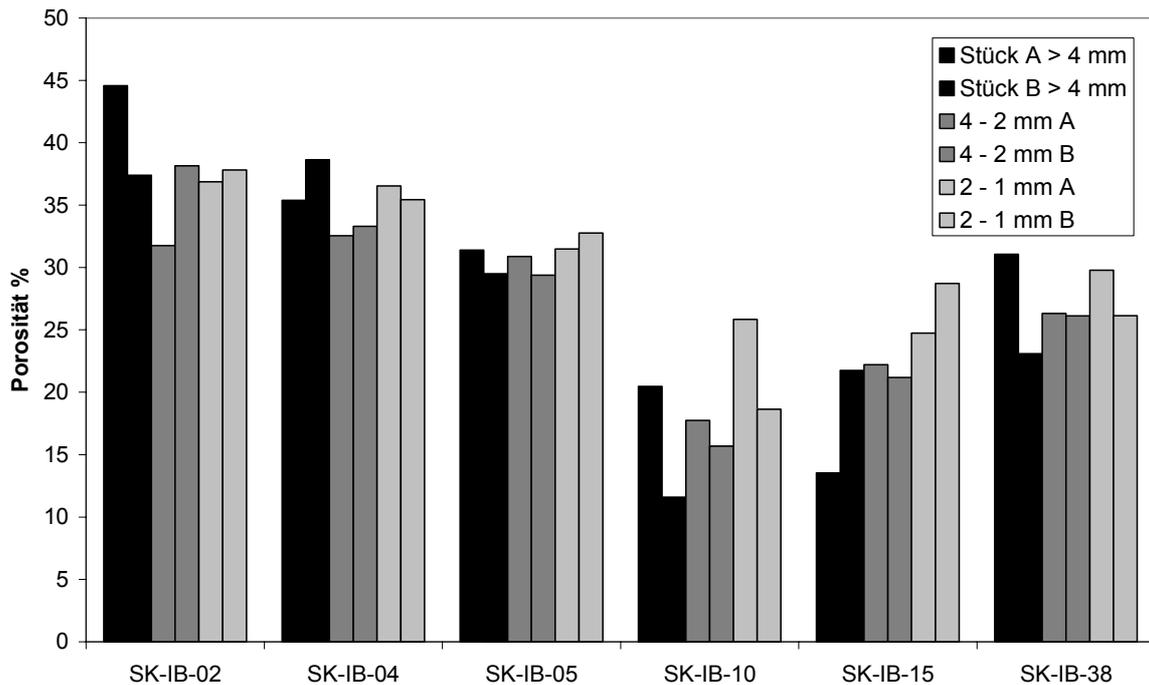


Abb. 3.5: Messung der Porosität an drei verschiedenen Fraktionen.

Abb. 3.6 zeigt die unterschiedlichen Volumina die zur Berechnung der Porosität aus den Messungen der Rohdichte mit DryFlo und der Reindichte mit Helium verwendet werden.

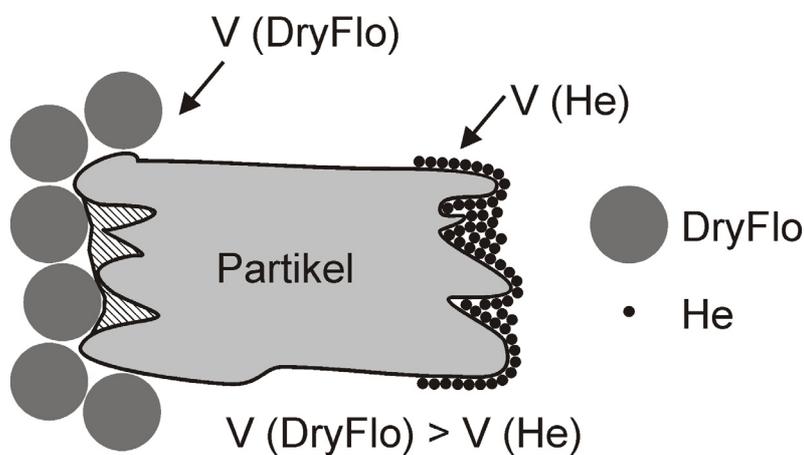


Abb. 3.6: Vergleich der gemessenen Volumina bei der Dichtebestimmung mit Helium und DryFlo. Die Differenz $V(\text{DryFlo}) - V(\text{He})$ entspricht dem schraffierten Bereich.

Spezifische Oberfläche (BET) und Porenradienverteilung:

Die spezifische Oberfläche (BET) und Porenradienverteilung wurde durch N_2 -Adsorption mit dem Gerät Gemini III 2375 von Micromeritics gemessen. Es wurden 25-Punkt Isothermen aufgenommen. Die Proben wurden bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und vor der Messung für 12

Stunden Vakuumbedingungen ausgesetzt, um die Oberflächen von adsorbierten Molekülen zu befreien (v.a. Wasser). Zur Messung wurden etwa 100 mg Probenmaterial verwendet.

Abrasivitätsmessung

Die Abrasivität der Bentonitsuspensionen wurde mit einer Einlehner AT 1000 Apparatur gemessen (Abb. 3.7). Dazu wurde eine Suspension aus 10 g Bentonit (bei 105 °C getrocknet) und 1000 g entionisiertem Wasser hergestellt. Die Suspension wurde 10 Minuten mit einem Rührer bei 3000 rpm dispergiert und nach einer Ruhezeit von einer Stunde gemessen. Die Abrasion wird über den Gewichtsverlust (mg) eines Bronzesiebes bestimmt. Das genaue Gewicht des sauberen Siebes wird vor der Messung ermittelt. Das Sieb wird in die Apparatur eingebaut und die Suspension eingefüllt. Mit einem Drehkopf wird die Suspension zwei Stunden gerührt und anschließend das Sieb gesäubert und gewogen.

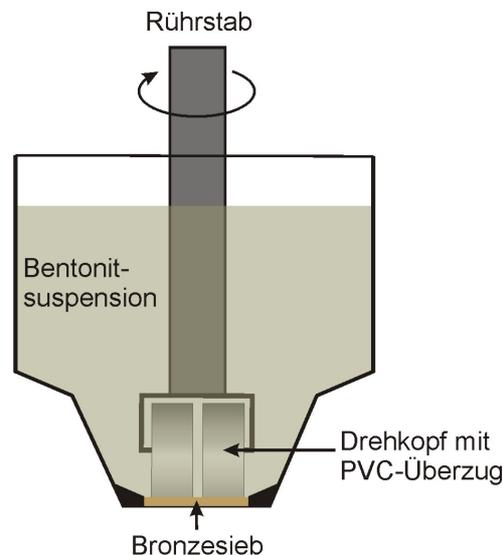


Abb. 3.7: Prinzipskizze Abrasionstester Einlehner AT 1000.

Zur Produktion von Suspensionen werden Pulver verwendet. Unabhängig von der Art der Pulverisierung (Mahlung) sind Pulver zur elektronenoptischen Bewertung der Mikrostruktur nicht geeignet, da zu viele Aggregate vorliegen und die Formen der einzelnen Bestandteile für eine exakte Zuordnung schlecht zu erkennen sind. Daher wurden die Pulver dispergiert und nur eingetrocknete Suspensions-Proben zur Bewertung herangezogen. Dafür wurde eine Suspension aus 1 g Pulver mit ca. 20 ml Wasser hergestellt. Die Suspension wurde über Nacht im Überkopfschüttler geschüttelt und anschließend bei 60 °C im Ofen eingetrocknet. Das erhaltene getrocknete Material wurde gebrochen und die frischen Bruchflächen im REM untersucht.

Elektrische Leitfähigkeit

Für die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Tonen wurde eine eigens entwickelte Laboranordnung verwendet (Kaufhold, unpubliziert). Diese Laboranordnung basiert auf dem Wennerverfahren (vier Elektroden in einer Reihe und gleichem Abstand). Die Elektroden befinden sich am Boden einer „Mikrokunststoffwanne“, die ein Volumen von 5 ml besitzt (Abb. 3.8). Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit dem „4-Punkt-light“ (entwickelt und vertrieben von: Dipl. Geol. E. Lippmann, LGM company, D-94571 Schaufling) gemessen. Die Werte, die mit dieser Anordnung gemessen werden, können sowohl in die elektrische Leitfähigkeit als auch in die spezifische elektrische Leitfähigkeit umgerechnet werden. Hierfür erfolgte eine Kalibration gegen Lösungen mit bekannter elektrischer Leitfähigkeit und eine separate Kalibration gegen Tone, die in der Grube mittels einer miniaturisierten Wenner-Anordnung gemessen wurden (Kaufhold et al., 2003).

Die Ca-belegten Proben wurden als Suspension bzw. Paste (abhängig von der Probe) im Verhältnis Probe zu Wasser von 1:2 angerührt. Anschließend wurde das Material in die Wanne eingefüllt und glatt gestrichen. Es wurde darauf geachtet, dass beim Befüllen keine Luftblasen entstehen und die Probe homogen ist. Direkt im Anschluss an die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde der Wassergehalt (Trocknung bei 105 °C) bestimmt. Um unterschiedliche Wassergehalte zu erreichen, wurden die Suspensionen schrittweise luftgetrocknet und anschließend wieder die Leitfähigkeit gemessen.

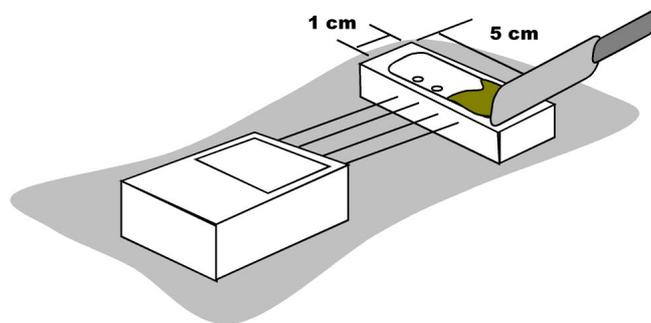


Abb. 3.8: Befüllen der 4-Punkt Wenner Laborapparatur.

Wasseradsorption

Zur Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens der Bentonite wurden 500 mg Probenmaterial in Aluminiumschalen (Durchmesser 4 cm) eingewogen. Die Proben wurden unterschiedlichen relativen Luftfeuchten (30, 40, 50, 60, 70, 80 und 90 %) bei 30 °C in einem Klimaofen (Binder APT.Line KBF) ausgesetzt und die Wasseradsorption gravimetrisch bestimmt. Der Klimaofen hat eine Genauigkeit von ± 3 % r.L. und ± 1 °C. Die Equilibrierungszeit für jede relative Luftfeuchte betrug eine Woche. Schließlich wurden die Proben bei 105 °C getrocknet, um die Trockenmasse zu bestimmen.

4 Proben

4.1. Opalinuston

Die nach der häufig im Gestein auftretenden Ammonitenart *Leioceras opalinum* benannten dunkelgrauen bis schwarzen Tonsteine streichen in Süddeutschland am Rande der schwäbischen und fränkischen Alb sowie in der Nordschweiz weitflächig aus (Einsele, 1983). Wegen seiner geringen Verwitterungsresistenz bildet der Opalinuston im süddeutschen Schichtstufenland jedoch zumeist Verebnungsflächen und ist daher häufig von Vegetation bedeckt. Neben den seltenen Oberflächenaufschlüssen in Bachanschnitten und Tongruben spielen deshalb in der Erkundung des Opalinustons untertägige Aufschlüsse (Bohrungen und Tunnel) eine besondere Rolle. Der schwäbische Opalinuston wurde im Rahmen einer hydrogeologischen Bohrkampagne auf deponierelevante Eigenschaften untersucht (Hekel, 1994).

Wegen seiner Rolle als potentielles Wirtsgestein für wärmeentwickelnden radioaktiven Abfall wurde der Opalinuston in der Nordschweiz in den letzten Jahrzehnten besonders detailliert untersucht. Besonderes Augenmerk galt dabei dem engeren Zielgebiet des geplanten Endlagers (in der Schweiz Tiefenlager genannt; Nagra, 2002) im Zürcher Weinland. Dieses südlich von Schaffhausen gelegene Gebiet gehört zur Ostschweizer Molasse (Nagra, 2002). Der im nordwestlich anschließenden Tafeljura ausstreichende Opalinuston wird im Zürcher Weinland von 400 bis 900 m mächtigen Ablagerungen des mittleren und oberen Jura sowie der tertiären Molasse überdeckt. Die Mächtigkeit des Opalinuston nimmt vom NW zum SE von ca. 120 m auf ca. 100 m ab. Der tektonische Aufbau dieser Region ist sehr einfach. Potentielle Wegsamkeiten entlang der wenigen, überwiegend seismisch nachgewiesenen größeren Störungen, werden durch die schwache, aber kontinuierlich wirkende Kompression im Vorland der Alpen und die damit einhergehende horizontale Normalspannung geschlossen gehalten (Nagra, 2002).

Neben diesen Untersuchungen in den besonders schwach deformierten Opalinuston-Vorkommen gibt es eine Reihe moderner geologischer Aufnahmen des Opalinustons im stärker deformierten Schweizer Faltenjura (Bossart & Wermeille, 2003a, b, Freivogel & Huggenberger, 2003). Von besonderem Interesse sind hier die Untersuchungen in und um das Felslabor Mont Terri (Abb. 4.1) im gleichnamigen Autobahntunnel bei St. Ursanne (Thury, 1997, Thury & Bossart, 1999, Heitzmann & Bossart, 2001).

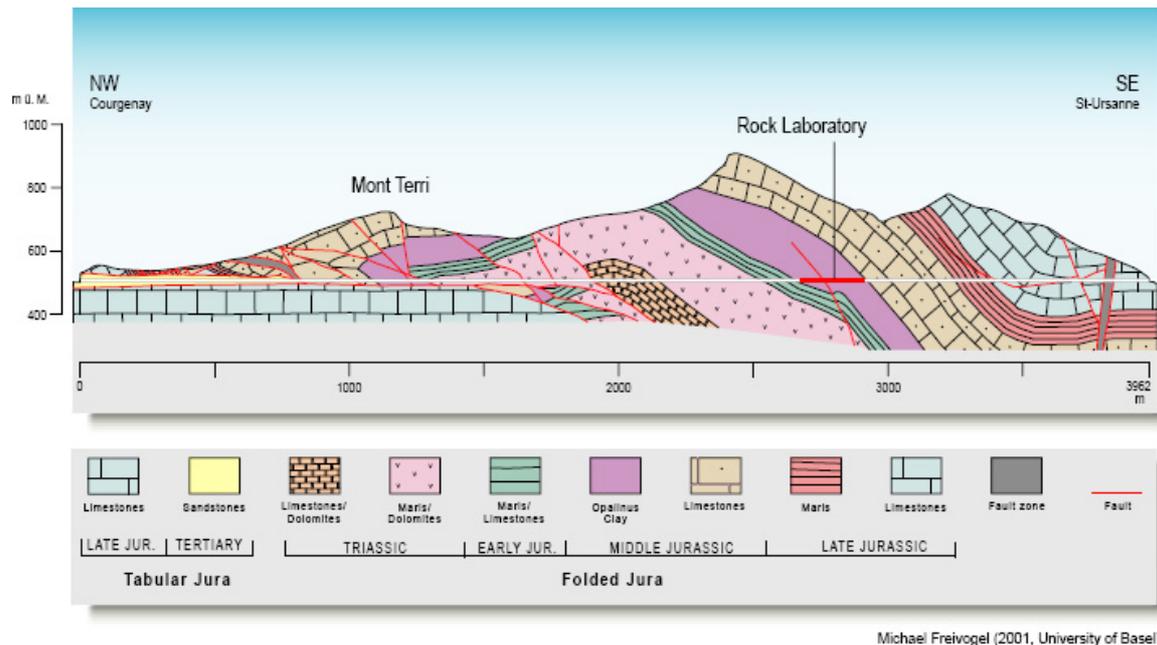


Abb. 4.1: Geologisches Profil Mont Terri.

Mineralogie

Der qualitative Mineralbestand des Opalinustons ist ab dem dm-Maßstab sehr einheitlich. Folgende Minerale treten auf: Calcit, Dolomit/Ankerit, Siderit, Quarz, Albit, Kalifeldspat, Pyrit, Illit, Illit/Smektit-Wechselagerungsminerale, Chlorit, Kaolinit, Rutil, Goethit und Gips. Daneben enthält der Opalinuston im Durchschnitt 1 Gew.-% organischen Kohlenstoff. Die mineralogische Zusammensetzung wurde detailliert untersucht, z.B. von Nagra (2002) und Kaufhold et al. (2004).

Im regionalen Vergleich ist der untere Teil des Opalinustons sehr tonmineralreich und wird von etwas sand- und kalkreicheren Untereinheiten überlagert. Der Opalinuston in Mont Terri und Benken ist mineralogisch sehr ähnlich, wobei der Tongehalt in Mont Terri jedoch höher ist. Zudem kommt in Mont Terri eine sandig-kalkige Fazies (Untereinheit 4) vor, die in den jurassischen Gesteinen unter dem im Molassebecken nicht ausgebildet ist.

Offene oder mineralisierte Klüfte sind selten und volumetrisch unbedeutend. Die vorhandenen Störungen sind im Allgemeinen mit Abrieb aus dem mineralogisch nahezu identischen Nebengestein gefüllt. Hydrothermale Alterationen der Minerale sind weder meso- noch mikroskopisch im Bereich von Störungen feststellbar. Als Kluffüllungen treten Calcit, Quarz, Spuren von Gips, Baryt und Coelestin auf.

Etwa 70-80 % der Poren besitzen eine Größe < 25 nm. Der Anteil an Makroporen liegt bei etwa 10 % (Hg-Druckporosimetrie). Aufgrund methodischer Unsicherheiten handelt es sich dabei jedoch nur um eine grobe Abschätzung. Wegen des höheren Tongehalts in Mont Terri ist die Porosität größer als in Benken, die Porengrößenverteilung ist jedoch sehr ähnlich. Die

Porosität ist in spröde deformierten Zentralbereichen von Störungen höher als in undeformierten Bereichen (Nagra 2002).

Ein grundsätzliches Problem in der Planung und Bewertung der geologischen Barriere ist die Inhomogenität natürlicher Tongesteine in Maßstäben, die von den hier behandelten Mikrogefügen über die Handstück-Größe bis hin zu seismischen Profilen im Kilometer-Maßstab reichen (Potter et al., 1980, Aplin et al., 1999, Nagra 2002). Daher ist es für diese Zwecke besonders wichtig, das Gefüge und andere Eigenschaften des Opalinustons in unterschiedlichen Maßstäben zu betrachten.

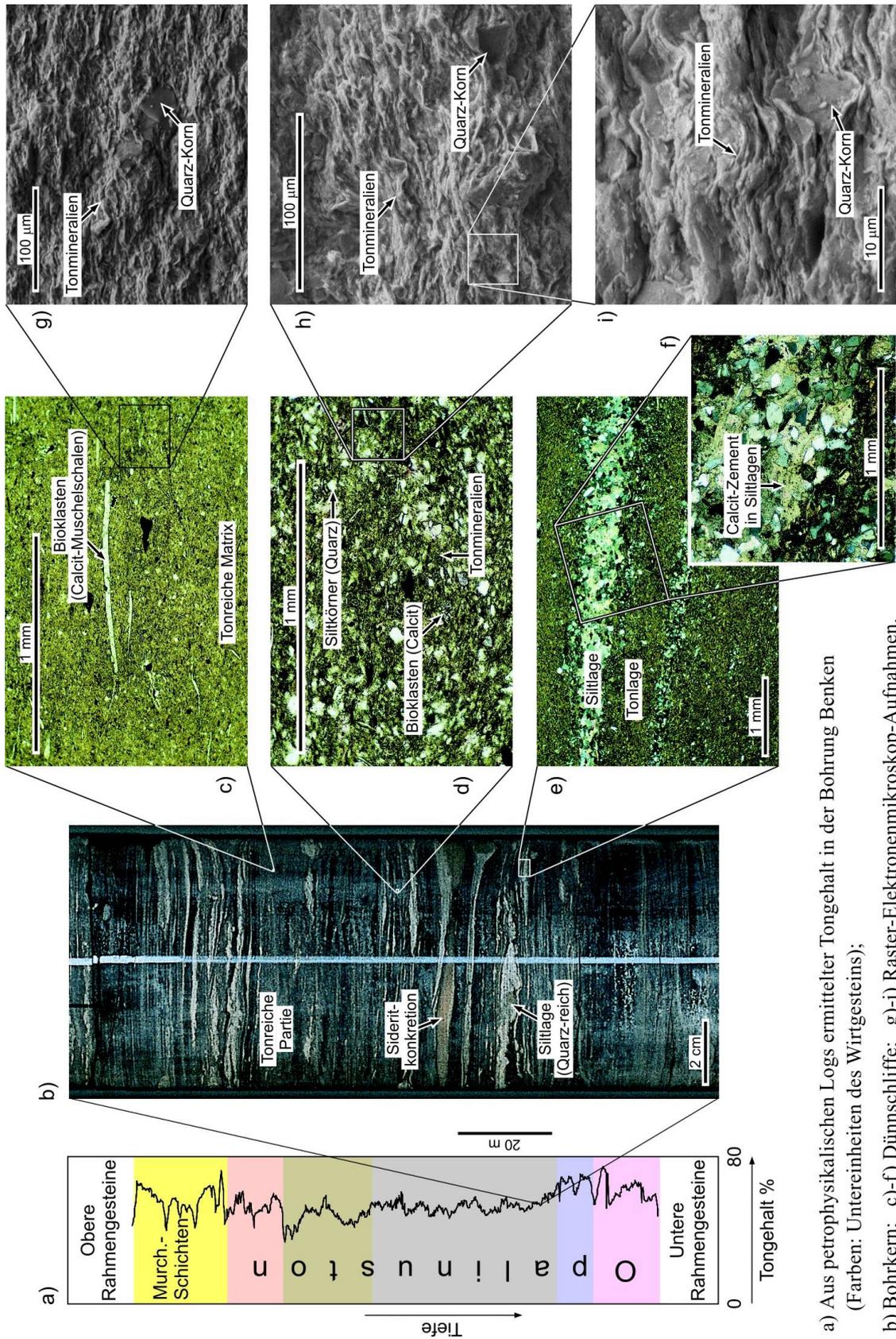
Der Opalinuston ist im Untersuchungsgebiet Zürcher Weinland, das zum Untergrund der Molasse gehört, im Dekameter- bis Zehner Kilometer-Bereich sehr homogen ausgebildet und besitzt nur eine sehr geringe Variabilität in der Fazies und Lithologie. Er lässt sich in der Bohrung Benken in fünf Untereinheiten gliedern, die vor allem anhand des Anteils von Silt- und Feinsandlagen sowie Siderit-Konkretionen unterschieden werden:

1. Tonsteine (14 m)
2. Tonsteine mit Sideritkonkretionen (8 m)
3. Tonsteine mit wenigen Sandsteinlagen, z.T. Sideritkonkretionen (40 m)
4. hellere Tonsteine mit zahlreichen Sandsteinlagen (19 m)
5. Tonsteine mit Sandsteinlagen und Sideritkonkretionen (12,5 m)

Überlagert wird der Opalinuston von den faziell sehr variablen Murchinsonae-Schichten. Im Tafeljura und im Untersuchungsgebiet Zürcher Weinland sind die Murchinsonae-Schichten als Tonsteine mit Sandsteinlagen und Sideritkonkretionen ausgebildet und lassen sich nur biostratigraphisch vom Opalinuston unterscheiden. Die Murchinsonae-Schichten in dieser Fazies werden daher in diesem räumlich begrenzten Bereich mit zum Wirtsgestein für ein Tiefenlager gerechnet.

Tektonische Scherbrüche (meist flache Überschiebungen) stellen in diesem Maßstab (10^1 bis 10^4 m) die wichtigsten Heterogenitäten dar. Seltener kommen auch mittlere bis steile Aufschiebungen vor. Meist ist keine Mineralisierung oder Gestein/Wasser-Wechselwirkung zu erkennen (Nagra 2002).

Im Meter- bis Dekameterbereich liegt die größte Variabilität in den relativen Verhältnissen von Ton, Karbonat und Quarz. Klüfte sind selten und treten meist in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche auf. Die oberflächennahe Kluftbildung und die Entstehung horizontaler Gleitflächen lässt sich mit der Entspannung überkonsolidierter Gesteinspakete erklären (Einsele, 1983).



a) Aus petrophysikalischen Logs ermittelter Tongehalt in der Bohrung Benken (Farben: Untereinheiten des Wirtgesteins);
 b) Bohrkern; c)-f) Dünnschliffe; g)-i) Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen.

Abb. 4.2: Betrachtung des Opalinustons auf verschiedenen Maßstäben (Nagra 2002).

Der Millimeter- bis Dezimeterbereich ist durch eine Feinschichtung charakterisiert, die durch die Einregelung der Tonminerale hervorgerufen wird. Diese Feinschichtung hat hydrogeologische, transportbezogene und felsmechanische Anisotropien zur Folge. Es treten stoffliche Heterogenitäten im cm-Bereich (vertikal) bzw. dm-Bereich (parallel) auf. Dazu gehören silt- und sandreiche Lagen (Sturmablagerungen) sowie frühdiagenetische Neubildung von Siderit-Konkretionen entlang der Schichtung. Diese Heterogenitäten haben meist eine beschränkte Ausdehnung und sind häufig in Form von Linsen ausgebildet. Weitere Sedimentstrukturen sind Hartgründe und Bioturbation (Nagra 2002).

Der Mikrometer bis Millimeterbereich entspricht der Korngröße der Minerale des Opalinustons. Die Größe der Tonminerale liegt zwischen 0,1 μm und 10 μm , während die übrigen Silikate und Karbonate Größen von 10 μm bis 1 mm besitzen. In den tonreichen Partien sind keine diagenetischen Zemente vorhanden. Der Anteil der teilweise zementierten Bereiche beträgt 2 bis 10 Vol.-% (Nagra 2002).

Im Bereich von 1 bis 100 nm treten Tonminerale und Porenwasser auf, die stark miteinander wechselwirken. Hier sind laut Nagra (2002) die Ursachen für Quellung, Selbstabdichtung, Bruch- und Kriechverhalten des Gesteins angesiedelt.

Einen Überblick über die verschiedenen Homogenbereiche zeigt Abb. 4.2 (Nagra 2002).

4.1.1 Probenauswahl

Für die Untersuchungen des Gefüges wurden Proben aus den Bohrungen BHE-B2 (Heater-Projekt) und BLT-12 (Laboratory Temperature Testing (LT) Experiment) aus dem Felslabor Mont Terri, Schweiz ausgewählt. Die Proben sind in Tab. 4.1 aufgeführt.

Tab. 4.1: Probenübersicht Opalinuston.

Bohrung BHE-B2	Bohrung BLT 12
BHE B2/8	BLT 12/10
BHE B2/21	BLT 12/11
BHE B2/26	BLT 12/13
BHE B2/29	BLT 12/07
	BLT 12/08
	BLT 12/14
	BLT 12/15

Für die Untersuchungen mit dem REM und für das EDX-*Mapping* der BHE-Proben wurden frische Bruchstücke mit dem Bruch senkrecht zur Schichtung hergestellt.



Abb. 4.3: Bohrkern nach mechanischem Test. Die Markierung zeigt am Beispiel der Probe BLT 12/10 eine Stelle zur Probeentnahme für die mineralogischen und optischen Untersuchungen.

Die Proben für die Gefügeuntersuchungen aus der Bohrung BLT 12 wurden nach den mechanischen Tests senkrecht zur Schichtung aus dem Bruchbereich entnommen (Abb. 4.3). Aus dem Probenmaterial wurden polierte Anschliffe in einem Trockenpolierverfahren hergestellt, um Artefakte durch Trocknung und erneute Befeuchtung zu vermeiden. Die Proben für die mineralogischen Untersuchungen stammen ebenfalls aus diesem Bereich.

4.2. Callovo-Oxfordium Tonstein

Die hier untersuchten Proben des Callovo-Oxfordium Tonsteins stammen aus dem Meuse/Haute-Marne Untertagelabor im Osten Frankreichs in der Nähe des Ortes Bure, etwa 50 km westlich von Nancy. Geologisch gehört diese Formation zum Pariser Becken, in dem hauptsächlich Kalksteine, Mergel und tonige Gesteine abgelagert wurden. Dieses subzirkulare intratektonische Becken ist im Nordwesten durch die Ardennen, im Osten durch die Vogesen, im Südosten durch den Morvan und im Süden durch das Massiv Central begrenzt. Der östliche Teil des Pariser Beckens ist durch eine Schichtstufenlandschaft gekennzeichnet, die in eine subhorizontal nach Westen einfallende Monoklinalstruktur bildet.

Im Bereich des Untertagelabors besitzt der Callovo-Oxfordium Tonstein eine Mächtigkeit von bis zu 130 m und tritt in einer Teufe zwischen 400 und 500 m auf (Abb. 4.4).

Der Callovo-Oxfordium Tonstein (C2) wird in vier lithostratigraphische Einheiten unterteilt, von C2a bis C2d. Dabei ist nur die Formation C2a aus dem Callovium. Die Formation C2b ist durch schwarze siltig-kalkige Tonsteine gekennzeichnet und lässt sich in zwei Untereinheiten einteilen (C2b1 und C2b2), wobei sich der ältere Teil durch einen größeren Anteil bioklastischer und pyritischer Komponenten auszeichnet. Die Formation C2c ist eine Wechsellagerung aus schwarzen siltig-kalkigen Tonsteinen und schwarzen Mergeln. Die

Formation C2d besteht aus einer Wechsellagerung von schwarzen bioturbaten Tonsteinen und weniger bioturbaten kalkigen Tonsteinen. Die sedimentäre Serie ist zunächst tonig und wird stufenweise siltiger und karbonatischer. In einer Teufe von 489-486 m (C2b1) befindet sich die Zone mit dem höchsten Tongehalt (MCZ = *maximum clay zone*). Die Grenze der tonigen Formationen befindet sich in einer Teufe von etwa 417 m. Darüber folgen Kalksteine des mittleren und späten Oxfordiums. Den Abschluss bilden Mergel und Kalksteine des Kimmeridgiums (Gautscher et al. 2004).

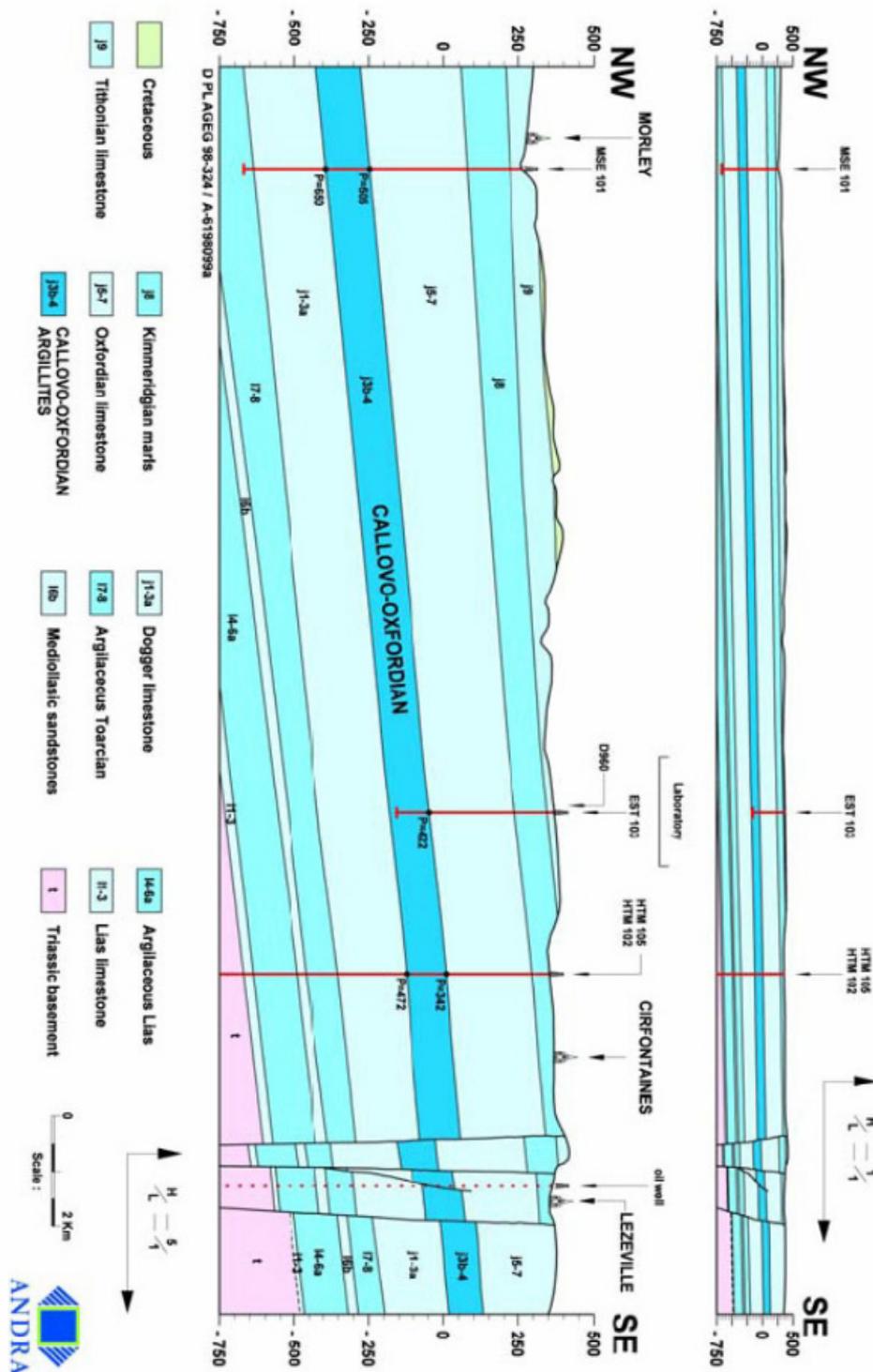


Abb. 4.4: Geologisches Profil des Meuse/Haute-Marne Untertagelabors (ANDRA, 1999).

Mineralogie

Die mineralogische Zusammensetzung des Callovo-Oxfordium Tonsteins wurde von Gaucher et al. (2004) bestimmt. Die Zusammensetzung in Tab. 4.2 aufgeführt. Im Bereich des Zielhorizontes für die Einlagerung der radioaktiven Abfälle ändert sich der Ordnungsgrad der Wechsellagerungsminerale und damit vermutlich auch die mechanischen Eigenschaften des Tonsteins.

Tab. 4.2: Mineralogische Zusammensetzung des Callovo-Oxfordium Tonsteins in Gew.-% (Gaucher et al., 2004).

Minerals	C2b1				C2b2	C2c	C2d		Total	
	Total	Below the MCZ	MCZ	Above the MCZ			Without carbonate bed	Total		
Illite group	Min	9	17	15	9	10	2	6	2	
	Max	21	21	19	13	15	19	8	8	
	Avg.	16	20	17	11	13	12	7	6	
Interstratified smectite	I/Ite- Disordered I/S ₈₀	Min	0	0	25	28	24	4	7	3
		Max	33	0	30	33	29	32	23	23
		Avg.	16	0	27	31	27	18	15	13
	Ordered I/S ₈₁	Min	0	20	0	0	0	0	0	0
		Max	24	24	0	0	0	0	0	0
		Avg.	10	22	0	0	0	0	0	0
Karlinite	Min	1.4	3.4	1.4	1.4	1.4	0	0	0	
	Max	5	5	3.9	1.5	1.5	1.4	0	0	
	Avg.	3	4.4	2.6	1.5	1.4	0.2	0	0	
Chlorite	Min	1.9	2.4	2	1.9	1.4	1.5	0	0	
	Max	2.7	2.7	2	2	2.4	2.4	1.5	1.5	
	Avg.	2.2	2.6	2	2	1.9	1.9	1.1	0.9	
Quartz	Min	17	17	21	23	23	10	32	17	
	Max	27	21	22	27	32	43	36	36	
	Avg.	22	19	22	25	26	26	34	30	
Calcite	Min	17	20	20	17	11	12	26	26	
	Max	24	23	20	24	25	75	42	73	
	Avg.	21	22	20	21	21	32	33	41	
Dolomite/ankeite	Min	2	3	2	2	2	2	2	2	
	Max	6	6	3	4	8	8	8	8	
	Avg.	3	4	3	3	5	4	6	5	
Potassic feldspars	Min	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	0.9	1.0	1.0	
	Max	2.1	2.1	1.9	2.0	1.9	2.8	1.0	1.0	
	Avg.	2.0	2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	1.0	1.0	
Plagioclases	Min	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	
	Max	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.4	1.4	
	Avg.	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	1.1	1.1	
Pyrite	Min	0.5	0.5	0.8	0.5	0.5	0.2	0.3	0.2	
	Max	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.7	0.7	
	Avg.	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.5	0.4	
Siderite + ferrous minerals	Min	1.4	1.9	1.9	1.4	1.4	0.5	0.5	0.5	
	Max	2.7	2.7	1.9	1.9	1.5	1.5	1.4	1.4	
	Avg.	1.9	2.3	1.9	1.5	1.4	1.1	1.0	0.9	
Titanium minerals	Min	0.1	0.1	0.3	0.3	0.2	0	0.1	0.1	
	Max	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	
	Avg.	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2	
Phosphate minerals	Min	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	Max	0.6	0.3	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.3	
	Avg.	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	

4.2.1 Probenauswahl

Als Vergleichsmaterial zum Opalinuston wurden vier Proben mit unterschiedlichen Karbonatgehalten des Callovo-Oxfordium Tonsteins untersucht. Zwei Proben stammen aus den Bohrungen SUG 1118 (Bohrlochtiefe 7,93 m, Bohrung vertikal nach oben) und SUG 1105 (Bohrlochtiefe 19,43 m, Bohrung vertikal unten) aus einer Teufe von 490 m. Nach den mechanischen Versuchen wurden polierte Anschliffe hergestellt und elektronenoptisch untersucht.

Zwei weitere Proben stammen aus der Bohrung GIS 1002 (Bohrlochtiefe VL7: 5,82; VL8:7,38). Bei diesen Proben handelt es sich zu Vergleichszwecken um frisches Probenmaterial, das zuvor nicht für mechanische Versuche verwendet wurde.

4.3. Bentonite

Bentonite, sind nach dem Ford Benton (Wyoming, USA) benannte Tongesteine, die durch Verwitterung oder hydrothermale Umbildung vulkanischer Aschen und Tuffe entstanden. Bentonite haben dementsprechend verschiedene Eigenschaften. Bezogen auf jede einzelne dieser Eigenschaften unterscheiden sich Bentonite aus verschiedenen Lagerstätten oft sehr stark. Oft wird nur der Smektitgehalt oder die Kationenbelegung als Ursache hierfür angenommen, was jedoch zu wissenschaftlichen Erklärungen nicht ausreicht. In einigen Studien wird vermutet, dass die Mikrostruktur (Anordnung der Minerale zueinander) einen Einfluss auf die Eigenschaftsvariationen hat. Beispielsweise haben Decher & Friedrich (1991) gezeigt, dass Unterschiede in der Wasseraufnahmekapazität von Bentoniten aus Spanien und Milos durch mikrostrukturelle Unterschiede erklärt werden können. Es existieren nur wenige systematische grundlegende Studien über den Einfluss der Mikrostruktur von smektitischen Tonen auf technische Eigenschaften, z.B. *Review* von Pusch & Yong, (2006). Sie untersuchten, wie sich die Mikrostruktur bei Kompaktion ändert und welche Auswirkungen das auf die hydraulische Durchlässigkeit hat. Die meisten Untersuchungen der Mikrostruktur von Bentoniten, die man in der Literatur findet, beschränken sich auf die Beschreibung von REM-Aufnahmen. In der vorliegenden Studie wurden erstmals systematische Untersuchungen des Mikrogefüges von Rohbentoniten durchgeführt.

4.3.1 Bentonitgenese

Nach Grim & Güven (1978) kann die Entstehung von Bentonit in verschiedene Prozesse unterteilt werden:

- a) Alteration vulkanischer Aschen oder Tuffe hauptsächlich in situ
- b) Hydrothermale Alteration von magmatischen Gesteinen
- c) Deuterische Alteration von magmatischen Gesteinen
- d) Sonstige und unsichere Art des Ursprungs.

Hauptsächlich entstehen Bentonite bei der Verwitterung vulkanischer Aschen und Gläser oder magmatischer Gesteine. Das Ausgangsmaterial, also diese Aschen und Gläser, kann beispielsweise Strukturmerkmale von vulkanoklastischen Sedimenten aufweisen. Die magmatischen Gesteine wiesen ursprünglich ein Erstarrungsgefüge auf. Die Genese der in dieser Studie untersuchten Rohbentonite ist unbekannt, daher können die Ausgangsmaterialien und Ausgangsgefüge sehr variabel sein.

Bei den vulkanoklastischen Sedimenten handelt es sich um Pyroklastika, also Aschen (< 2 mm) oder Lapilli (2 – 64 mm), die bei einer vulkanischen Eruption herausgeschleudert werden, in der Luft erstarren und anschließend sedimentiert werden.

Erstarrungsgefüge entstehen z.B. beim Erkalten von Lavaströmen. Bei sehr schneller Abkühlung entstehen vulkanische Gläser z. B. Obsidian. Enthält das Magma einen hohen Gasanteil, der bei der Eruption entweicht, entstehen sehr poröse Gesteine mit blasigem Gefüge (Bims). Bei der Bentonitisierung werden die vulkanischen Gläser im Gestein in Schichtsilikate umgewandelt. Häufig spielen bei diesem Umwandlungsprozess saline Lösungen eine Rolle. Diese Lösungen wirken sich ebenfalls auf das entstehende Gefüge der Bentonite bei der Alteration aus. Fiore et al. (2001) haben gezeigt, dass bei der experimentellen Alteration von rhyolitischen Obsidian zwei verschiedene Morphologien von Smektit entstehen. 1. kleine Flocken (Aggregate kleiner Kristalle) und 2. große Flocken (massive Gruppen). Bei den kleinen Flocken handelt es sich um das frühere Alterationsprodukt, das sich durch die Neuordnung der hydratisierten äußeren Lagen des Glases bildet oder in Domänen innerhalb des Glases auftritt. Die großen Flocken zeigen rosettenförmige Aggregate, die sich aus den Präzipitaten einer Mg-reichen Lösung bilden. Zusätzlich hat die Temperatur einen Einfluss auf die Alteration (Fiore et al., 2001). In der Natur wird das System komplexer sein, da vielfältige, unterschiedlich zusammengesetzte saline Lösungen vorliegen.

Generell werden bei den Umwandlungsprozessen Gefügemerkmale des vulkanischen Glases beibehalten. Abb. 4.5 zeigt anhand von zwei Bimsproben, die aus vulkanischem Glas bestehen, ein solches Ausgangsgefüge.

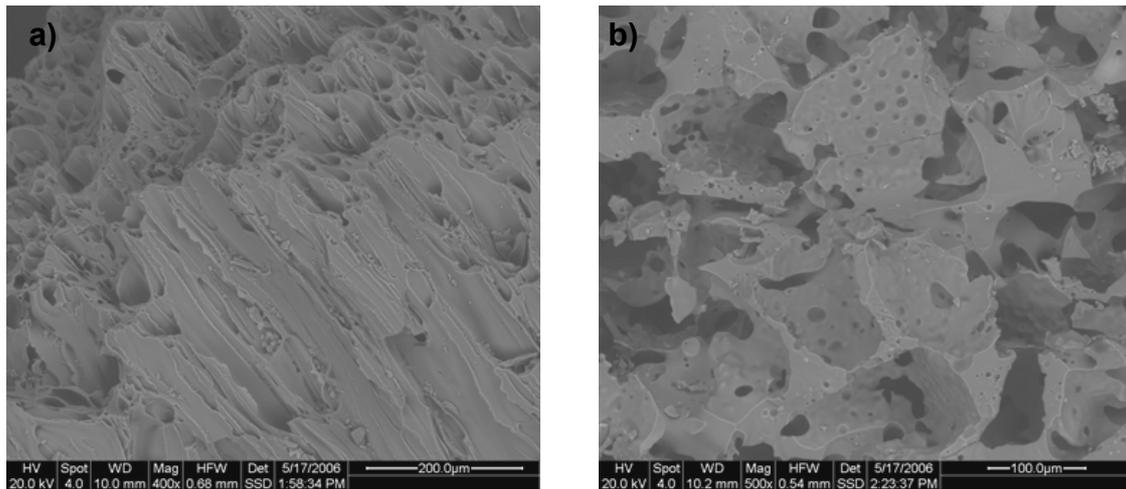


Abb. 4.5a & b: Bentonit-Ausgangsmaterial vulkanische Gläser (Bims).

In Bentoniten treten häufig reliktsche Glasstrukturen auf. Dabei handelt es sich oft um Glasfragmente, die mit einzelnen Smektitkristallen oder einem Smektitteppich überzogen sind. Sie zeigen häufig ein kugeliges, wulstiges oder scherbenartiges Aussehen. Abdioğlu & Arslan (2005) zeigten an Bentonitproben aus dem Gebiet Ordu (Türkei), dass die Alteration meist senkrecht zu Mikrorissen im vulkanischen Glas beginnt und das Glas dann schnell in Form einer schwammigen pseudomorphen Textur aus Smektit und Opal-CT alteriert.

4.3.2 Probenauswahl

Es wurden 38 Bentonitproben aus 15 verschiedenen Ländern untersucht (SK-IB-01 bis 38). Der Probensatz wurde mit Hilfe von Industriepartnern zusammengestellt. Die Probenherkunft ist bekannt, jedoch haben nicht alle Partner der Veröffentlichung der Lokalitäten zugestimmt. Daher werden in dieser Arbeit keine Angaben zur Herkunft gemacht. Zusätzlich wurde eine glasreiche Probe (Bentonittuff) untersucht. Die Proben SK-IB-20, SK-IB-24 bis 27 und SK-IB-33 liegen entweder als Pulver oder Granulat vor und sind daher für Gefügeuntersuchungen nicht geeignet. Die Proben werden von Kaufhold & Dohrmann (2007) beschrieben.

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden Präparate (Abb. 4.6) von luftgetrockneten Proben hergestellt. Die Proben wurden gebrochen, um eine frische Bruchfläche zu erzeugen. Diese Flächen sollten möglichst eben sein.



Abb. 4.6: REM-Präparat mit frisch erzeugter Bruchfläche. Durchmesser des Probenhalters 12 mm.

5 Ergebnisse

5.1. Mikrostrukturelle Charakterisierung von Tongesteinen – Ein Methodenvergleich

Um herauszufinden, welche Methode am besten für die Untersuchung des Mikrogefüges von Tonsteinen geeignet ist, wurde ein Methodenvergleich und eine Bewertung der verschiedenen Verfahren durchgeführt. Der Schwerpunkt liegt auf der Rasterelektronenmikroskopie und der IR-Mikroskopie, da diese Verfahren ortsauflösende Informationen über die mineralogische und chemische Zusammensetzung einer Probe liefern. Der Präparationsaufwand sollte möglichst gering sein, um Artefakte zu vermeiden. Die Ergebnisse sollten mittels Bildanalyse quantitativ auswertbar sein.

Für den Methodenvergleich wurde Probe aus dem Opalinuston von Mont Terri (Schweiz) aus der BHE-Bohrung B2 (*Heater Experiment*) ausgewählt und für die Messungen präpariert. Die Probe ist luftgetrocknet. Zunächst wurden frische Bruchflächen parallel und senkrecht zur Schichtung erzeugt, die möglichst eben und glatt sind. Anschließend folgte die Auswahl eines Bereichs von etwa 2 x 2 mm mit dem Binokular (Abb. 5.1). Der Bereich wurde durch selbstklebende Cu-Folie markiert.

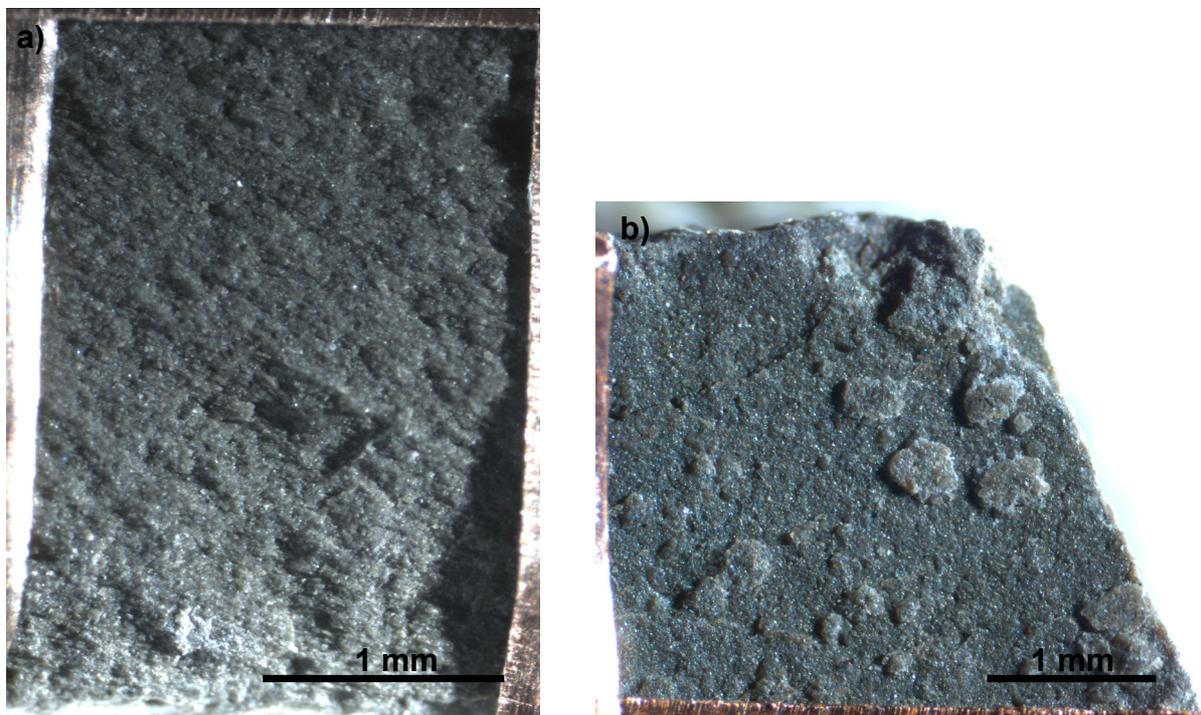


Abb. 5.1: a) frische Bruchfläche senkrecht zur Schichtung b) Bruchfläche parallel zur Schichtung; Roter Rand: Cu-Folie.

Des Weiteren wurden für den Vergleich ein nicht abgedeckter Dünnschliff (BLT 2/4) und ein polierter Anschliff (BLT 17/04) untersucht. Dabei handelt es sich ebenfalls um Opalinustonproben, jedoch aus anderen Bohrungen.

5.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Messungen mit dem REM wurden die in Tab. 5.1 aufgeführten Einstellungen gewählt.

Tab. 5.1: Messparameter für die REM-Aufnahmen und das EDX-Mapping.

Mikroskopeinstellungen		EDX-Einstellungen	
Auflösung	512 x 512 Pixel	Amp Time	51,2 μ s
Vergrößerung	250-fach	Reads	150
Anregungsspannung	20 kV	Dwell	400 μ s
Strahldurchmesser	5 nm	Gemessene Elemente	C, Na, Mg, Al, Si
Kammerdruck	0,4 mbar		O, S, Ca, K, Ti, Fe
Pixelgröße [μ m]	2,352 x 2,352		
Feldgröße [mm]	1,204 x 1,204		

Abb. 5.2 zeigt Rückstreuелектроненbilder (BSE-Bilder) des Opalinustons.

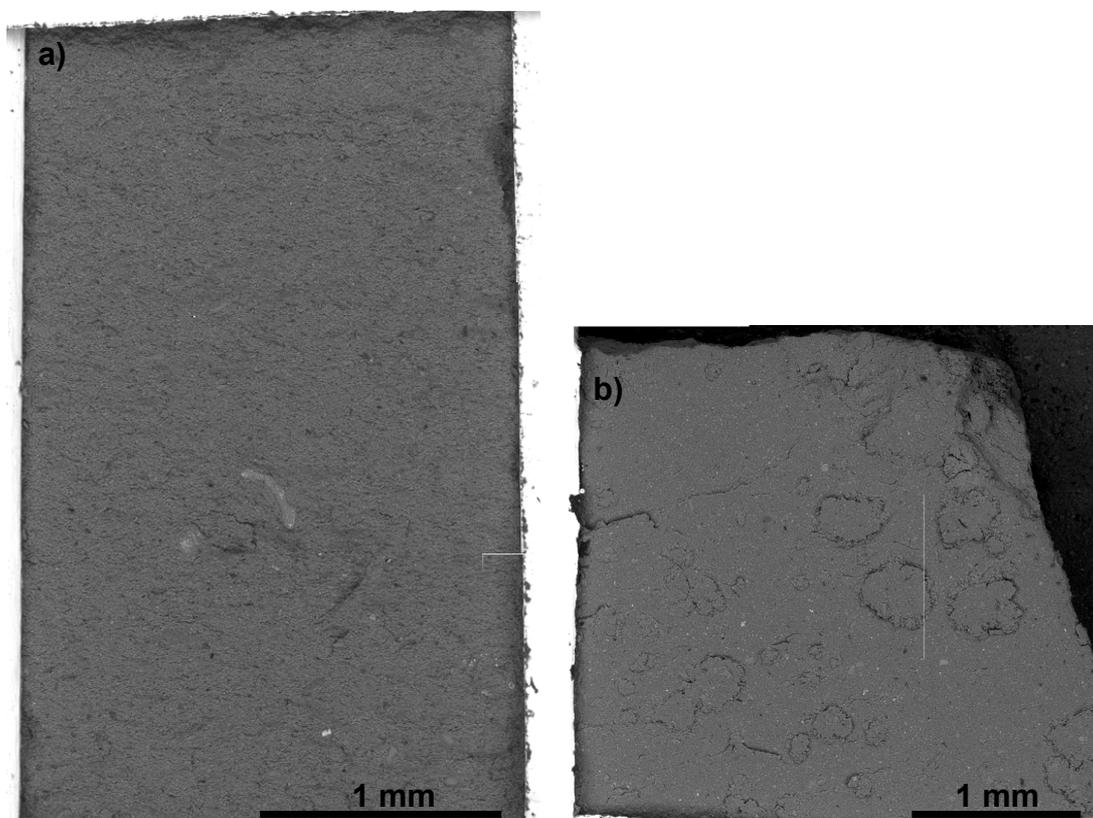


Abb. 5.2: a) BSE (*backscattered electron*)-Bild senkrecht zur Schichtung b) BSE-Bild parallel zur Schichtung

Helle Bereiche zeigen schwere Elemente an, wie z.B. Eisen, das Pyrit indiziert und dunkle Bereiche zeigen leichte Elemente an, z.B. C. Anhand des chemischen *Mappings* lassen sich folgende Elementkombinationen nachweisen, die meist spezifischen Phasen zugeordnet werden können: Gips: Ca & S, Calcit: Ca & C, Pyrit: Fe & S, Silikate: Si & Al, organisches Material: C. Vorteil des spektralen *Mappings* ist, dass zu jedem Messpunkt ein Spektrum abgespeichert wird, das im Nachhinein quantifiziert werden kann. Außerdem können Elemente erkannt werden, die zuvor nicht identifiziert wurden. Die Spektren geben Informationen über die chemischen Hauptkomponenten an einem bestimmten Messpunkt, da hier alle Elemente zu sehen sind, die an dieser Stelle gemessen wurden. Aus der chemischen Elementverteilung kann in der Regel die mineralogische Zusammensetzung abgeschätzt werden. Die chemische Zusammensetzung ist allerdings in der Regel bedingt durch das Messprinzip durch die nähere Umgebung (z.B. unterliegende Minerale) beeinflusst, so dass die Daten diesbezüglich überprüft werden müssen. So lässt sich z.B. Si Quarz oder anderen Alumosilikaten (Tonminerale, Feldspäte) zuordnen. In den Elementverteilungsbildern ist dies oft nicht eindeutig, da nicht alle Elemente dargestellt werden können.

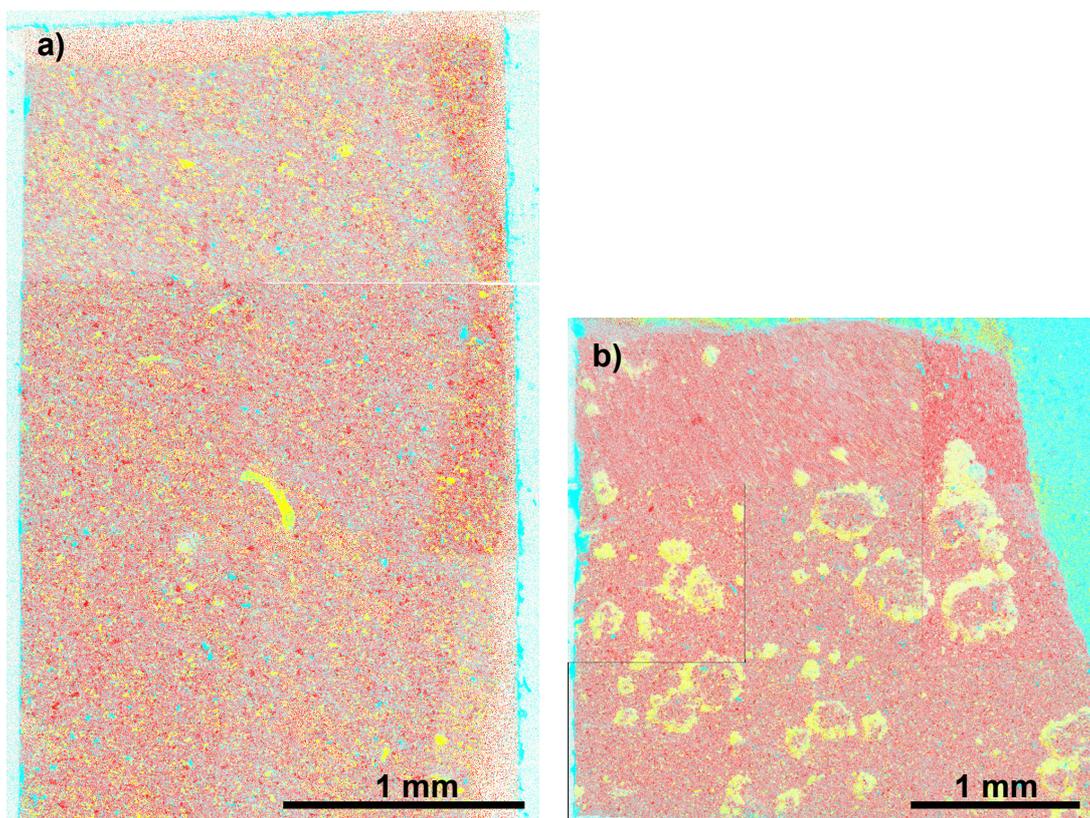


Abb. 5.3: Elementverteilungsbild von Ca (gelb), Si (rot) und C (hellblau) **a)** senkrecht zur Schichtung **b)** parallel zur Schichtung. Farbschattierungen und Linien ergeben sich aus der Zusammensetzung eines Mosaiks aus neun Einzelteilen.

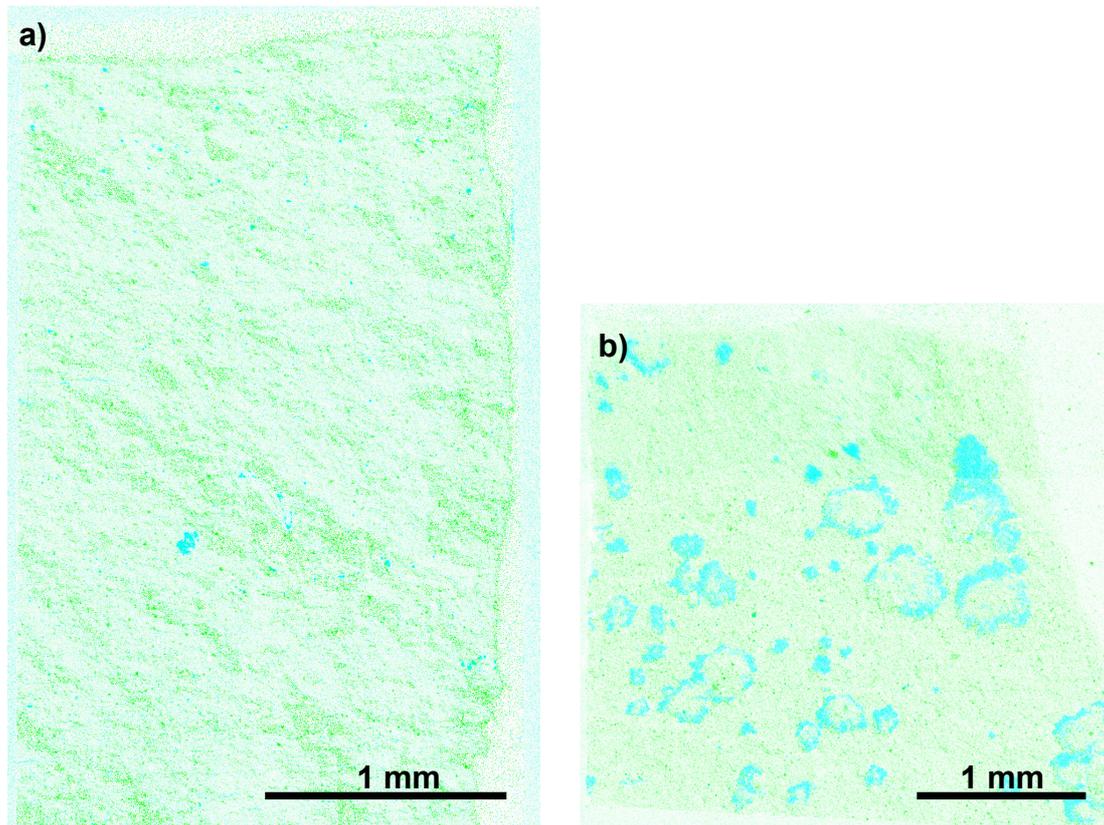


Abb. 5.4: Identische Ausschnitte wie Abb. 5.3: Elementverteilungsbild von Fe (grün) und S (hellblau) **a)** senkrecht zur Schichtung **b)** parallel zur Schichtung. Farbschattierungen und Linien ergeben sich aus der Zusammensetzung eines Mosaiks aus neun Einzelteilen.

Abb. 5.3 zeigt die Elementverteilungsbilder von Ca (gelb), Si (rot) und C (hellblau) und Abb. 5.4 die von Fe und S. Die Bilder wurden aus jeweils 9 Bildausschnitten zusammengesetzt, wodurch Farbdifferenzen und schwarze Linien entstanden. Sowohl senkrecht als auch parallel zur Schichtung ist eine homogene Matrix aus Silikaten und Quarz (Si, rot) zu erkennen (Abb. 5.3). Hohe Konzentrationen von Si zeigen meist größere Quarzkörner im Silt- oder Sandbereich an. C ist ebenfalls homogen verteilt und hohe Konzentrationen indizieren meist organischen Kohlenstoff. Senkrecht zur Schichtung fällt auf, dass Ca-haltige Minerale die Schichtung definieren (Abb. 5.3 a). Sehr auffällig ist eine parallel zur Schichtung eingeregelter Muschelschale. Bei den feinkörnigen Calciumkarbonaten handelt es sich meist um kugelige Mikrofossilien. In Abb. 5.4 a ist ersichtlich, dass Fe die Schichtung ebenfalls klar nachzeichnet. Pyrit kommt meist in runden Nestern in Form von „Framboiden“ vor, so dass Abb. 5.4 a möglicherweise die heterogene Anordnung von Fe-haltigen Silikaten (z.B. Chlorit) zeigt. Es könnte sich aber auch um „Schatteneffekte“ handeln, da die Oberfläche dieser Probe sehr rau ist und Unebenheiten aufweist. Parallel zur Schichtung fallen ringförmige Strukturen auf (Abb. 5.3 b), die durch Ca sichtbar gemacht werden. Dabei handelt es sich jedoch nicht um Calcit sondern um Gips. Aus Abb. 5.4 b wird ersichtlich, dass S mit Ca korreliert, da S die selben Strukturen zeigt. Es handelt sich also um ringförmige Gipsausblühungen auf der Schichtfläche. Fe ist parallel zur Schichtung homogen verteilt (Abb. 5.4 b).

5.1.2 IR-Mikroskopie

Für den Methodenvergleich werden dieselben Proben, wie oben beschrieben, genutzt. Die Messung erfolgt in Reflexion, da hierfür keine aufwendige Probenpräparation erfolgen muss und dadurch Artefakte vermieden werden.

Mit dem IR-Mikroskop sind ebenfalls Transmissionsmessungen möglich. Dabei werden generell eine bessere Spektrqualität und eine höhere Auflösung (bis 2 μm) erreicht als im Reflexionsmodus. Ein Problem stellt jedoch die Probenpräparation dar. Um im Transmissionsmodus zu messen oder um ein *Mapping* zu erstellen, darf die Probe nur eine maximale Dicke von 20 μm besitzen. Dies kann nur durch Dünnschnitte gewährleistet werden, die jedoch einen sehr hohen Präparationsaufwand erfordern. Nur bei solch geringen Dicken kann der IR-Strahl die Probe durchdringen. Eine andere Möglichkeit der Präparation wären dünne Tonfilme, die aus einer Suspension hergestellt werden, die sich jedoch nicht für Gefügeuntersuchungen eignen.

In Abb. 5.5 ist ein Spektrvergleich einer Reflexionsmessung mit dem IR-Mikroskop und einer KBr-Transmissionsmessung (optische Bank) dargestellt. Beide Spektren wurden geglättet und es wurde eine automatische Basislinienkorrektur durchgeführt. Für die Transmissionsmessung wurden 0,6 mg Probe in 200 mg KBr dispergiert und zu einer Tablette gepresst.

Im IR-Spektrum konnten folgende Minerale nachgewiesen werden: Kaolinit, Smektit, Illit/Muskovit, Gips, Calcit und Quarz sowie organische Substanz. Durch XRD-Analysen konnten mit Ausnahme der organischen Substanz auch noch Feldspat, Pyrit, quellfähige Wechsellagerungsminerale und Chlorit identifiziert werden. Diese Minerale sind im IR-Spektrum wegen Bandenüberlagerungen, aus kristallographischen Gründen (Überstrukturen nur mit XRD nachweisbar) oder zu geringer Konzentrationen nicht erkennbar. Außerdem wurde festgestellt, dass es sich in den Proben nicht um reine Smektite handelt sondern um Illit-Smektit-Wechsellagerungsminerale.

Beim Vergleich der Spektrqualitäten fällt auf, dass die Reflexionsmessung sehr verrauscht ist und nicht der bei KBr mögliche Messbereich vorliegt. Dieser wurde verkleinert, da im Bereich von 2000 bis 4000 cm^{-1} keine Banden mit ausreichender Intensität gemessen werden konnten. Zudem steigen die Intensitäten im Bereich von 400 bis 700 cm^{-1} so stark an, dass sie nicht mehr dargestellt werden können. Deshalb wurde der Messbereich von 700 bis 2000 cm^{-1} festgelegt. Durch das Fehlen des Messbereichs von 3000 - 3800 cm^{-1} können Schichtsilikate je nach Probenzusammensetzung nicht eindeutig oder gar nicht identifiziert werden.

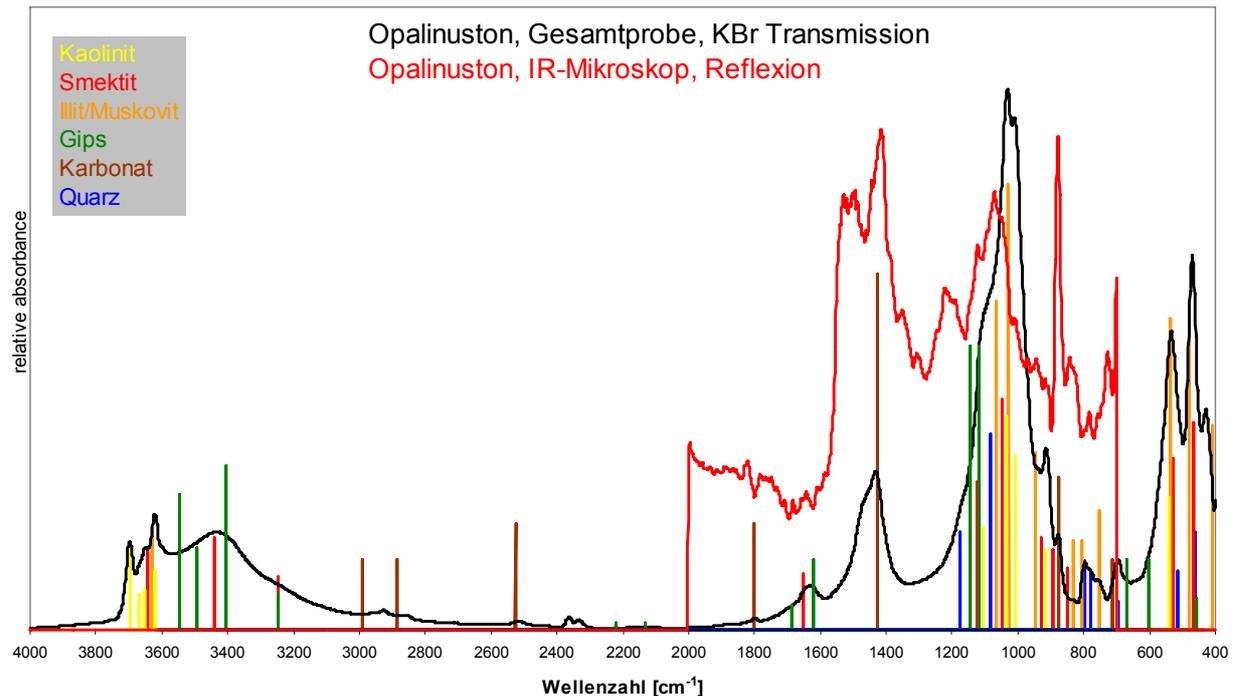


Abb. 5.5: Vergleich der Spektren einer Reflexionsmessung mit dem IR-Mikroskop (rot, oben) und einer Transmissionsmessung der Gesamtprobe dispergiert in KBr (schwarz, unten).

Des Weiteren sind teilweise Bandenverbreiterungen und Bandenverschiebungen zu höheren Wellenzahlen zu erkennen, z.B. SiO-Bande von ca. 1033 cm^{-1} auf 1072 cm^{-1} . Außerdem sind die Intensitätsverhältnisse der mineralspezifischen Banden zueinander unterschiedlich. Dies wird besonders bei den Karbonatbanden deutlich. Die Hauptbande liegt im Transmissionsspektrum bei ca. 1400 cm^{-1} und hat etwa die doppelte Intensität wie die zweitstärkste Karbonatbande bei ca. 875 cm^{-1} . Im Reflexionsspektrum haben diese Banden etwa die gleiche Intensität. Zu diesen Verschiebungen kommt es durch die bei der Reflexion auftretenden optischen Effekte (diffuse und spiegelnde Reflexion, Tab. 3.1). Trotzdem lassen sich die folgenden Banden im Reflexionsspektrum zuordnen: Karbonate ca. 1500 cm^{-1} und 875 cm^{-1} , Sulfat ca. 1200 cm^{-1} und Silikate ca. 1050 cm^{-1} .

Für den Methodenvergleich wurde für die Bruchstücke ein *Mapping* über einen kleineren Bereich mit einer Fläche von ca. $300 \times 300\text{ }\mu\text{m}$ vorgenommen (Abb. 5.7). Es wurde nicht der gesamte Bereich (ca. $2 \times 2\text{ mm}$) wie beim REM gemessen, da die Messzeit beim IR-Mikroskop mit Verwendung der Autofokussfunktion sehr lang ist. Die Messzeit dieser Fläche betrug ca. 30 Stunden. Beim Dünnschliff wurde eine Fläche von ca. $3 \times 0,5\text{ mm}$ gemessen. Längere Messzeiten sind im Laboralltag nicht realistisch. Überdies besteht die Gefahr, dass die Positionen driften. Außerdem wurden ein Dünnschliff und ein polierter Anschliff vermessen. Diese Messungen wurden ohne Autofokussfunktion durchgeführt, da die Oberflächen glatt genug sind und Höhenunterschiede nicht ausgeglichen werden müssen. Dadurch wird die Messzeit erheblich verkürzt und größere Flächen können gemessen werden.

Zur Untergrundmessung wurde bei allen Proben eine polierte Edelstahlfläche verwendet. Für die Messungen wurden die in Tab. 5.2 aufgeführten Geräteeinstellungen genutzt.

Tab. 5.2: Geräteeinstellungen für die Messung der verschiedenen Präparate.

	Bruchstücke	Dünnschliff	pol. Anschlag 1	pol. Anschlag 2
Datenaufnahme				
Anzahl der Probenscans	20	16	16	16
Meß-Intervall	20.68 s	16.54 s	16.53 s	16.53 s
Auflösung			4	
Anzahl der Backgroundscans	20	16	16	16
Verstärkung Background			2	
Spekrometerdaten				
Apertur			5	
Verstärkung Probenspektrum			2	
Map Beschreibung				
Map Typ			Area Map	
Form der Apertur			Rechteck	
Apertur Ausdehnung X/Y [μm]	100/100	100/100	100/100	50/50
Schrittweite X/Y [μm]	10-Oct	20/20	20/20	15/15

Ein Vergleich der Spektren der verschiedenen Präparate zeigt, dass die Qualität mit zunehmender Glätte der Oberfläche verbessert wird (Abb. 5.6). Das Spektrum des Bruchstücks (blau) zeigt trotz größerer Anzahl der Scans, die bei gleicher Oberflächenrauigkeit das Signal/Rauschen-Verhältnis verbessert, die schlechteste Spektrenqualität (z.B. Karbonatbande bei 1500 cm^{-1}). Das Spektrum des polierten Dünnschliffs mit $100\text{ }\mu\text{m}$ Apertur (rot) weist die beste Qualität auf. Um die Auflösung zu verbessern, wurde die Apertur auf $50\text{ }\mu\text{m}$ (grün) herabgesetzt. Dieses Spektrum ist von der Qualität mit dem des Dünnschliffs (lila) vergleichbar.

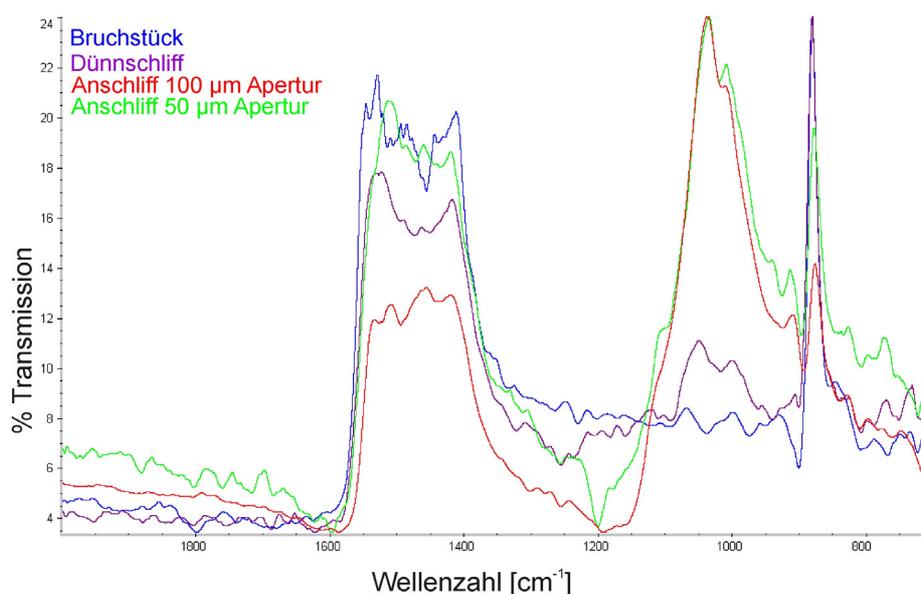


Abb. 5.6: Spektrenvergleich verschiedener Präparate (Bruchstück (blau), Dünnschliff (lila), polierter Anschlag mit $50\text{ }\mu\text{m}$ Apertur (grün) & mit $100\text{ }\mu\text{m}$ Apertur (rot).

In Abb. 5.7 ist der gemessene Bereich der Bruchfläche parallel zur Schichtung mit dem Raster der einzelnen Messpunkte dargestellt. Die Messergebnisse lassen sich als 2D- (Abb. 5.8 a) oder 3D- (Abb. 5.8 b) Intensitätsverteilungsbild einer bestimmten Bandenposition darstellen.

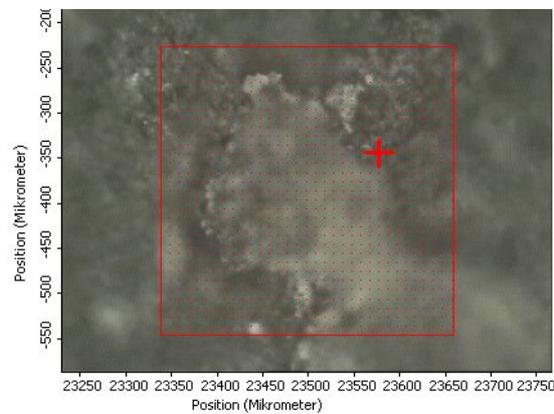


Abb. 5.7: Matrix für das *Mapping* 33 x 33 Messpunkte, rotes Quadrat etwa 300 x 300 µm. Das rote Kreuz markiert die Stelle des entsprechenden Spektrums (hier nicht dargestellt).

Zu jedem Messpunkt kann das entsprechende Spektrum angezeigt werden (Abb. 5.8 c). Nach der Messung wurden ein automatisches Glätten und eine automatische Basislinienkorrektur durchgeführt. Außerdem wurden so genannte Profile der Bandenhöhe erstellt. Dabei werden die Intensitäten an einer Bandenposition z.B. bei 1520 cm⁻¹ (Karbonat-Bande) normiert (Abb. 5.8 c). Hohe Intensitäten sind mit lila und blau gekennzeichnet während niedrige Intensitäten rot und gelb dargestellt werden.

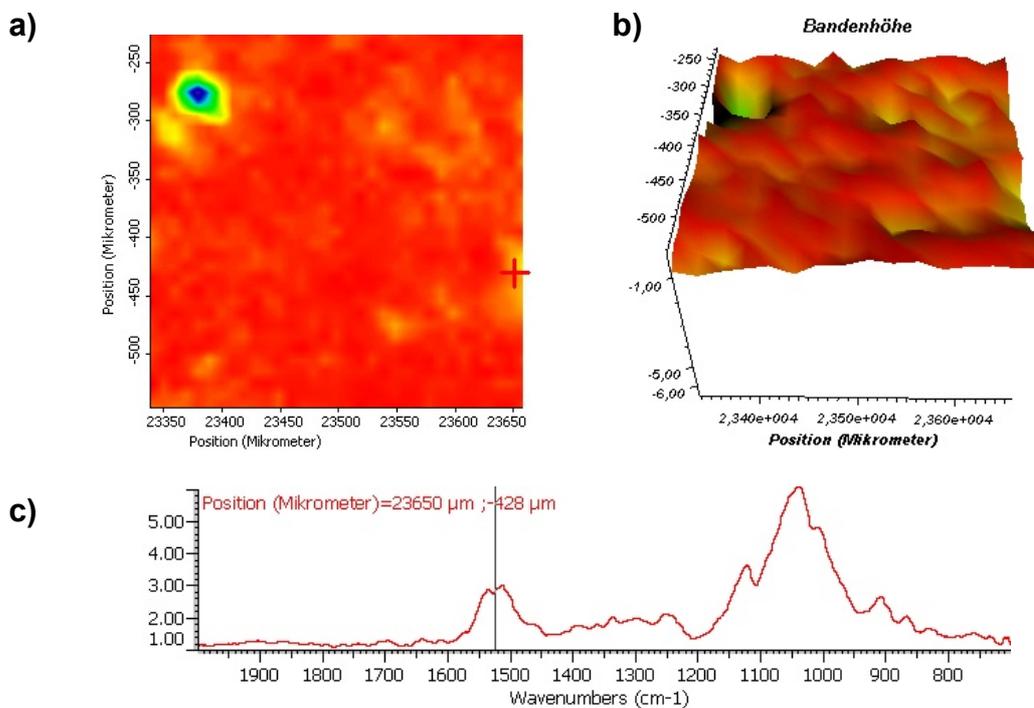


Abb. 5.8: Verteilung von Karbonat **a)** Profil 2D-Ansicht **b)** Profil 3D-Ansicht **c)** IR-Spektrum mit markierter Karbonatbande bei ca. 1520 cm⁻¹.

5.1.3 Vergleichende Diskussion:

Abb. 5.9 stellt die Messergebnisse des IR-Mappings und des Spektralen Mappings (REM) parallel zur Schichtung dar. Die Fläche des gemessenen Ausschnitts ist etwa $300 \times 300 \mu\text{m}$. Abb. 5.9 a zeigt eine IR-Mikroskopaufnahme des gemessenen Bereichs mit dem Punktraster der einzelnen Messpunkte für das IR-Mapping. Das entsprechende REM-Rückstreuelektronenbild ist in Abb. 5.9 b dargestellt. In den hellen Bereichen sind Pyritkristalle zu erkennen. Die Abb. 5.9 c & d zeigen IR-Spektren, in denen die Bandenposition markiert ist, an der das entsprechende Profil berechnet wurde: c) SiO-Bande bei 1050 cm^{-1} und d) Sulfat-Bande bei 1150 cm^{-1} . Unter den Spektren sind die berechneten Profile (Bandenhöhe) als 2D-Intensitätsverteilungsbild dargestellt (e & f). Die lila-blau gefärbten Bereiche zeigen hohe Intensitäten, grüne mittlere und die gelb-roten niedrige Intensitäten der entsprechenden Bande an. In beiden Abbildungen ist eine ringförmige Struktur zu erkennen, die hohe Sulfatintensitäten zeigt. Abb. 5.9 g zeigt das entsprechende Elementverteilungsbild (REM) mit den Elementen Si, Ca, und C und Abb. 5.9 h Fe und S. Auch hier ist die ringförmige Struktur aus Ca (Abb. 5.9 g) und S (Abb. 5.9 h) klar erkennbar. Das geometrische Muster stimmt mit dem der IR-Daten überein. Es handelt sich also um Gips. Auch die Matrix aus Silikaten stimmt in beiden Methoden überein. Trotz der experimentellen Schwierigkeiten im Reflexionsmodus (Abb. 5.5) zeigt ein Vergleich der Elementverteilungsbilder (REM) und der IR-Daten also eine gute Übereinstimmung (Abb. 5.9).

Die Ergebnisse der Dünschliffuntersuchung sind in Abb. 5.10 dargestellt. Das Videobild des Messbereichs ($3 \times 0,5 \text{ mm}$) ist in Abb. 5.10 a dargestellt. Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie zeigen die Abb. 5.10 b (BSE), c (Elementverteilung Si, Ca, C) und d (Elementverteilung Fe, S). Die Intensitätsverteilungen der IR-Mikroskopie zeigen Abb. 5.10 e (Karbonatbande, 1400 cm^{-1}) und f (Silikatbande, 1050 cm^{-1}). Auch hier sind die Übereinstimmungen besonders bei den Karbonaten gut zu erkennen. Auch die Risse sind bei beiden Methoden gut erkennbar. In der EDX-Elementverteilung sind sie durch C (hellblau) und in der Bandenintensitätsverteilung der Silikate durch niedrige Intensitäten (rot) gekennzeichnet. Die Auflösung der elektronenmikroskopisch aufgenommenen Bilder ist besser, z.B. sind die Korngrenzen klarer erkennbar.

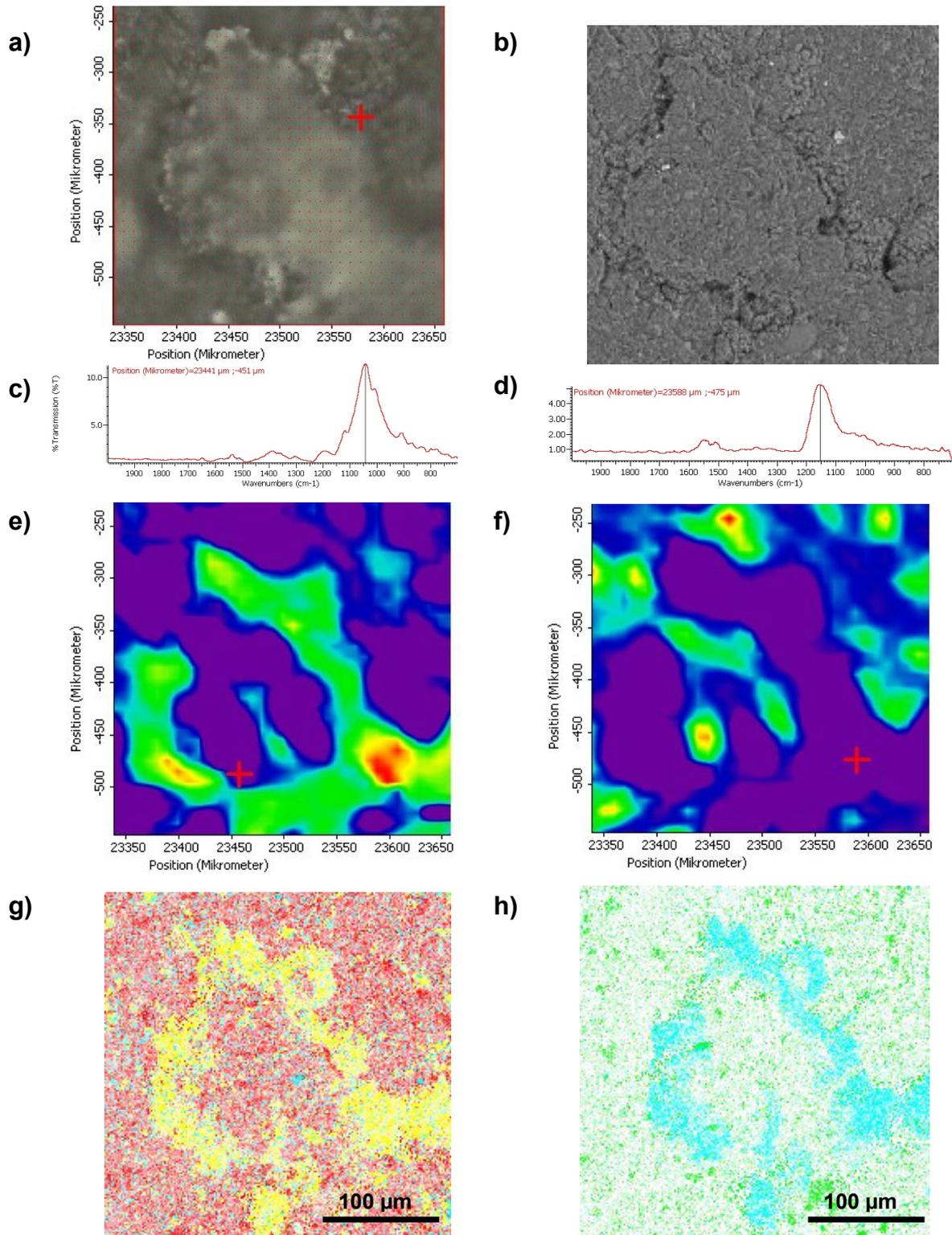


Abb. 5.9: Vergleich IR-Mikroskopie und REM, Bildausschnitt 300 x 300 μm **a)** Video-Aufnahme des IR-*Mapping*-Bereichs parallel zur Schichtung **b)** Rückstreu-elektronenbild **c)** IR-Spektrum mit SiO-Bande **d)** IR-Spektrum mit Sulfat-Bande **e)** Intensitätsverteilung der SiO-Bande **f)** Intensitätsverteilung der Sulfat-Bande **g)** Elementverteilungsbild von Si (rot), Ca (gelb) und C (blau) **h)** Elementverteilungsbild von Fe (grün) und S (blau).

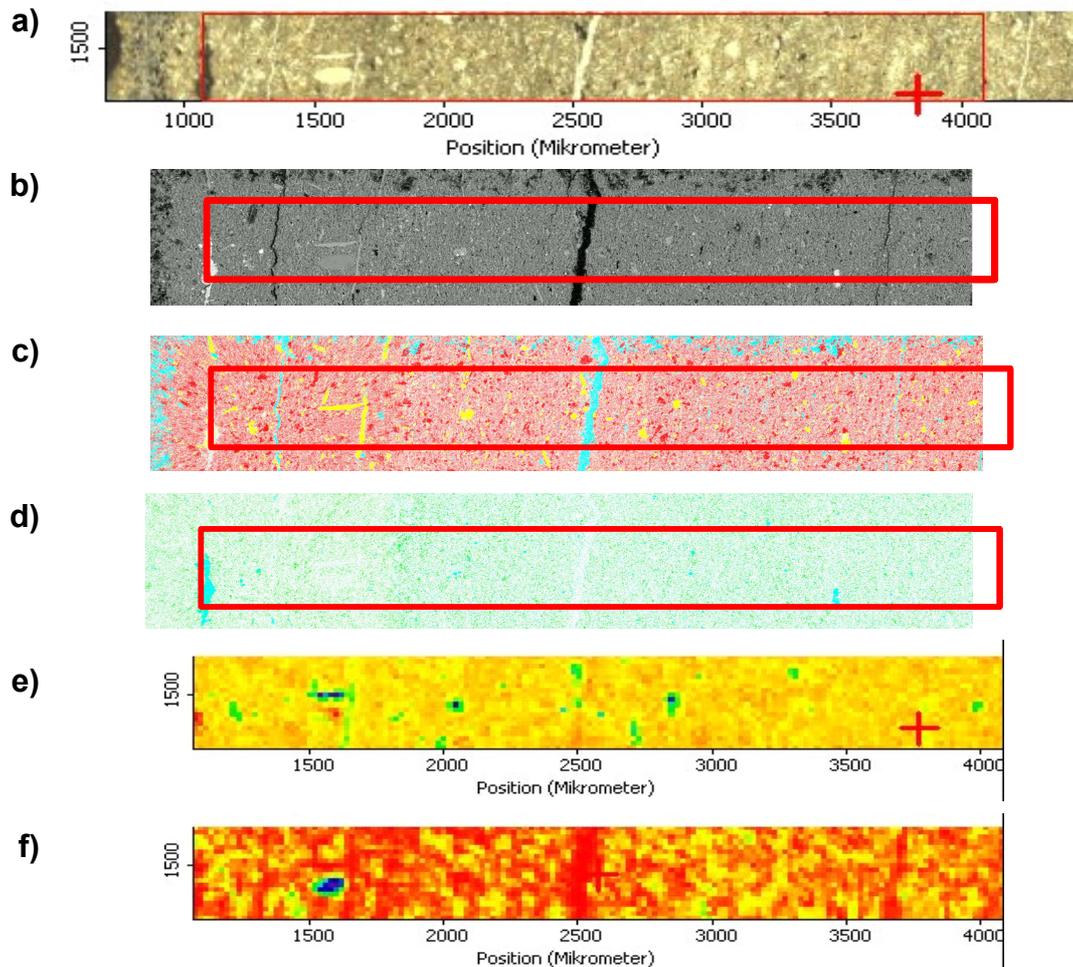


Abb. 5.10: Untersuchungsergebnisse des Dünnschliff (Ausschnitt 3 x 0,5 mm). **a)** Videobild **b)** BSE-Bild **c)** Elementverteilung Si (rot), Ca (gelb), C (hellblau) **d)** Elementverteilung Fe (grün) und S (hellblau) **e)** Intensitätsverteilung Karbonate (1400 cm^{-1}) **f)** Intensitätsverteilung Silikate (1050 cm^{-1}).

In Tab. 5.3 sind die Vor- und Nachteile der Rasterelektronenmikroskopie und der IR-Mikroskopie zusammengefasst.

Für die Gefügeuntersuchungen eignen sich die BSE-Bilder der polierte Dünnschliffe am besten. Die Karbonate lassen sich anhand der Grauwerte gut extrahieren. Die Messzeit zur Aufnahme der BSE-Bilder für einen kompletten Schliff liegt bei etwa 2 Std. (je nach Größe des Schliffes und Anzahl der Bilder). Die gebrochen Proben eignen sich nicht besonders gut, da durch die raue Oberfläche Schatteneffekte auftreten und so die Grauwerte sehr homogen sind und die einzelnen Phasen nicht klar auseinander zu halten sind. Bei den Dünnschliffen trifft dieses Phänomen ebenfalls auf, aber nicht so stark wie bei den Bruchflächen. Karbonate und Pyrit lassen sich sehr gut in den BSE-Bildern anhand ihrer Grauwerte identifizieren. Wenn weitere Phasen wie Silikate unterschieden werden, sollte ein *EDX-Mapping* durchgeführt werden.

Im Vergleich zum *IR-Mapping* ist die Auflösung der REM-Bilder wesentlich besser, so dass Korngrenzen viel klarer abgegrenzt werden können. Der Zeitaufwand für das *Mapping* eines

kompletten Schliffs ist unvertretbar hoch (mehrere Wochen). Auch aus Gründen der Materialstabilität und Positionierungstoleranzen ist es nicht durchführbar.

Tab. 5.3: Zusammenfassung der Vor- und Nachteile von IR-Mikroskopie und REM für die ausgewählten Beispiele.

	REM, EDX	IR-Mikroskop
Auflösung Vergrößerung	<ul style="list-style-type: none"> ▪ hier 250-fach (frei wählbar bis 50.000) ▪ Auflösung hier 512 x 512 pixel (2,35 µm), höhere Auflösung möglich 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Apertur 100 x 100 µm ▪ Schrittweite 10 µm (max. Auflösung), bei polierten Anschliffen Apertur 50 x 50 µm möglich
Analytische Randbedingungen	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Automatische Messung mehrerer Felder ▪ Unterdruck ca. 0,6 mbar notwendig → Trocknung (Artefakte denkbar) ▪ Gleichzeitige Messung 12 verschiedener Elemente ▪ Anregung eines Volumens → Informationen aus Umgebung 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Autofokus ▪ Kein Vakuum
Analyseergebnis	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Leichte Elemente bis Bor können nicht gemessen werden → kein Nachweis von Wasser 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Wasser kann nachgewiesen werden (OH-Gruppen) ▪ Alumosilikate in geringen Mengen schwer differenzierbar ▪ Opake Minerale nicht messbar (Pyrit)
Probenpräparation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Möglichst glatte Oberflächen → sonst „Schatten“ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ möglichst glatte Oberflächen
Informationsgehalt	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elemente insbesondere Elementkombinationen können zur Phasenidentifizierung dienen 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Bindungen indizieren Phasen („Mineral-Fingerabdruck“)
Zeit	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fläche 2 x 2 mm → ca. 15 Std. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sehr lange Messdauer: Fläche 300 x 300 µm → ca. 30 Std. (Bruchstück mit Autofokus) ▪ Fläche 0,5 x 3 mm → ca. 15 Std.

5.2. Opalinuston und Callovo-Oxfordium Tonstein

5.2.1 Mineralogische Zusammensetzung

Opalinuston

Die Ergebnisse der komplexen quantitativen Phasenanalyse des Opalinustons aus den Bohrungen BHE-B2 und BLT 12 sind in Tab. 5.4 aufgeführt. Der Gehalt an dioktaedrischen 2:1 Schichtsilikaten (Illit, Muskovit, Smektit und Illit-Smektit-Wechselagerungsminerale) wird zusammengefasst, da eine Quantifizierung von Wechselagerungsmineralen mittels Rietveldmethode bisher nicht möglich ist. Der smektitische Anteil der unregelmäßigen Wechselagerungsminerale wurde im Heater-Projekt abgeschätzt und liegt bei ca. 33 – 50 % (Kaufhold et al., 2004). Durch Bilanzierung mit der chemischen Zusammensetzung (komplexe Phasenanalyse) wurde der Chlorit als überwiegend trioktaedrisch angesprochen.

Ein weiteres Problem stellen die Calciumkarbonate dar. Während mittels XRD nur Calcit identifiziert wurde, konnte anhand der IR-Spektren neben Calcit auch Aragonit nachgewiesen werden. Die gesamt CO_3 -Bande liegt bei ca. 1430 cm^{-1} . Diese Hauptbande weist eine deutliche Schulter bei ca. 1490 cm^{-1} auf, die Aragonit indiziert. Abb. 5.11 zeigt dies beispielsweise anhand der Probe BLT 12/10. Da eine Quantifizierung mittels IR-Spektroskopie nicht einfach ist, wird zusammenfassend der Gehalt an Calciumkarbonat (Calcit >> Aragonit) angegeben.

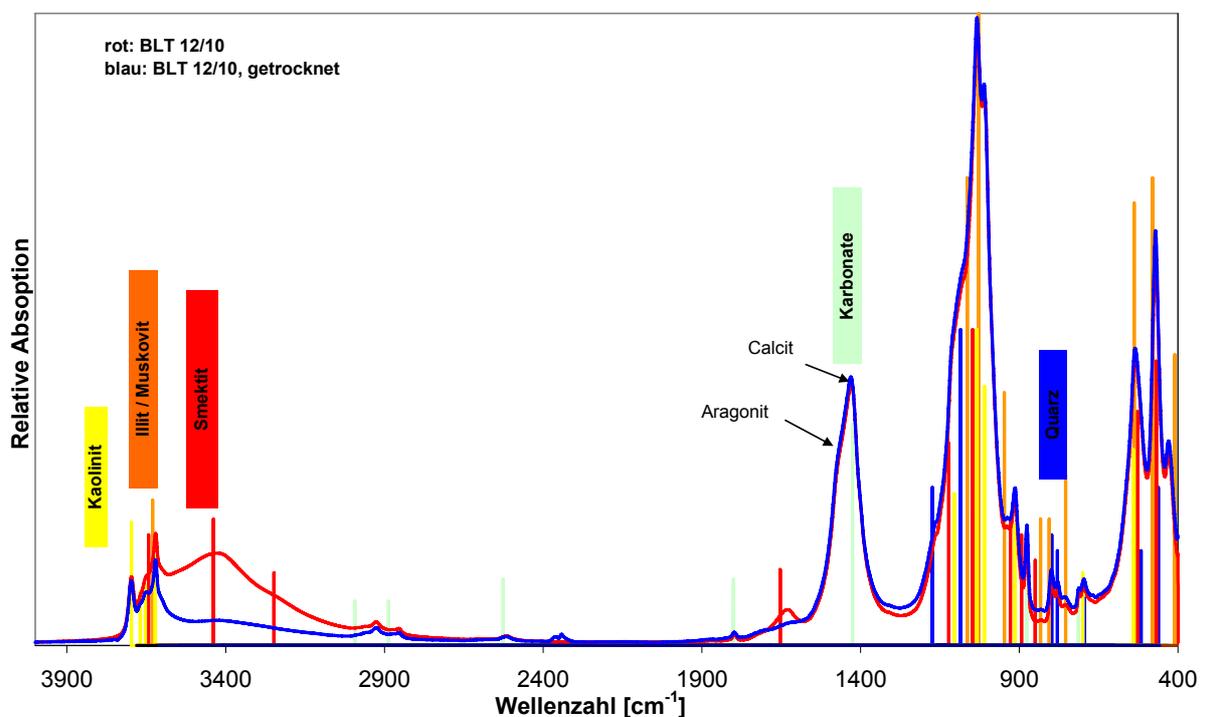


Abb. 5.11: Auswertung der IR-Spektren der Probe BLT 12/10 in KBr. Rot: ungetrocknet, blau: getrocknet bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Ergebnisse der quantitativen mineralogischen Phasenanalyse der BHE-Proben (Heater-Projekt) zeigen eine homogene mineralogische Zusammensetzung. Es gibt nur geringe Unterschiede im Karbonatgehalt (3 Gew.-%).

Die mineralogische Zusammensetzung der BLT-Proben (LT-Experiment) zeigt hingegen deutliche Unterschiede im Karbonatgehalt (8 – 23 Gew.-%) und Tonmineralgehalt (Tab. 5.4). Bei diesen Proben wurde jedoch nur ein kleiner Bereich beprobt, der innerhalb der Bruchzone der getesteten Proben (nach Kompressionsversuchen) liegt.

Tab. 5.4: Ergebnisse der komplexen Phasenanalyse der Proben aus den Bohrungen BHE-B2 und BLT 12.

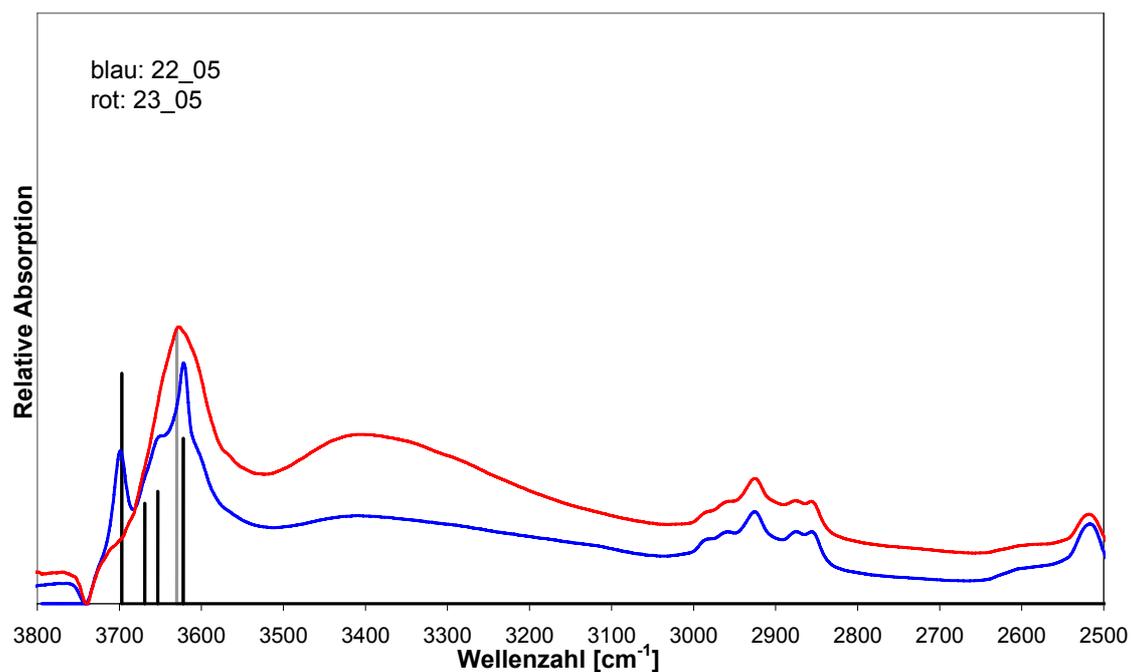
	BHE B2/8	BHE B2/21	BHE B2/26	BHE B2/29	BLT 12/07	BLT 12/08	BLT 12/10	BLT 12/11	BLT 12/13	BLT 12/14	BLT 12/15
Pyrit	3	3	2	2	3	2	3	4	6	2	2
Quarz	12	12	12	12	12	12	10	13	13	12	13
Gips	1	2	1	1	1	1	1	< 1	< 1	1	1
Calciumkarbonate	12	13	14	15	17	16	20	10	6	8	10
Siderit	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2
2:1 dioc. Schichtsilikate (Ill, Smt, Musc., Ill/Smt WL)	33	31	31	31	30	31	30	33	36	35	34
Kaolinit	24	23	23	22	21	21	21	24	23	26	25
Clinochlor Mg/Fe	8	8	8	8	8	7	7	8	7	8	8
Na/Ca-Feldspat	1	2	2	2	1	2	2	1	1	1	1
K-Feldspat	3	3	3	3	2	3	3	3	3	4	3
Goethit	1	< 1	< 1	< 1	1	1	1	1	< 1	1	1
Anatas/Rutil	1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	1	1	1
Apatit/APS	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Summe Karbonate	14	15	17	17	19	18	21	12	8	10	12
Scheibler	15	15	16	16	17	23	21	13	6	9	8
KAK meq/100g	11	11	11	11	12	13	12	13	14	14	14

Callovo-Oxfordium Tonstein

Die Ergebnisse der quantitativen mineralogischen Phasenanalyse sind in Tab. 5.5 angegeben. Die Probe 22_05 besitzt mit 45 Gew.-% den höchsten Karbonatgehalt. Die restlichen Proben haben einen Karbonatgehalt von 22 - 26 Gew.-%. Kaolinit wurde durch Infrarotspektroskopie in den Proben 22_05, VL7 und VL8 nachgewiesen. Die Probe 23_05 enthält keinen Kaolinit (Abb. 5.12). Der Anteil quellfähiger Schichten beträgt ca. 30 % bezogen auf die Summe der dioktaedrischen 2:1 Schichtsilikate.

Tab. 5.5: Mineralogische Zusammensetzung des Callovo-Oxfordium Tonsteins.

	22/05	23/05	VL7	VL8
Pyrit	3	3	3	3
Quarz	12	19	20	20
Calciumkarbonate	38	23	16	16
Siderit	1	< 1	1	1
Dolomit	6	3	5	4
2:1 dioc. Schichtsilikate (Ill, Smt, Musc., Ill/Smt WL)	31	45	47	46
Kaolinit	3		2	2
Chlorit	3	3	3	4
Na/Ca-Feldspat	1	2	1	1
K-Feldspat	2	1	2	2
Goethit	< 1	< 1	< 1	< 1
Anatas/Rutil	< 1	< 1	< 1	< 1
Apatit/APS	< 1	< 1	< 1	< 1
Summe Karbonate	45	26	22	22
Scheibler	36	22	20	20
KAK meq/100g	7	18	16	16

**Abb. 5.12:** IR-Spektren der Proben 22_05 (rot) und 23_05 (blau). Die Bandenpositionen von Kaolinit sind durch schwarze Balken gekennzeichnet, die von Illit/Muskovit durch graue.

Die größten Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung des Opalinustons und des Callovo-Oxfordium Tonsteins sind im Tonmineralgehalt festzustellen. Der Kaolinitgehalt liegt beim Opalinuston etwa zwischen 20 und 25 Gew.-%, während der Callovo-Oxfordium Tonstein maximal 3 Gew.-% aufweist. Der Chlorit-Gehalt ist beim Callovo-Oxfordium Tonstein um etwa 5 Gew.-% geringer und liegt ebenfalls bei etwa 3 Gew.-%. Ein höherer

Anteil an 2:1-Schichtsilikaten mit etwa 45 Gew.-% gegenüber ca. 30 Gew.-% ist entsprechend im Opalinuston vorhanden. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass der Callovo-Oxfordium Tonstein einen Dolomitgehalt von 3 – 6 Gew.-% besitzt, während im Opalinuston kein Dolomit nachgewiesen werden konnte.

5.2.2 Mechanische Eigenschaften

Opalinuston:

Im Rahmen des *Heater-Experiments* (HE-B) in Mont Terri (Schweiz) wurden mechanische Untersuchungen an Opalinustonproben durchgeführt (Göbel et al., 2007). Dabei handelt es sich um uni- und triaxiale Kompressionsversuche bei unterschiedlichen Temperaturen (Raumtemperatur, 80 °C, 120 °C). Die Orientierung der Bohrkerne ist parallel (p-Proben), senkrecht (s-Proben) und in einem Winkel von 45° (z-Proben) zur Schichtung. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 5.13 dargestellt. Proben, die senkrecht zur Schichtung belastet wurden (s-Proben, Bohrung BHE-B2) zeigen unterschiedlich hohe Festigkeiten (Schnier, 2004). Es wurde die These aufgestellt, dass entweder die mineralogische Zusammensetzung oder das Gefüge der Proben eine Rolle spielt.

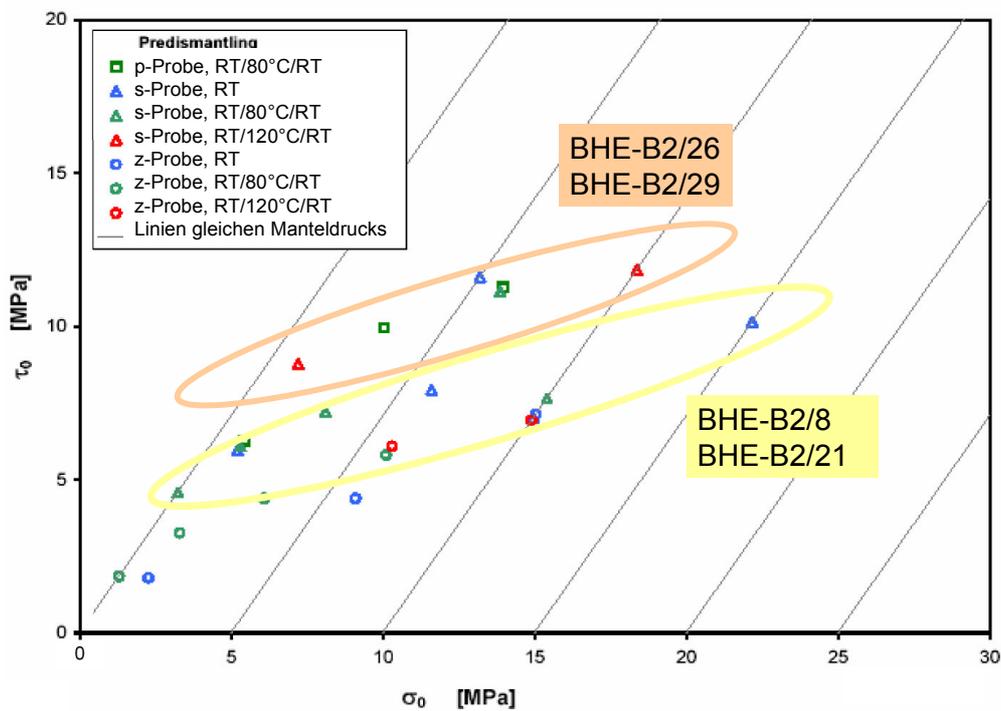


Abb. 5.13: Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen aus der Bohrung BHE-B2 (Schnier, 2004).

Die Ergebnisse der uni- und triaxialen Kompressionsversuche der s-Proben aus den Bohrungen BLT 12 und BLT 5 sind in Abb. 5.14 dargestellt (Schnier & Stührenberg, 2006).

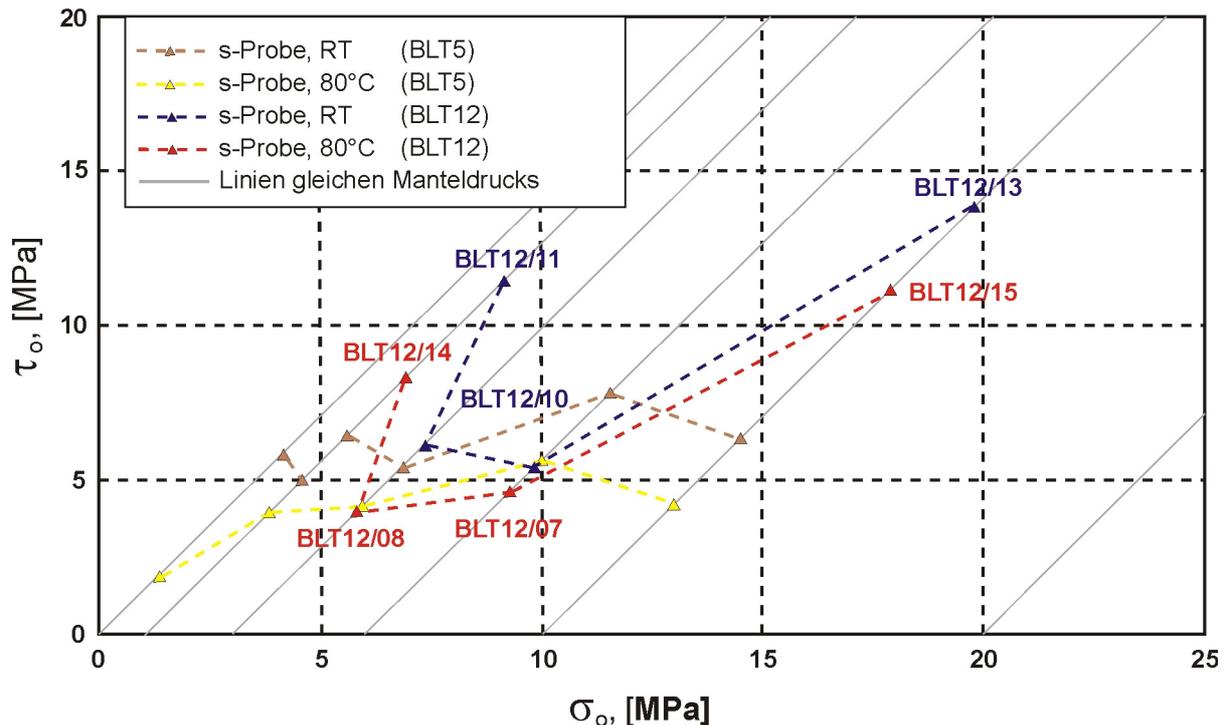


Abb. 5.14: Ergebnisse der uni- und triaxialen Kompressionsversuche der Proben aus den Bohrungen BLT 12 und BLT 5 (Schnier & Stührenberg, 2006).

Es zeigt sich, dass unabhängig von den verschiedenen Bohrungen, die bei 80 °C (gelb und rot) gemessenen Proben eine niedrigere Festigkeit aufweisen als die Proben, die bei Raumtemperatur (braun und blau) gemessen wurden (Abb. 5.14). Der Unterschied beträgt etwa 20 – 25 % (Schnier & Stührenberg, 2006). Die Festigkeiten der Proben aus der Bohrung BLT 12 zeigen stärkere Unterschiede als die der Bohrung BLT 5. Die Proben BLT12/08, BLT 12/07 und BLT 12/10 weisen vergleichsweise niedrigere Festigkeiten auf als die Proben BLT 12/11, BLT 12/13, BLT 12/14, und BLT 12/15. Diese Unterschiede konnten bisher nicht erklärt werden. Es wurde die These aufgestellt, dass entweder die mineralogische Zusammensetzung oder das Gefüge der Proben eine Rolle spielt. Dies wurde hier systematisch untersucht.

Callovo-Oxfordium Tonstein:

Die Ergebnisse der Echt-Triaxialversuche an Callovo-Oxfordium Tonsteinen (Bure) von Naumann & Plischke (2005) zeigen, dass Proben mit höherem Karbonatgehalt eine höhere Festigkeit aufweisen (Abb. 5.15). Die Steifigkeit der Proben nimmt mit zunehmendem Karbonatgehalt ebenfalls zu (Abb. 5.16).

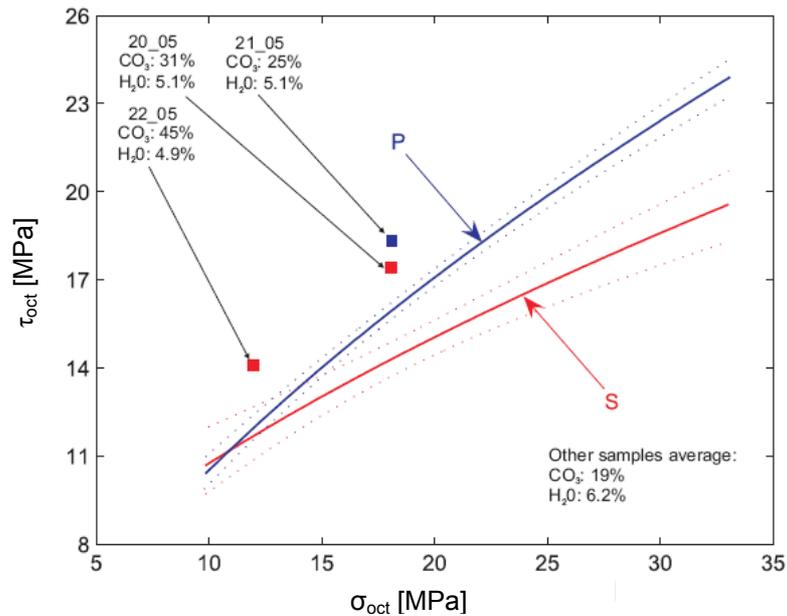


Abb. 5.15: Scherfestigkeit als Funktion der Normalspannung in der Oktaeder-Darstellung für Tonstein aus Bure bei Belastung in P- und S-Geometrie. Die Modellkurven folgen aus der Anpassung an das Hoek-Brown Kriterium für die Bruchfestigkeit. Die Punktlinien repräsentieren die einfache Standardabweichung ($\pm 1\sigma$) von den Mittelwerten für p- bzw. s-Geometrie. Herausgehoben sind Messpunkte mit signifikant abweichenden Festigkeitsverhalten. Das abweichende Verhalten wird auf den hohen Karbonatgehalt (vereinfacht als CO_3 dargestellt) zurückgeführt (Naumann & Plischke, 2005).

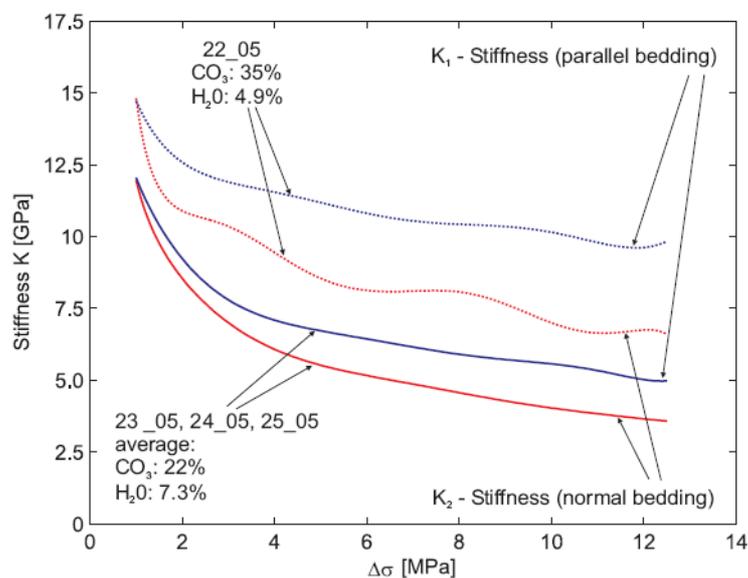


Abb. 5.16: Steifigkeitskennwert ($E^* = \Delta\sigma_1 / \Delta\epsilon_1$) aus dem ersten Ent- und Wiederbelastungszyklus eines Festigkeitsversuchs. Die beiden dargestellten Probenwürfel wurden parallel und senkrecht zur Schichtung belastet. Aus der Belastung parallel zur Schichtung resultiert generell die höhere Steifigkeit des Tonsteins, wobei der höhere Karbonatgehalt (vereinfacht als CO_3 dargestellt) für beide Belastungsgeometrien die höhere Steifigkeit liefert (Naumann & Plischke, 2005).

Von den hier dargestellten Proben wurde das Gefüge der Proben 22_05 (Karbonatgehalt: 45 Gew.-%) und 23_05 (Karbonatgehalt: 26 Gew.-%) untersucht. Diese Proben wurden ausgewählt, da sie im Vergleich zum Opalinuston, dessen Festigkeit mit steigendem Karbonatgehalt abnimmt, ein entgegen gesetztes mechanisches Verhalten zeigen. Die These ist, dass die Ausbildung der Karbonate und die Korngrößenverteilung Ursache für diese Unterschiede sein könnten.

5.2.3 Mikrogefüge / Karbonatklassifizierungsmodell

Opalinuston

Die optischen Untersuchungen der polierten Schliffe des Opalinustons zeigen eine tonige Matrix, in der sich feinkörnige bis grobkörnige Klasten befinden. Dabei handelt es sich meist um karbonatische Schalenfragmente (Abb. 5.17 a). Des Weiteren sind framboidale Pyrit-Aggregate zu erkennen, die eine Größe von mehreren cm erreichen können (Abb. 5.17 b). Der Pyrit tritt aber auch in Form fein verteilter einzelner isomorpher Kristalle auf.

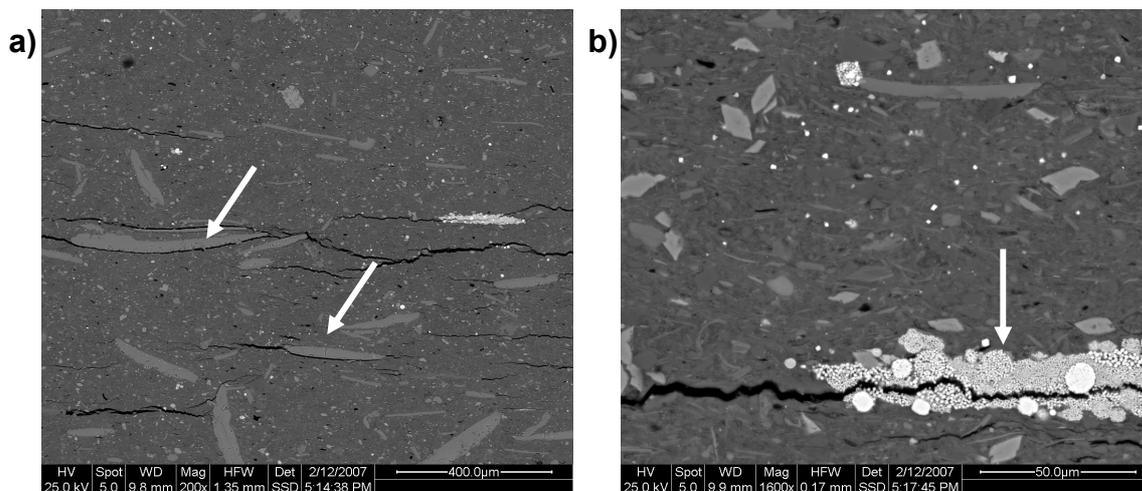


Abb. 5.17: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (BSE) von polierten Anschliffen des Opalinustons **a)** Schalenbruchstücke in toniger Matrix (polierter Anschliff) **b)** Framboidal ausgebildeter Pyrit (polierter Anschliff).

Die Abb. 5.18 zeigt Rasterelektronmikroskopie-Aufnahmen der abgetrennten $> 63 \mu\text{m}$ Fraktion der Probe BHE 1/19. Hier ist die dreidimensionale Morphologie der grobkörnigen Partikel erkennbar. Die karbonatischen Schalenbruchstücke sind plattig ausgebildet und zeigen glatte Oberflächen (Abb. 5.18 a). In Abb. 5.18 b ist ein grobkörniges framboidal ausgebildetes Pyritaggregat mit einer Größe von ca. $300 \mu\text{m}$ dargestellt.

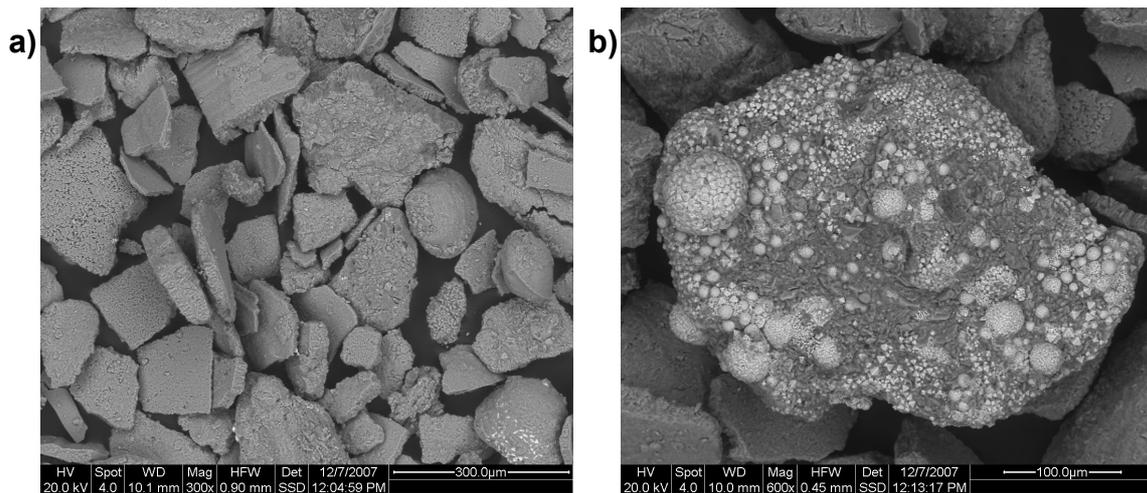


Abb. 5.18: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (BSE) der abgetrennten $> 63 \mu\text{m}$ Fraktion der Opalinustonprobe BHE 1/19 **a)** Plattig ausgebildete karbontische Schalenbruchstücke mit glatter Oberfläche **b)** Framboidal ausgebildetes Pyritaggregat.

Für die Untersuchung des Gefüges der BHE-Proben wurden pro Probe jeweils drei benachbarte Felder mit einer Breite von ca. 1 mm untersucht. Für die REM/EDX-Untersuchungen (also chemisches *Mapping*) wurden zunächst Bruchstücke verwendet, die frisch gebrochen wurden. In Abb. 5.19 sind die Ergebnisse für jeweils ein Beispiel aus dem Bereich mit hoher bzw. niedriger Festigkeit der elektronenmikroskopischen Untersuchung abgebildet. Die Abb. 5.19 a, c und d zeigen die Probe BHE-B2/21 (niedrige Festigkeit) und b, d und f die Probe BHE-B2/29 (hohe Festigkeit). Die Karbonatgehalte der Proben sind etwa gleich.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Gehalt an Schalenresten und Spurenfossilien in der Probe BHE-B2/21 höher ist und mehr Risse vorhanden sind (Abb. 5.19 a & b). Die Risse verlaufen meist entlang von Diskontinuitäten wie Schalenresten und im Bereich der Spurenfossilien. In der Probe BHE-B2/29 ist demgegenüber eine homogene Verteilung von Si und Ca zu erkennen (Abb. 5.19 c & d). Diese Elemente indizieren zum einen Silikate und Quarz und zum anderen Calcit und Gips. Pyritaggregate (Framboide), die durch den Fe-Gehalt angezeigt werden (Abb. 5.19 e & f), sind in der Probe BHE-B2/21 erkennbar. Ausschließlich fein verteilter Pyrit ist in der Probe BHE-B2/29 vorhanden. Diese Ergebnisse werden durch das Elementverteilungsbild von Schwefel bestätigt (nicht dargestellt).

Artefakte, also Risse oder Mineralneubildungen, die durch Trocknung und Oxidation des Pyrits während der Probenahme und Lagerung entstehen, können jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse indizieren, dass die Mikrostruktur einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat.

Zur Verifizierung dieser These wurden von den Proben aus der BLT 12-Bohrung polierte Anschliffe hergestellt und optisch untersucht. Diese Proben eignen sich hierzu, weil sehr starke Unterschiede in den Festigkeiten dieser Proben festgestellt wurden.

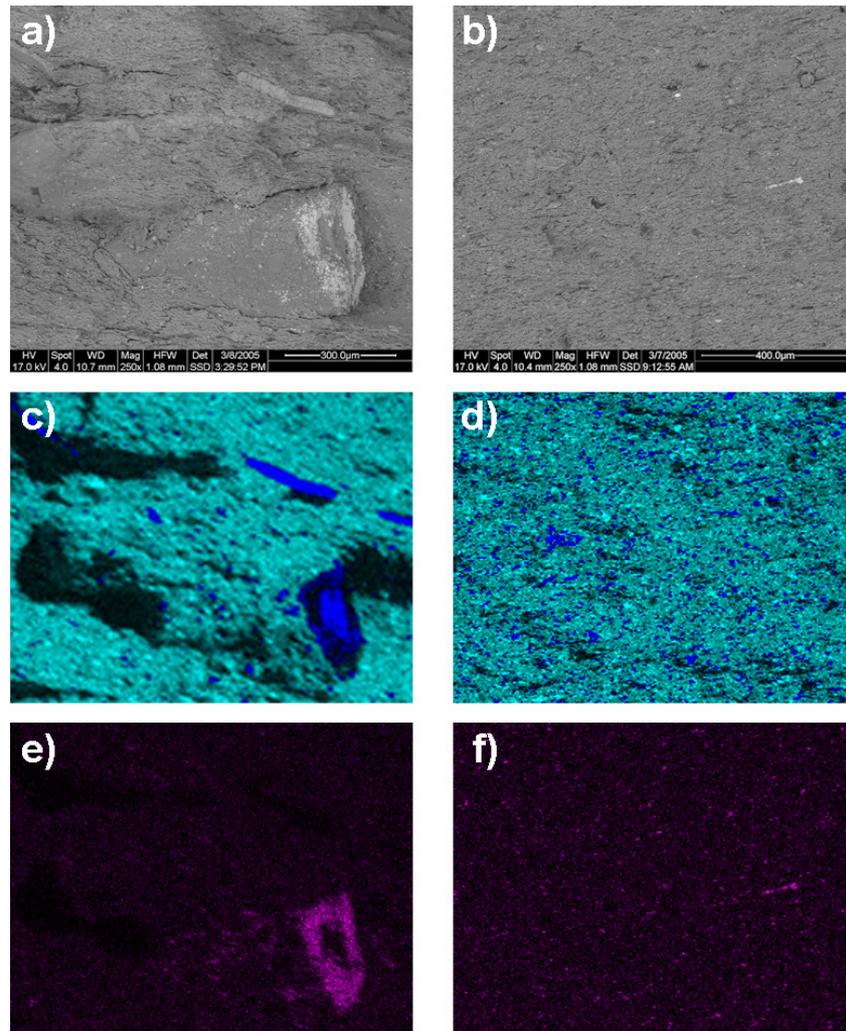


Abb. 5.19: Linke Spalte BHE-B2/21, rechte Spalte BHE-B2/29 **a & b)** Rückstreuelektronenbild (1,08 x 1,08 mm) **c & d)** Elementverteilungsbilder von Si (hellblau) und Ca (dunkelblau) **e & f)** Elementverteilungsbilder Fe.

Bei der Untersuchung der BLT-Proben ist zu beobachten, dass der Verlauf von Rissen häufig schichtparallel und entlang der Korngrenzen von großen und „glatten“ Schalenfragmenten erfolgt. Die Risse beginnen häufig an den Kanten dieser grobkörnigen Schalen. Von dort verlaufen die Risse in die tonige Matrix, wo sie entweder zur nächsten Schale fortlaufen oder enden. Dies ist am Beispiel der Probe BLT 12/07 in Abb. 5.20 zu sehen. Teilweise sind die Risse mit Gips verfüllt und dadurch abgedichtet.

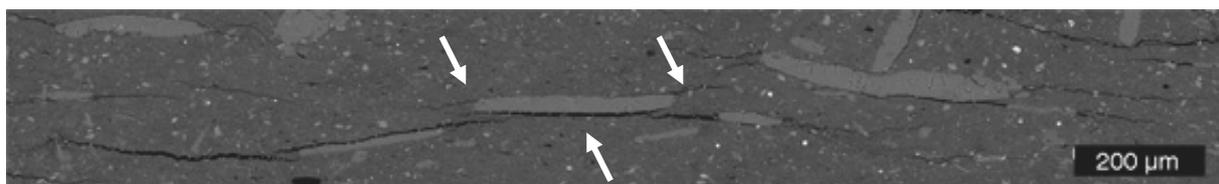


Abb. 5.20: Opalinuston BLT 12/07. Schalenfragmente in toniger Matrix. Verlauf von Rissen entlang der Korngrenzen und Kanten von groben Schalenbruchstücken.

Vergleich REM-BSE-Bilder und Bildanalyse unterschiedlich fester Tonsteine

Die Abb. 5.21 und Abb. 5.22 zeigen einen Vergleich des Gefüges der Proben BLT 12/08 und BLT 12/14 (mechanische Versuche bei RT) sowie der Proben BLT 12/10 und BLT 12/11 (mechanische Versuche bei 80 °C). Dabei weisen die Proben BLT 12/08 und BLT 12/10 niedrigere Festigkeiten auf als die Proben BLT 12/14 und BLT 12/11. Die Proben BLT 12/14 und BLT 12/11 wurden bei einem Manteldruck von 1 MPa getestet, während die Manteldruck bei der Messung der Proben BLT 12/08 und BLT 12/10 3 MPa betrug. Mit zunehmendem Manteldruck sollte die Festigkeit der getesteten Proben zunehmen. Dies ist hier jedoch nicht der Fall. Die Proben BLT 12/14 und BLT 12/11 zeigen deutlich höhere Festigkeiten (vgl. Abb. 5.14). Abb. 5.21 a und b zeigen die Rückstreuелеktronenbilder eines typischen Bildausschnitts der Anschliffe der Proben BLT 12/08 und BLT 12/14 und Abb. 5.21 c und d die „extrahierten Karbonate“, die für die Bildanalyse genutzt wurden. Es ist zu erkennen, dass der Anteil an groben Schalenbruchstücken in der weniger festen Probe BLT 12/08 wesentlich höher ist. Die Probe BLT 12/14 zeigt dagegen wenige lang gestreckte Karbonatpartikel und überwiegend feine, kugeligere Partikel. Anhand der Probe BLT 12/08 (niedrigere Festigkeit) ist auch der Verlauf von Rissen entlang von Korngrenzen der Karbonate gut zu erkennen. Die Risse laufen nicht nur parallel zur Schichtung, sondern auch senkrecht (Bildmitte). Auch bei diesem senkrecht verlaufenden Riss sind senkrecht ausgerichtete Karbonatpartikel zu erkennen.

Der Vergleich der BSE-Bilder der Proben BLT 12/10 (niedrigere Festigkeit) und BLT 12/11 (höhere Festigkeit) zeigt einen höheren Gehalt an karbonatischen Schalenbruchstücken in der Probe BLT 12/10 (Abb. 5.22 a & c). Auch in der Probe BLT 12/11 (Abb. 5.22 b & d) liegen grobkörnige Schalenbruchstücke vor. Die Anzahl ist jedoch geringer, so dass die Schalenbruchstücke weiter voneinander entfernt und isoliert in der Matrix liegen.

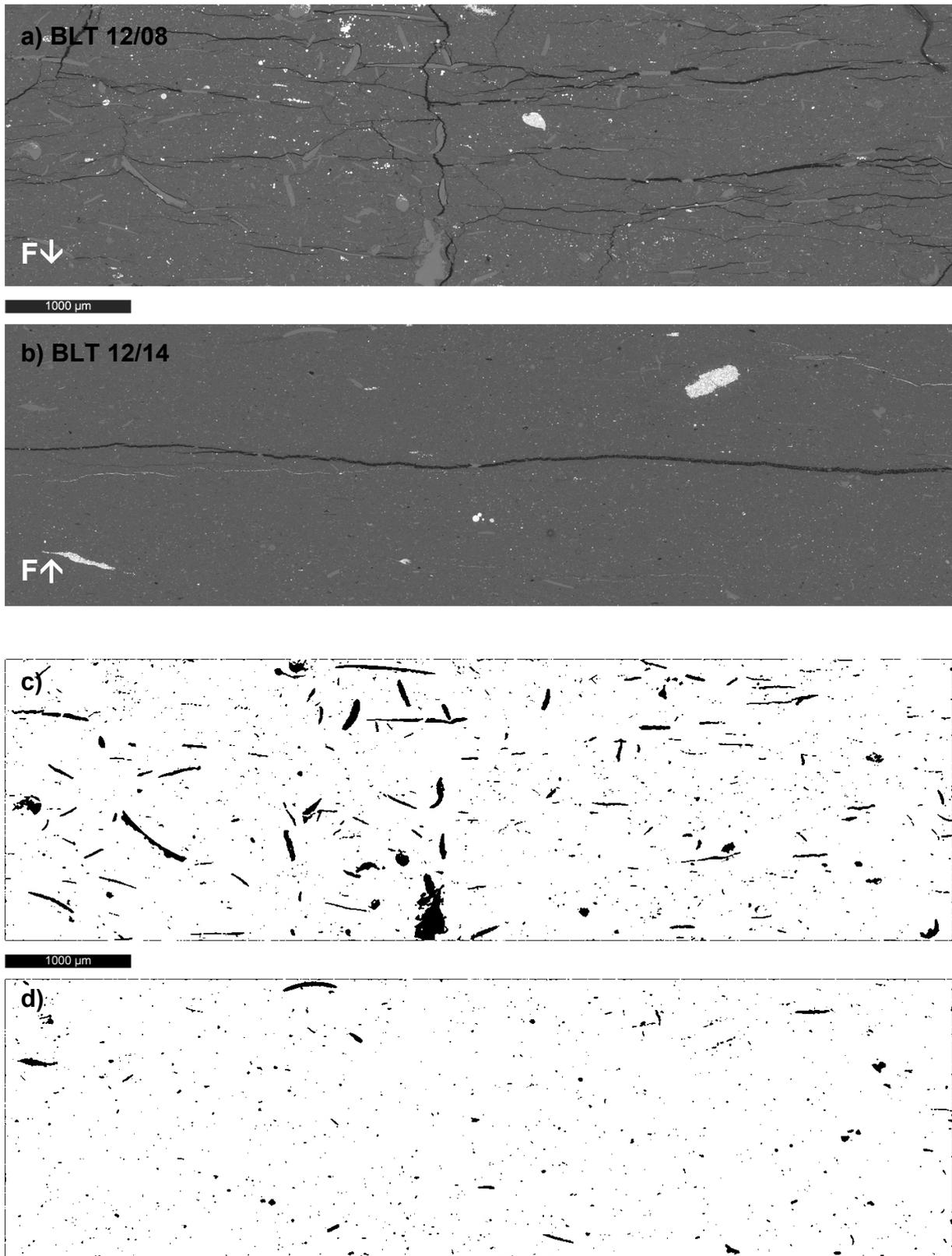


Abb. 5.21: Vergleich der Proben **a)** BSE-Bild BLT 12/08 (niedrige Festigkeit F↓) und **b)** BSE-Bild BLT 12/14 (hohe Festigkeit F↑) **c)** bildanalytisch extrahierte Karbonate BLT 12/08 **d)** bildanalytisch extrahierte Karbonate BLT 12/14.

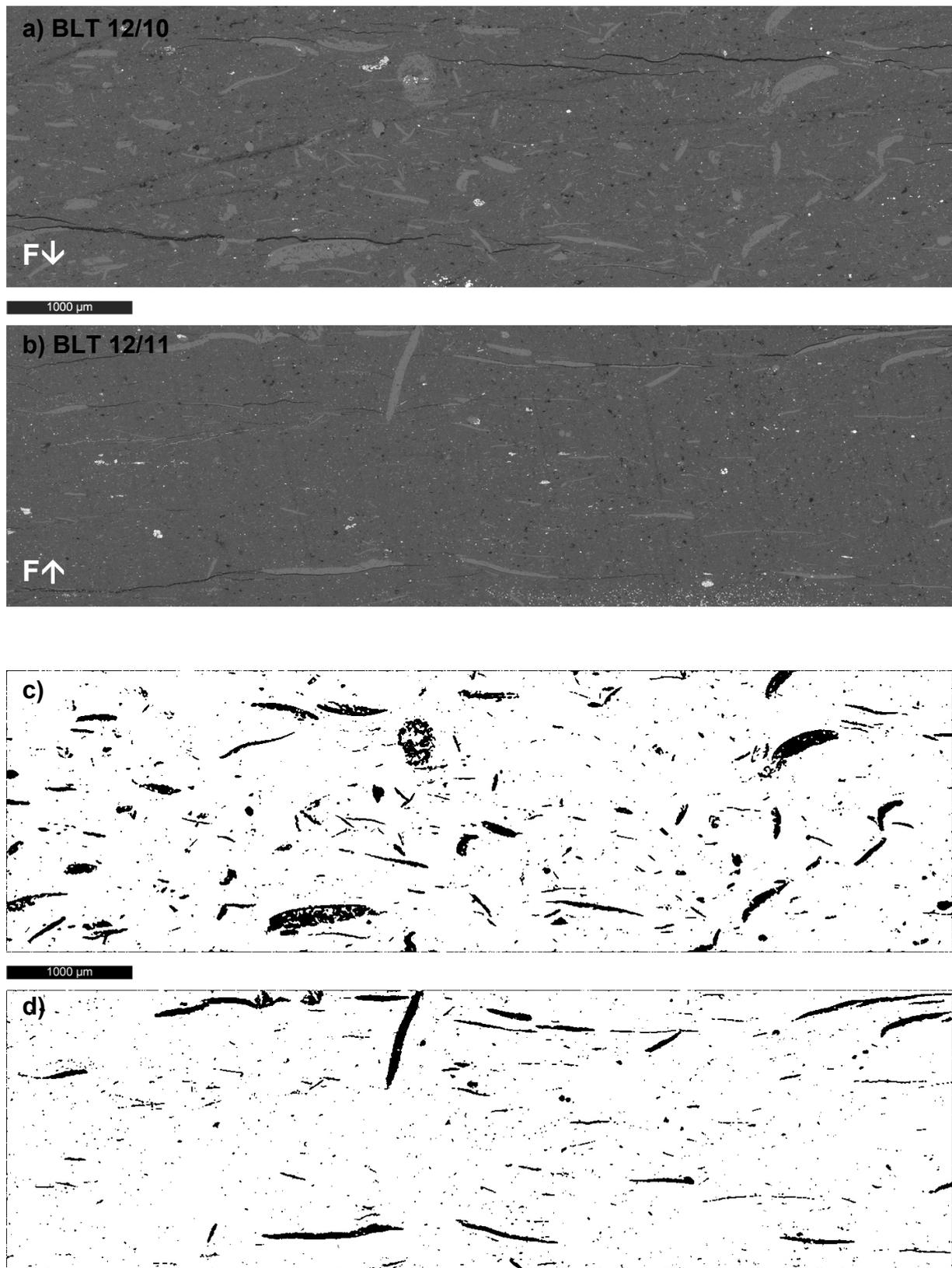


Abb. 5.22: Vergleich der Proben **a)** BSE-Bild BLT 12/10 (niedrige Festigkeit F↓) und **b)** BSE-Bild BLT 12/11 (hohe Festigkeit F↑) **c)** bildanalytisch extrahierte Karbonate BLT 12/10 **d)** bildanalytisch extrahierte Karbonate BLT 12/11.

Die Bildanalyse zeigt bei allen Proben eine Einregelung der Karbonate subparallel zur Schichtung mit einer Verkippung von 20° bis zu 40° . Es treten jedoch auch Partikel mit einer steileren Verkippung und senkrecht stehende Partikel auf. Zur statistischen Bewertung dieses Zusammenhangs sind in Abb. 5.23 a die Winkel der längsten Achse (Orientierung) gegen den *Aspect ratio* (längste Achse / kürzester Achse) der Proben BLT 12/08 und BLT 12/14 aufgetragen. Zur Veranschaulichung der Bedeutung der Lage der Datenpunkte im Diagramm ist die zugehörige Partikelform schematisch im kleinen Diagramm (Mitte) dargestellt.

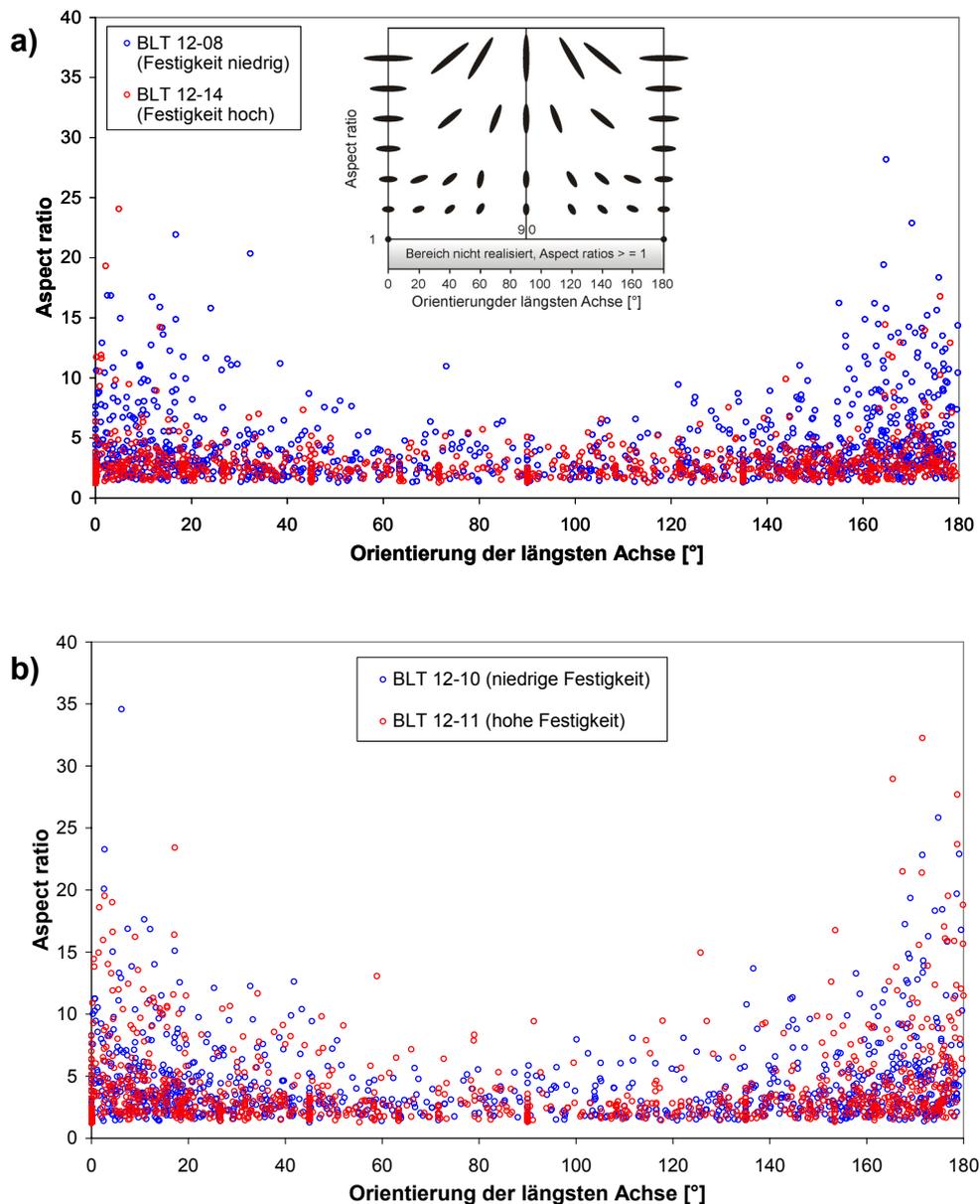


Abb. 5.23: Vergleich der Orientierung der Karbonate gegen den *Aspect ratio* der Proben **a)** BLT 12/08 (blau F↓) und BLT 12/14 (rot F↑) **b)** BLT 12/10 (blau F↓) und BLT 12/11 (rot F↑). Es wurden 2000 Partikel pro Probe analysiert. Im kleinen Ausschnitt (Mitte) sind schematisch die Kornformen, je nach Lage des Datenpunkts im Diagramm, dargestellt.

Der Vergleich dieser beiden Proben zeigt deutlich niedrigere *Aspect ratios*, also isometrischere Partikel, der Probe BLT 12/14 (höhere Festigkeit). Beim Vergleich der Proben

BLT 12/10 und 12/11 (Abb. 5.23 b) ist ein ähnlicher Trend zu erkennen, jedoch nicht so deutlich.

In Abb. 5.24 ist die Häufigkeit des Winkels der längsten Achse der Karbonatpartikel zur Schichtung in 15° Schritten dargestellt. Abb. 5.24 a zeigt den Vergleich der Proben BLT 12/08 und BLT 12/14. Es ist zu erkennen, dass über 40 % der Partikel in einem Winkel zwischen 0 und 15 ° zur Schichtung verkippt sind, also etwa parallel zur Schichtung verlaufen. Bei der Probe BLT 12/08 ist dieser Anteil etwas höher. Nur etwa 20 % der gemessenen Partikel weisen einen Winkel > 45 ° auf. Für die Proben BLT 12/10 und 12/11 zeigt sich ein ähnliches Bild (Abb. 5.24 b).

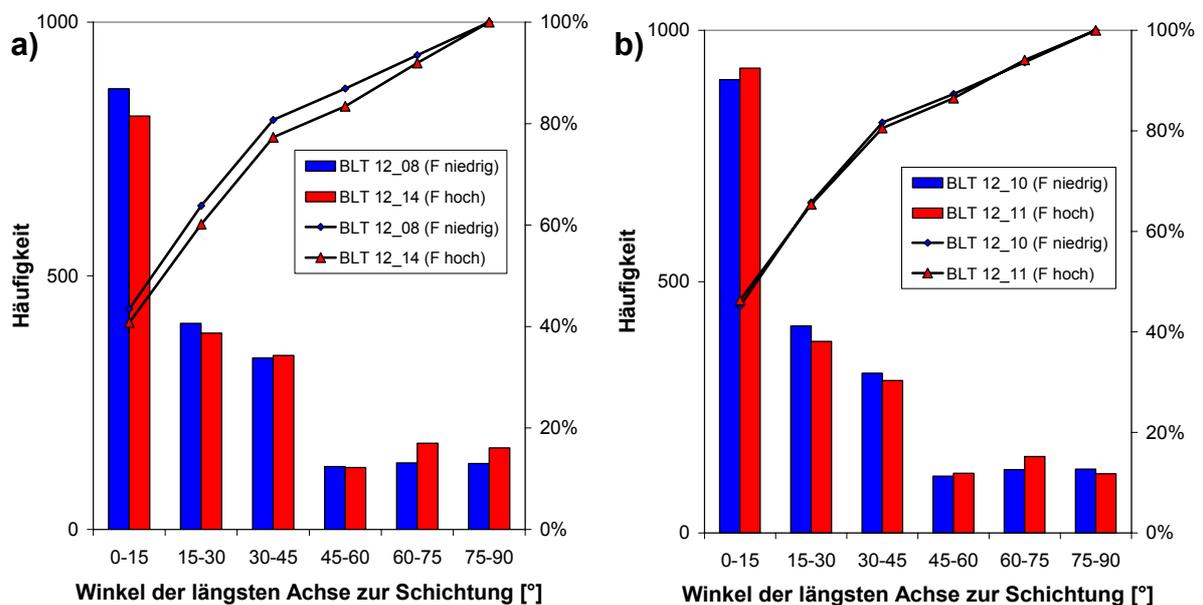


Abb. 5.24: Häufigkeit und kumulative Häufigkeit (%) des Winkels der längsten Achse der Karbonatpartikel zur Schichtung anhand von 2000 ausgewerteten Partikeln der Proben **a)** BLT 12/08 und BLT 12/14 **b)** BLT 12/10 und BLT 12/11. Blau gekennzeichnete Proben weisen eine geringere Festigkeit auf (F = Festigkeit).

Abb. 5.25 zeigt die *Aspect ratios* (längste Achse / kürzeste Achse) der Karbonatpartikel aller untersuchten Proben. Zur Veranschaulichung der Bedeutung der Lage der Datenpunkte im Diagramm für die Partikelform ist dies schematisch im kleinen Diagramm (rechte obere Ecke) dargestellt. Partikel, deren Achsen gleich lang sind und somit auf der $y = x$ -Geraden liegen, sind isometrisch ausgebildet (Kreise). Diese Kreise werden mit zunehmender Achsenlänge größer. Je größer das Verhältnis von längster Achse zu kürzester Achse ist, umso gestreckter ist die Form der Partikel (Zunahme nach rechts).

Es ist zu erkennen, dass mit Ausnahme der Probe BLT 12/11 die *Aspect ratios* der Proben mit höherer Festigkeit geringer sind und die Körner somit isometrischer ausgebildet sind. Proben mit geringeren Festigkeiten sind rot dargestellt (BLT 12/07, BLT 12/08, BLT 12/10) und die mit höherer Festigkeit blau (BLT 12/11, BLT 12/13, BLT 12/14 & BLT 12/15).

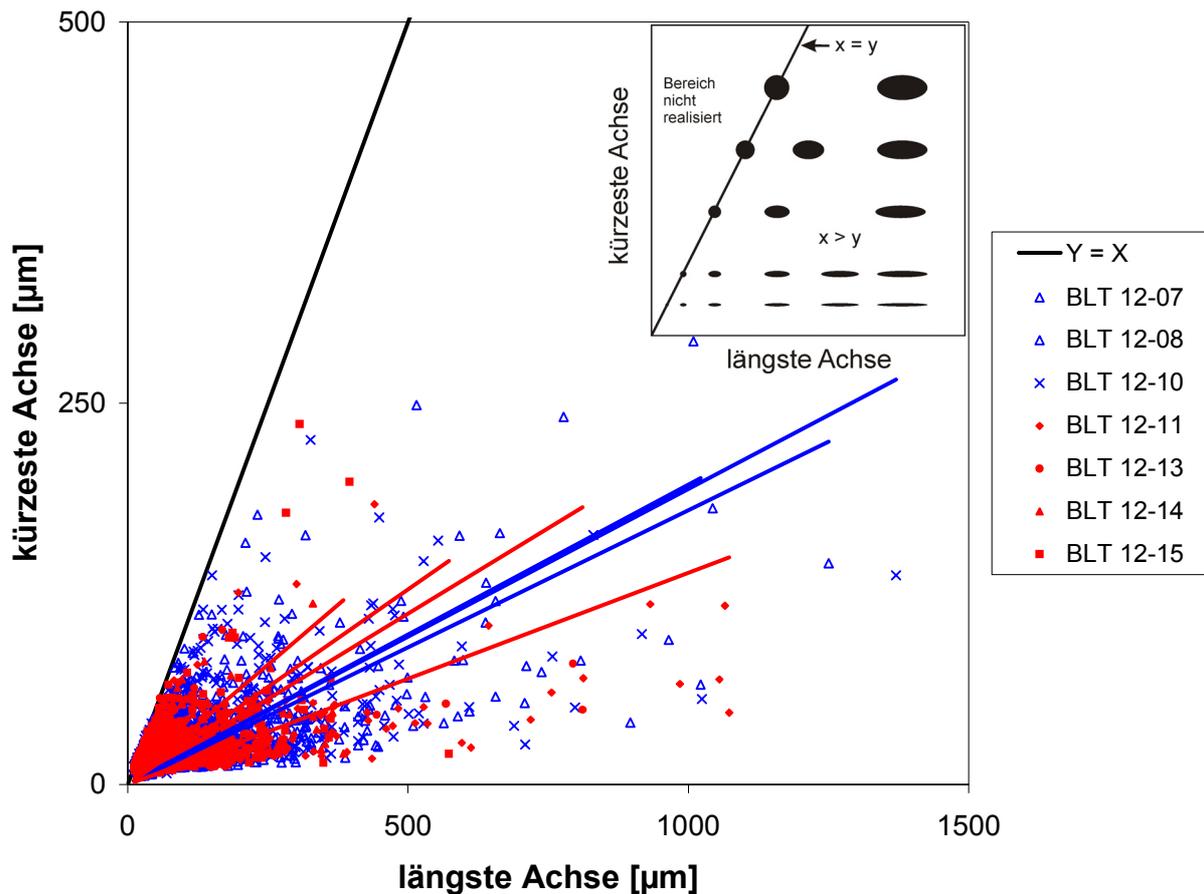


Abb. 5.25: Vergleich des *Aspect ratios* = längste Achse / kürzeste Achse der Karbonatpartikel (jeweils 2000 Partikel) aller Proben aus der Bohrung BLT 12. Blau: Proben mit niedriger Festigkeit, rot: Proben mit hoher Festigkeit. Blaue Datenpunkte sind z.T. durch roten verdeckt. Im kleinen Ausschnitt rechte obere Ecke sind schematisch die Kornformen, je nach Lage des Datenpunkts im Diagramm, dargestellt.

Die aus Bildanalysen extrahierte Korngrößenverteilung der karbonatischen Bestandteile der Proben BLT 12/08, BLT 12/14, BLT 12/10 und BLT12/11 ist in Abb. 5.26 dargestellt. Dafür wurden pro Probe 2000 Partikel analysiert. Abb. 5.26 a zeigt den Vergleich der Proben BLT 12/08 (niedrige Festigkeit) und BLT 12/14 (hohe Festigkeit). Es ist zu erkennen, dass die Probe BLT 12/08 einen deutlich höheren Anteil grobkörniger ($> 63 \mu\text{m}$) Karbonatpartikel aufweist. In Probe BLT 12/14 gibt es nur einen geringen Anteil an Partikeln $> 63 \mu\text{m}$. Die Korngrößenverteilung der Proben BLT 12/10 und BLT 12/11 zeigt einen ähnlichen Trend (Abb. 5.26 b). Hier ist der Anteil von grobkörnigen Partikeln in der Probe BLT 12/10 höher als in BLT 12/11.

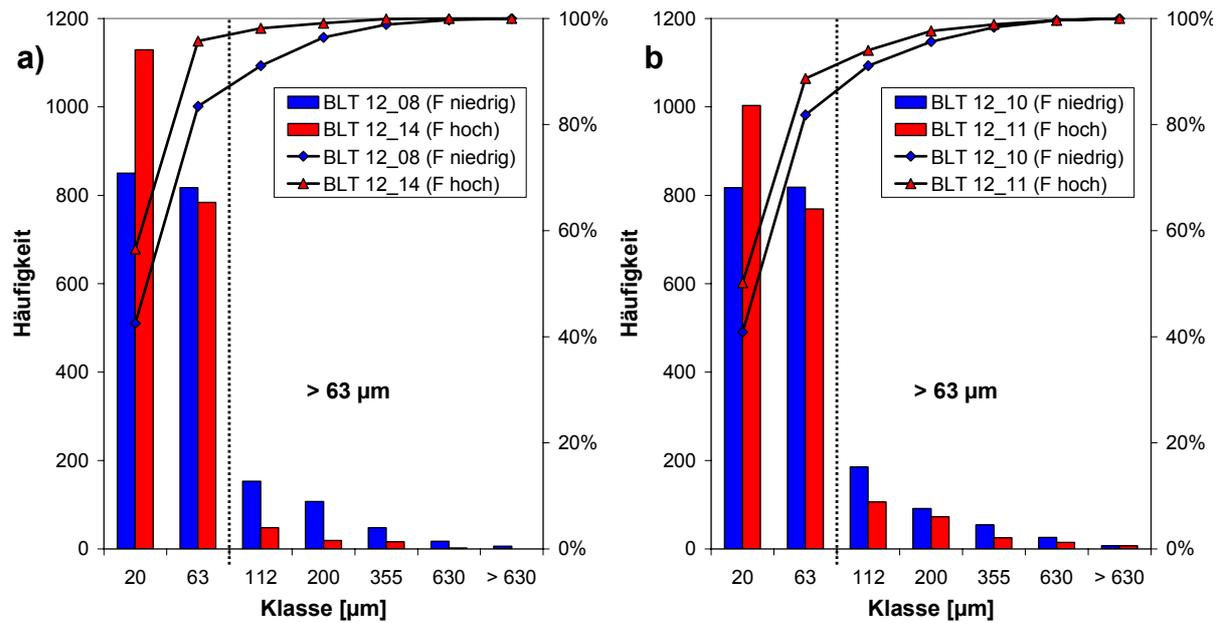


Abb. 5.26: Karbonat-Korngrößenverteilung aus Bildanalysen: Häufigkeit und kumulative Häufigkeit (%) anhand von 2000 ausgewerteten Partikeln der Proben **a)** BLT 12/08 und BLT 12/14 **b)** BLT 12/10 und BLT 12/11. Blau gekennzeichnete Proben weisen eine geringere Festigkeit auf.

Die Korngrößenverteilung aller untersuchten Proben ist in Abb. 5.27 dargestellt. Der Korngrößenverteilung liegen jeweils 2000 analysierte Partikel zugrunde (Ausnahme: BLT 12/07 nur 1599 Partikel). Die rot dargestellten Proben weisen höhere Festigkeiten auf. Gesteinsmechanisch relevant ist vermutlich der Bereich $> 63 \mu\text{m}$.

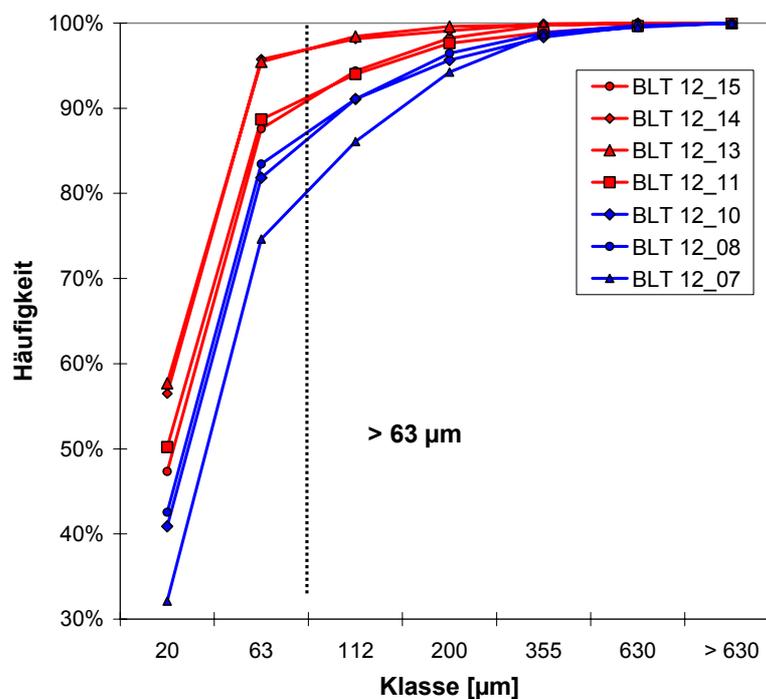


Abb. 5.27: Korngrößenverteilung aller BLT 12 Proben als kumulative Häufigkeit dargestellt. Die blau gekennzeichneten Proben weisen vergleichsweise niedrigere Festigkeiten auf.

Callovo-Oxfordium Tonstein

Der untersuchte Callovo-Oxfordium Tonstein besteht aus einer tonigen Matrix, die karbonatische Klasten (hellgrau) enthält (Abb. 5.28 a). Dabei handelt es sich zum einen um Schalenfragmente und zum anderen um idiomorph ausgebildete Kristalle (Abb. 5.28 b) und Neubildungen, die ohne starke Vergrößerung wie Schalen aussehen. Des Weiteren liegen Quarzkörner vor, die zum Teil gerundet und zum Teil kantig ausgebildet sind. Dolomite weisen häufig einen helleren Ca-reichen Rand auf. Die Ca/Mg-Karbonate zeigen häufig Zonierungen mit Mg-reichen und Mg-armen Bereichen (Abb. 5.28 c). Die Ca-Karbonate zeigen unregelmäßige Korngrenzen und eine Verzahnung mit der Matrix (Abb. 5.28 d). Es treten außerdem einzelne idiomorphe Pyritkristalle auf, sowie Pyritaggregate, die als Framboide ausgebildet sind.

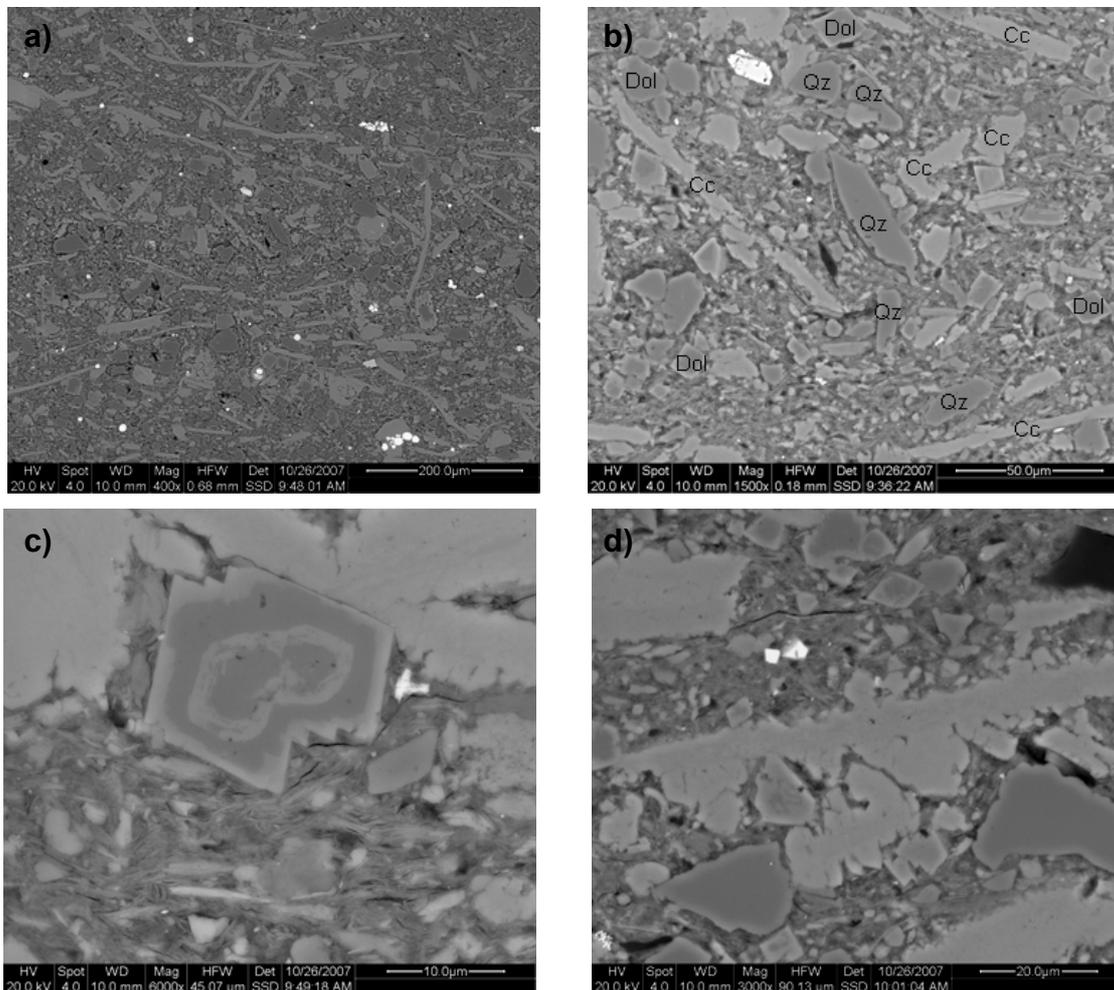


Abb. 5.28: Callovo-Oxfordium Tonstein 22_05 **a)** Verteilung feinkörniger Ca-Karbonate (hellgrau) in toniger Matrix **b)** Verteilung von Quarz (Qz), Dolomit (Dol) und Calcit (Cc) **c)** Zonierung eines ca. 20 µm großen Mg/Ca-Karbonats (helle Bereiche Mg-arm, dunkle Bereiche Mg-reich) **d)** Verzahnung der Ca-Karbonate.

Einen Vergleich des Gefüges der Callovo-Oxfordium Tonsteine 22_05 (Karbonatgehalt: 45 Gew.-%) und 23_05 (Karbonatgehalt: 26 Gew.-%) zeigt Abb. 5.29.

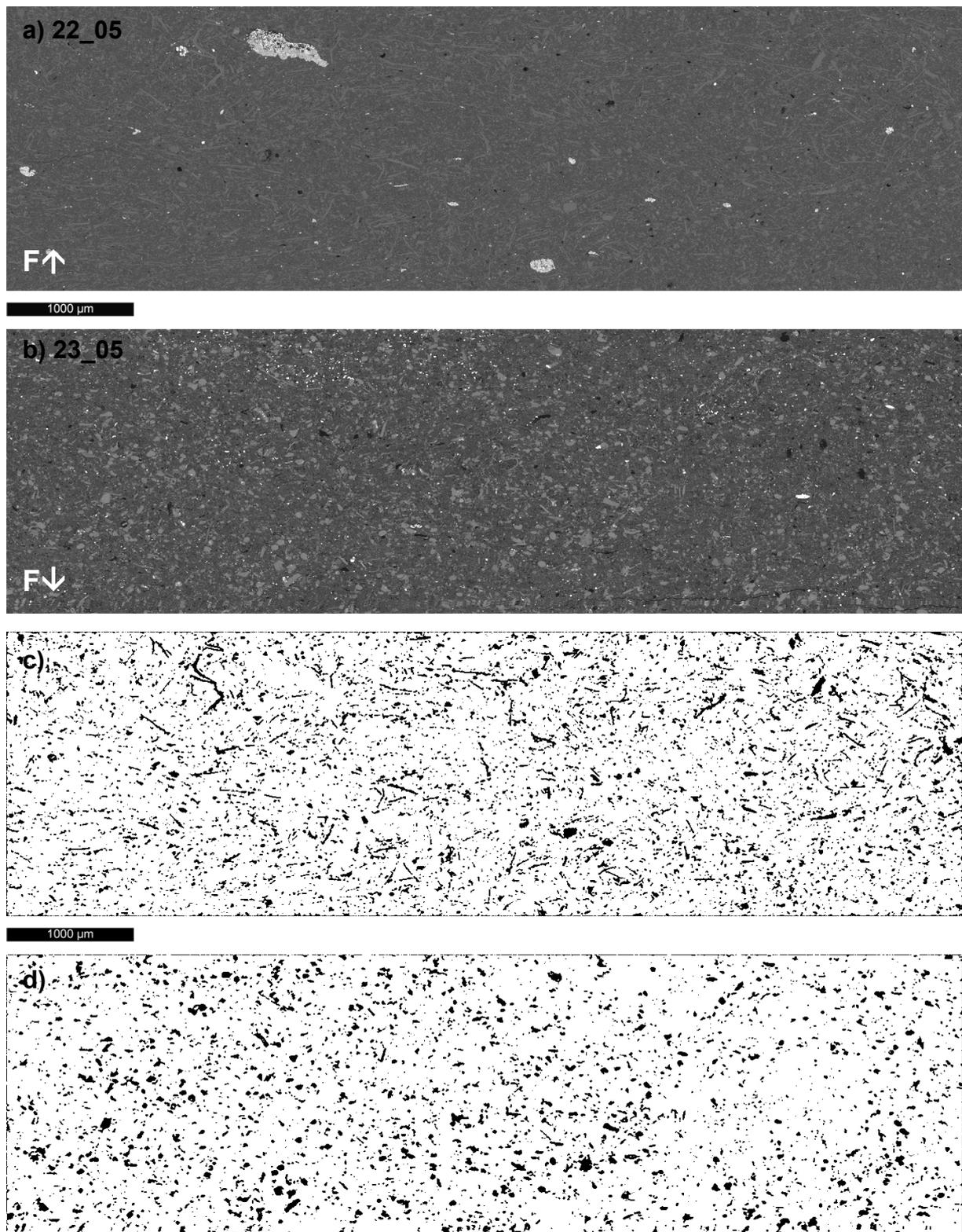


Abb. 5.29: Vergleich der Callovo-Oxfordium Tonsteinproben a) BSE-Bild 22_05 b) BSE-Bild 23_05 c) bildanalytisch extrahierte Karbonate 22_05 d) bildanalytisch extrahierte Karbonate 23_05.

Die Probe 22_05 weist höhere Festigkeiten auf, als die Probe 23_05. Abb. 5.29 a und b zeigen die Rückstreuелектронbilder eines typischen Bildausschnitts der polierten Anschliffe der Proben 22_05 und 23_05 und Abb. 5.29 c und d die bildanalytisch extrahierten Karbonate. Es ist erkennbar, dass die Karbonate generell feinkörnig ausgebildet und homogen in der tonigen Matrix verteilt sind. Die Karbonate der Probe 22_05 zeigt feinkörnigere Karbonatpartikel, die gestreckt sind. Im Gegensatz dazu sind die Karbonate der Probe 23_05 kugelig ausgebildet. Für die Bildanalysen wurden höhere Auflösungen (1 Pixel = 1,5 μm) und entsprechend kleinere Bildausschnitte gewählt, da das Material so feinkörnig ist. Wichtige Informationen würden sonst nicht erfasst. Abb. 5.30 zeigt die Orientierung von jeweils 4000 analysierten Karbonatkörnern der Proben 22_05 (blau) und 23_05 (rot), gegen den *Aspect ratio* aufgetragen. Aus der Abbildung geht hervor, dass die *Aspect ratios* der Probe 22_05 höhere Werte aufweisen als die der Probe 23_05. Es ist eine Einregelung der Partikel parallel zur Schichtung zu erkennen. Diese ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, wie beim Opalinuston.

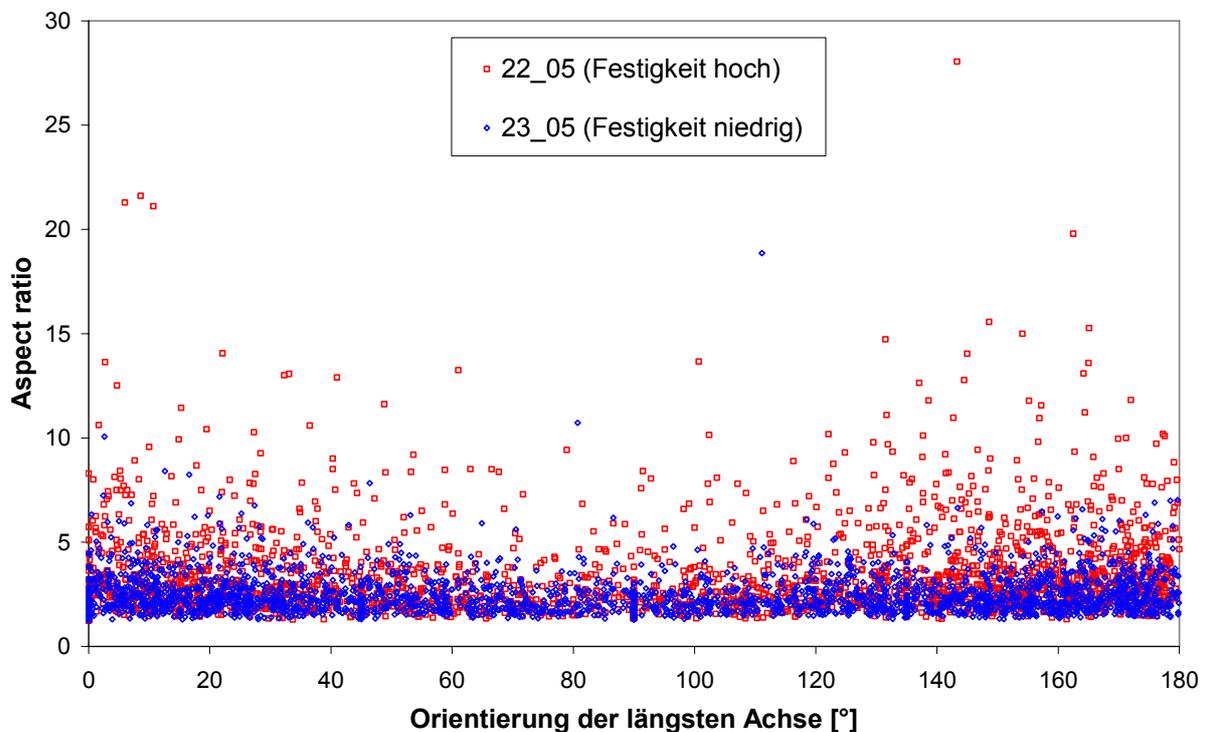


Abb. 5.30: Vergleich der Orientierung der Karbonate gegen den *Aspect ratio* der Proben 22_05 (rot, niedrige Festigkeit) und 23_05 (blau, hohe Festigkeit). Es wurden 4000 Partikel pro Probe analysiert. Rote Datenpunkte sind z.T. durch blaue verdeckt.

In Abb. 5.31 ist die Häufigkeit des Winkels der längsten Achse der Karbonatpartikel zur Schichtung in 15° Schritten dargestellt. Abb. 5.31 zeigt den Vergleich der Proben 22_05 und 23_05. Es ist zu erkennen, dass über 30 % der Partikel in einem Winkel zwischen 0 und 15° zur Schichtung verkippt sind, also etwa parallel zur Schichtung verlaufen. Etwa 30 % der gemessenen Partikel weisen einen Winkel > 45° auf.

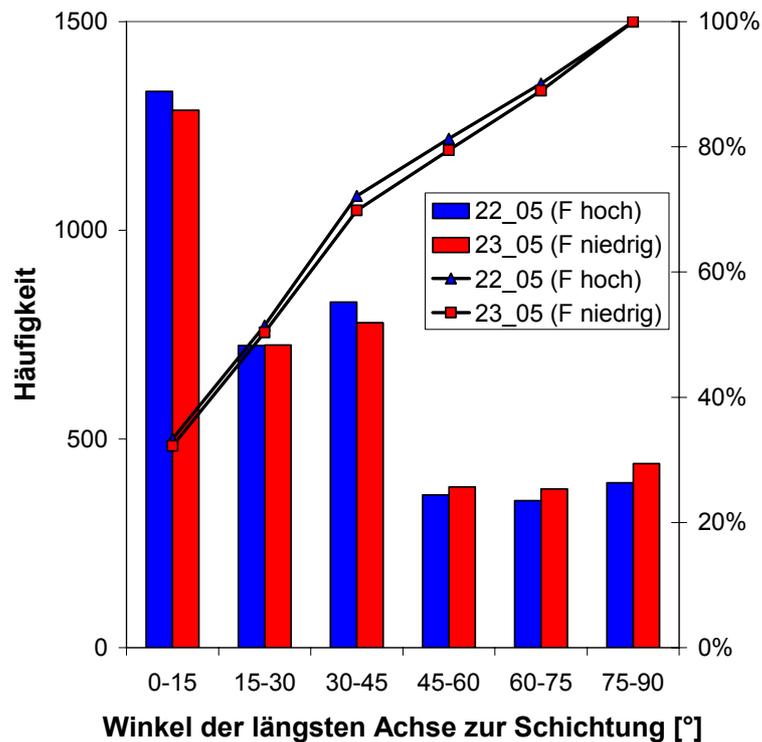


Abb. 5.31: Häufigkeit und kumulative Häufigkeit (%) des Winkels der längsten Achse der Karbonatpartikel zur Schichtung anhand von 4000 ausgewerteten Partikeln der Proben 22_05 (blau, hohe Festigkeit) und 23_05 (rot, niedrige Festigkeit).

Die Unterschiede im *Aspect ratio* werden in Abb. 5.32 deutlicher dargestellt. Hier ist die längste Achse der Karbonatpartikel gegen die kürzeste Achse aufgetragen. Die Probe 22_05 zeigt eindeutig einen höheren Anteil gestreckter Partikel als die Probe 23_05. Die Körner der Probe 23_05 sind isometrischer ausgebildet. In der oberen rechten Ecke ist das Diagramm zum Vergleich noch einmal im selben Maßstab dargestellt, in dem auch die Proben des Opalinustons dargestellt wurden (Abb. 5.25). Da die Partikel des Callovo-Oxfordium Tonsteins jedoch deutlich feiner sind, wurde ein größerer Maßstab gewählt, um die Unterschiede zwischen den beiden Proben 22_05 und 23_05 besser zu erkennen.

Die Korngrößenverteilung der Karbonate des Callovo-Oxfordium Tonsteins zeigt keine großen Unterschiede (Abb. 5.33). Es wurden pro Probe 4000 Partikel analysiert. Die Probe 22_05 (höhere Festigkeit) weist einen höheren Anteil an Körnern mit einer Korngröße $> 112 \mu\text{m}$ und $> 200 \mu\text{m}$ auf. Absolut ist dieser Anteil jedoch gering.

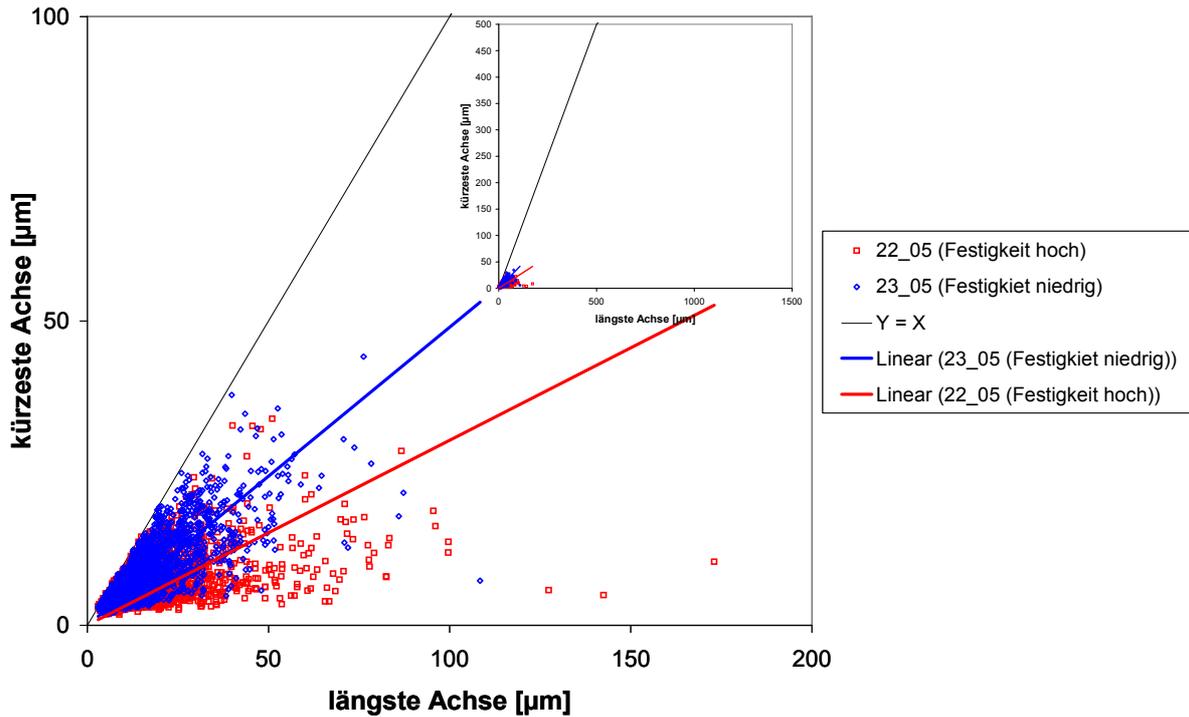


Abb. 5.32: Vergleich des *Aspect ratios* = längste Achse / kürzeste Achse der Karbonatpartikel (jeweils 4000 Stück) der Callovo-Oxfordium Tonsteinproben 22_05 (rot) und 23_05 (blau). Rote Datenpunkte sind z.T. durch blaue verdeckt. Im kleinen Ausschnitt rechte obere Ecke ist das Diagramm zum Vergleich im selben Maßstab dargestellt wie in Abb. 5.25 für Opalinustonproben.

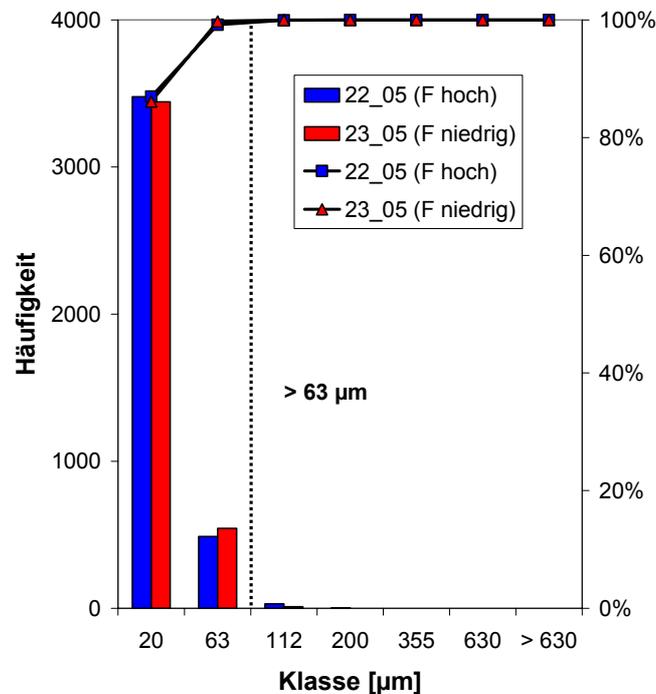


Abb. 5.33: Vergleich der Korngrößenverteilung der Karbonatpartikel der Proben 22_05 (blau) und 23_05 (rot). Es wurden 4000 Partikel pro Probe analysiert.

Vergleich Opalinuston und Callovo-Oxfordium Tonstein

Das mechanische Verhalten von Opalinuston und Callovo-Oxfordium Tonstein unterscheidet sich in Abhängigkeit vom Karbonatgehalt. Die Festigkeit des Opalinustons nimmt mit zunehmendem Karbonatgehalt ab, während die Festigkeit des Callovo-Oxfordium Tonsteins zunimmt. Dieses gegenläufige gesteinsphysikalische Verhalten lässt sich mikrostrukturell erklären.

Der Vergleich von Opalinuston und Callovo-Oxfordium Tonstein zeigt, dass die Tonsteine unterschiedlich ausgebildete Karbonate aufweisen. Abb. 5.34 zeigt Proben mit etwa gleichem Karbonatgehalt: Opalinuston BLT 12/10 mit 21 Gew.-% Karbonat (Abb. 5.34 a & c) und Callovo-Oxfordium Tonstein mit 26 Gew.-% Karbonat (Abb. 5.34 b & d). Der Opalinuston zeigt viele grobkörnige Schalenbruchstücke, während der Callovo-Oxfordium Tonstein eine homogene Verteilung feinkörniger Karbonate aufzeigt. Dies wird besonders in den Bildern der bildanalytisch extrahierten Karbonate (Abb. 5.34 c & d) deutlich.

Für die Bildanalyse der beiden Proben wurden jeweils 4000 Partikel pro Probe analysiert. In Abb. 5.35 ist die Orientierung der längsten Achse der Karbonatpartikel gegen den *Aspect ratio* aufgetragen. Der Opalinuston zeigt eine deutlich ausgeprägte Einregelung der Karbonate parallel/subparallel zur Schichtung. Dies wird besonders in Abb. 5.36 deutlich, die die Häufigkeit des Winkels der längsten Achse der Karbonatpartikel zur Schichtung in 15 °-Schritten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Anteil der Partikel, die mit einem Winkel zwischen 0 und 15 ° zur Schichtung gekippt sind beim Opalinuston etwa 15 % höher ist als beim Callovo-Oxfordium Tonstein. Der Callovo-Oxfordium Tonstein weist hingegen einen größeren Anteil Partikel mit einem Winkel > 45 ° auf.

Die Ausbildung der Karbonate des Callovo-Oxfordium Tonsteins ist isometrischer, was durch den geringen *Aspect ratio* (längste Achse/kürzeste Achse) verdeutlicht wird. In Abb. 5.37 sind zum Vergleich die *Aspect ratios* der beiden Tonsteine dargestellt. Der Opalinuston zeigt deutlich gestreckte Kornformen und größere Partikel.

Ein Vergleich der Korngrößenverteilung der Calciumkarbonate des Opalinustons und des Callovo-Oxfordium Tonsteins (Abb. 5.38) zeigt, dass die Karbonate des Opalinustons deutlich grobkörniger sind als die des Callovo-Oxfordium Tonsteins. Beim Opalinuston sind die Partikel > 63 µm charakteristisch. Im Callovo-Oxfordium Tonstein sind kaum Partikel > 63 µm vorhanden.

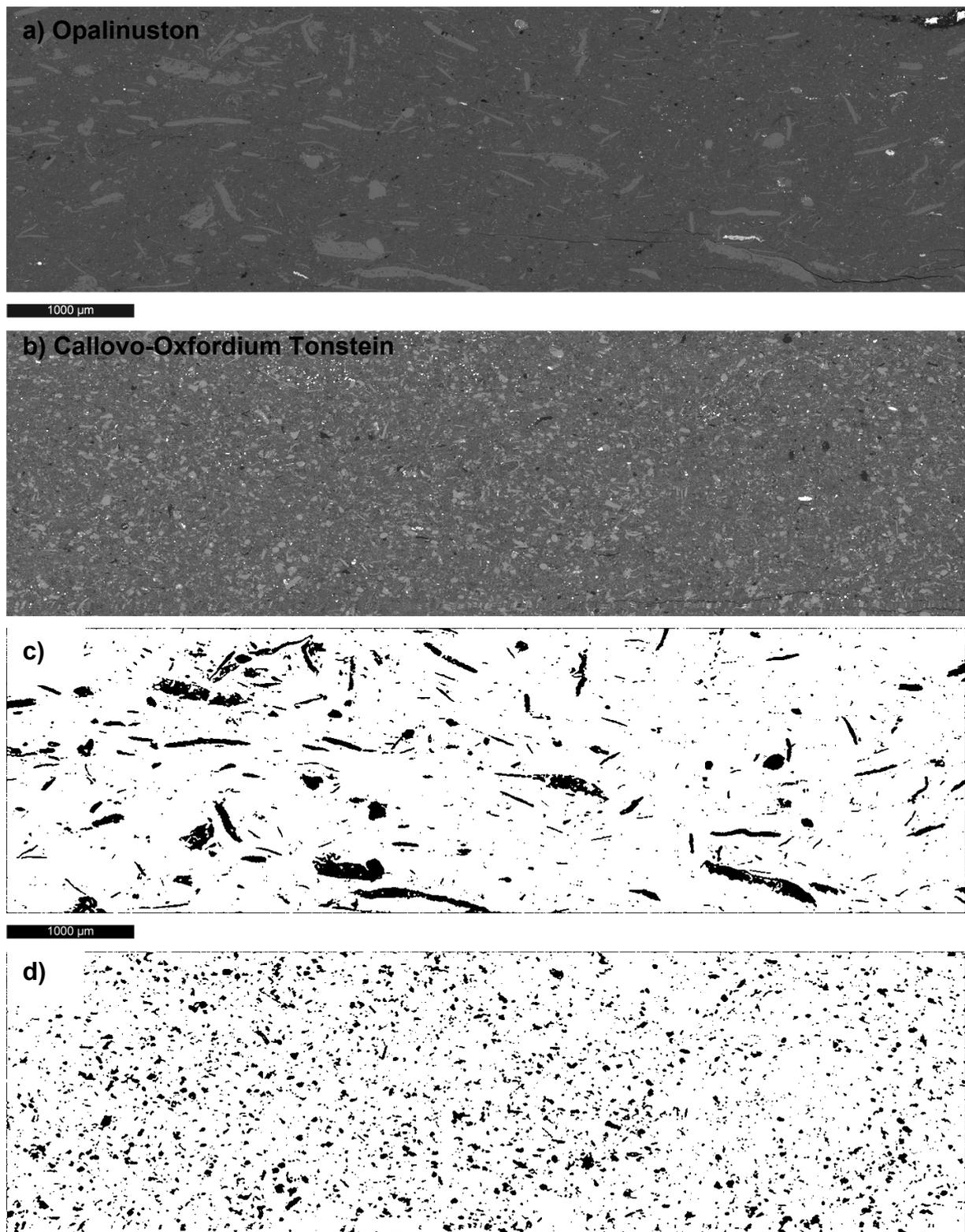


Abb. 5.34: Vergleich der Karbonatverteilung **a)** im Opalinuston BLT 12/10 (BSE-Bild) **b)** im Callovo-Oxfordium Tonstein 23_05 (BSE-Bild) **c)** bildanalytisch extrahierte Karbonate des Opalinustons BLT 12/10 **d)** bildanalytisch extrahierte Karbonate des Callovo-Oxfordium Tonsteins 23_05.

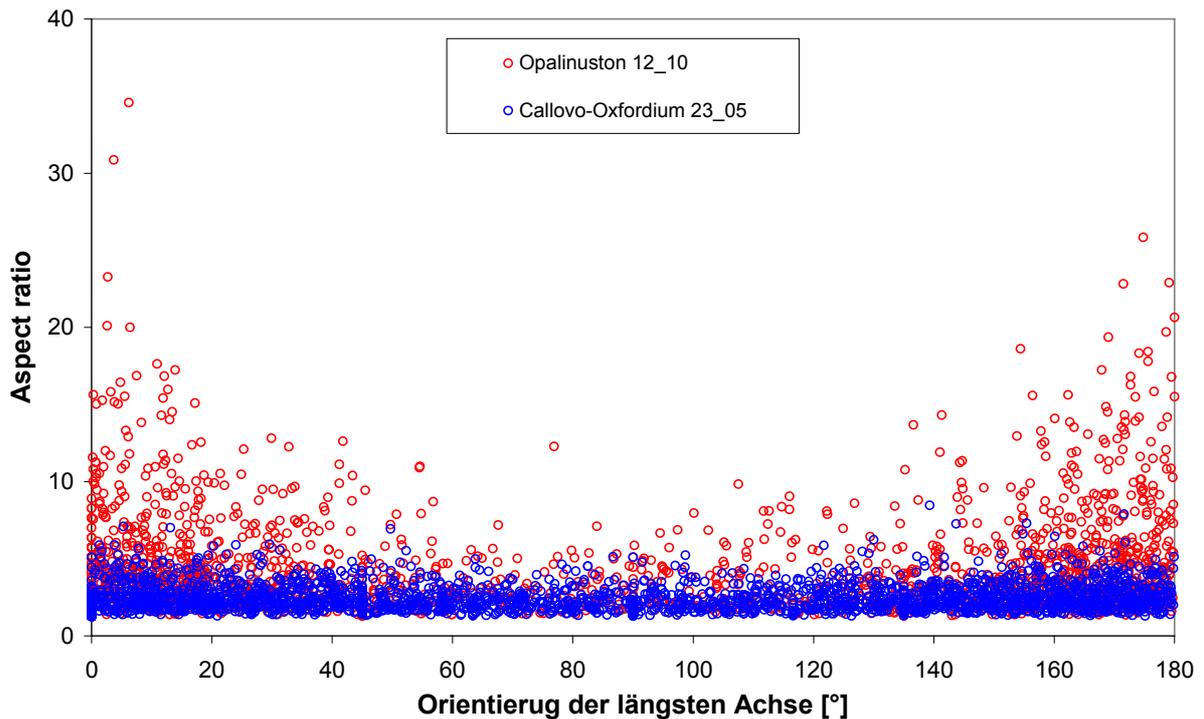


Abb. 5.35: Vergleich der Orientierung der Karbonate gegen den *Aspect ratio* des Opalinustons (rot) und des Callovo-Oxfordium Tonsteins (blau). Es wurden 4000 Partikel pro Probe analysiert. Rote Datenpunkte sind z.T. durch blaue verdeckt.

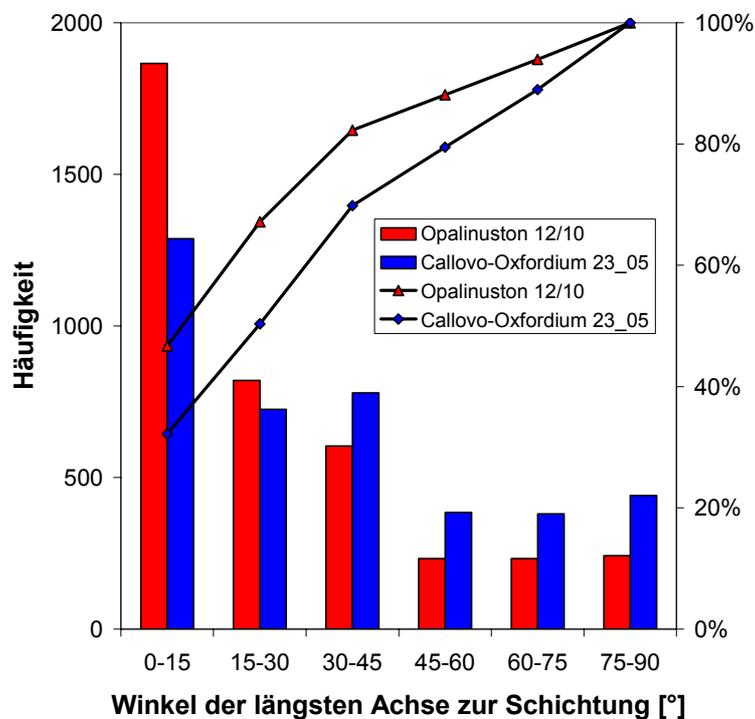


Abb. 5.36: Häufigkeit und kumulative Häufigkeit (%) des Winkels der längsten Achse der Karbonatpartikel zur Schichtung anhand von 4000 ausgewerteten Partikeln der Proben Opalinuston BLT 12/10 (rot) und Callovo-Oxfordium Tonstein 23_05 (blau).

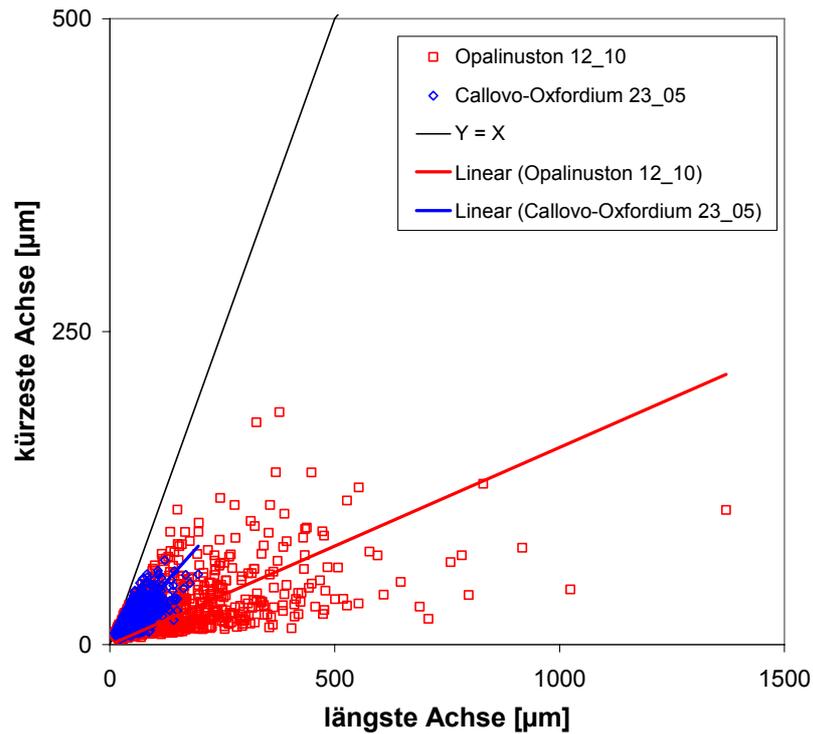


Abb. 5.37: Vergleich des *Aspect ratios* = längste Achse / kürzeste Achse der Karbonatpartikel von Opalinuston (rot) und Callovo-Oxfordium Tonstein (blau). Es wurden 4000 Partikel pro Probe analysiert.

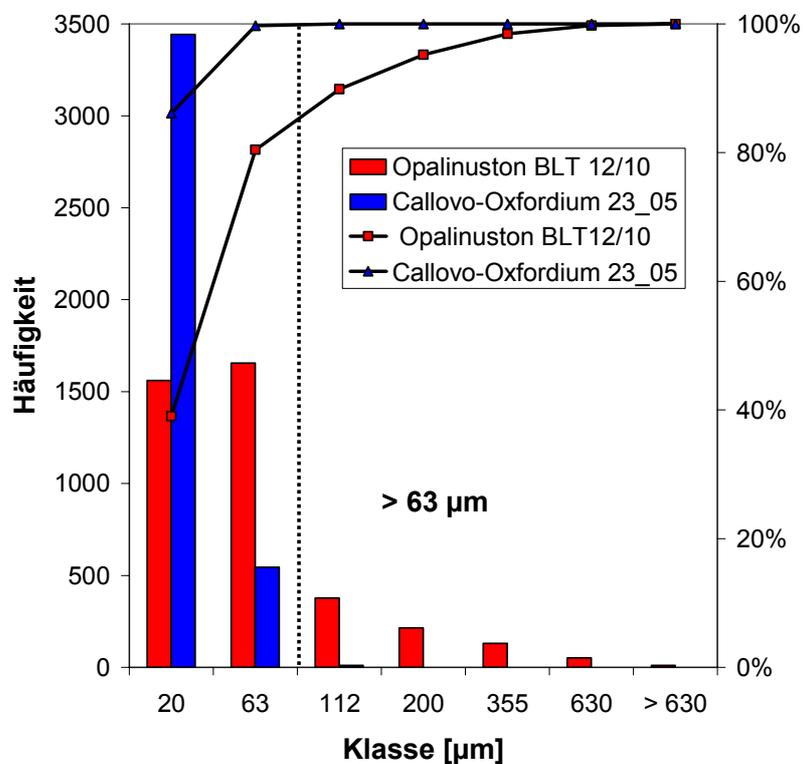


Abb. 5.38: Vergleich der Korngrößenverteilung von Opalinuston (rot) und Callovo-Oxfordium Tonstein. Analyse von 4000 Partikeln pro Probe.

5.3. Bentonite

5.3.1 Mineralogische Zusammensetzung

Die mineralogische Zusammensetzung der Bentonite wurde bestimmt durch Ufer et al., 2008 und die KAK durch Kaufhold & Dohrmann, 2007. Die Ergebnisse der komplexen Phasenanalyse (vgl. Kapitel 3.1) sind in Tab. 5.6 aufgeführt. Für die Probe Bentonittuff wurde der röntgenamorphe Anteil, der den Hauptbestandteil der Probe darstellt, mittels Rietveldmethode unter Verwendung eines internen Standards bestimmt. Dieses Ergebnis wurde mit der chemischen Zusammensetzung der Probe abgeglichen. Hierbei wurde eine semiquantitative chemische Zusammensetzung für das Glas nach semiquantitativer Bestimmung mit REM-EDX verwendet.

Tab. 5.6: Ergebnisse der komplexen mineralogischen Phasenanalyse der Bentonitproben SK-IB-01 bis 38 (Ufer et al., 2008) und der Probe Bentonittuff.

Probe	Smektit	Muskovit	Illit	Kaolinit	Chlorit	Quarz	Cristobalit	Hämatit	Ilmenit	Rutil	Anatas	Goethit	Calcit	Dolomit	Siderit	K-Feldspat	Plagioklasse	Heulandit	Analcim	Clinoptilolit	Pyrit	Baryt	Gips	Apatit	XRD-amorph	
SK-IB-1	78					3	<1				<1	<1				7	11									
SK-IB-2	77	3				1										8	11									
SK-IB-3	90					<1	2									3	5									
SK-IB-4	92					2										2	4									
SK-IB-5	89					1										2	2									
SK-IB-6	93												5			4	3					1		<1		
SK-IB-7	92					2							1	1		2	3									
SK-IB-8	63	2				24	1					<1				3	4								<1	
SK-IB-9	59	3				9	11					8				5	4								<1	
SK-IB-10	87					6		1	<1	<1	1.5		3												<1	
SK-IB-11	89					1		<1	<1	<1	2.5	5.6	<1													
SK-IB-12	91					1		2					<1													4
SK-IB-13	87					3					<1	1.4	3				<1									
SK-IB-14	88					3					<1	2.0	<1				3									
SK-IB-15	70					3					<1	1.3	16													
SK-IB-16	58	34				3																				<1
SK-IB-17	92					2							2				2									
SK-IB-18	92					2							<1				2	3								
SK-IB-19	76					4							2				3	10								
SK-IB-21	80					<1	1										6	12								
SK-IB-22	76					4	12						<1				3	5								
SK-IB-23	80					10											3	7								
RD-IB-24	81	4				<1	2										7	6								<1
RD-IB-25	43	17				22											2	4								
RD-IB-26	83					1	12										3									
RD-IB-27	73					6	12						<1				4	4								
SK-IB-28	69					2	8						<1				2	2				17				
SK-IB-29	89					6																				
SK-IB-30	37*	29				3	2	23									2	2					<1			
SK-IB-31	81					7	9				<1		<1					1				<1				
SK-IB-32	92					<1	<1											2								
SK-IB-34	78					21					<1				<1	<1		1				5				
SK-IB-35	39*					22					<1		<1	<1			6									
SK-IB-36	75					11	3				<1						6	2								
SK-IB-37	80	6				6							<1				4	3								
SK-IB-38	63					9					<1		7	<1			8									
Bentonittuff	15	4				3	4				<1						2	5								67

* WL ± Smektit statt Smektit

5.3.2 Mikrogefüge /Klassifizierungsmodell

Basierend auf den Erkenntnissen aus 4.3.1 sowie eigenen Ergebnissen wurde ein Alterationsmodell aufgestellt (Abb. 5.39). Dieses basiert insbesondere darauf, dass viele Bentonite Strukturen bzw. Reliktstrukturen von vulkanischem Glas aufweisen. Es sollte überprüft werden, ob diese Strukturen des Mikrogefüges geotechnische Eigenschaften beeinflussen. Entsprechend dem aufgestellten Modell kommt es zunächst zur Ablagerung der vulkanischen Aschen (Abb. 5.39 a), dann folgt die Entglasung des vulkanischen Materials mit der Entstehung von Smektiten auf den Oberflächen der Glaspartikel (Abb. 5.39 b). Bei weiterem Fortschreiten der Entglasung bilden die aufgewachsenen Smektitkristalle häufig eine rosettenartige Anordnung aus (Abb. 5.39 c). Mit zunehmender Alteration (zunehmender Entglasung) verschwinden diese Strukturmerkmale und durch Kompaktion/Diagenese wird das Gefüge dichter. Vor, während und/oder nach der Entglasung der Smektite (Bentonitisierung) kann das Gefüge durch Umlagerungsprozesse wie Erosion und Resedimentation zusätzlich verändert werden. Es treten Schichtungsmerkmale (Abb. 5.39 d) oder gerundete Komponenten auf. Das Material wird durch diese Prozesse ebenfalls verdichtet.

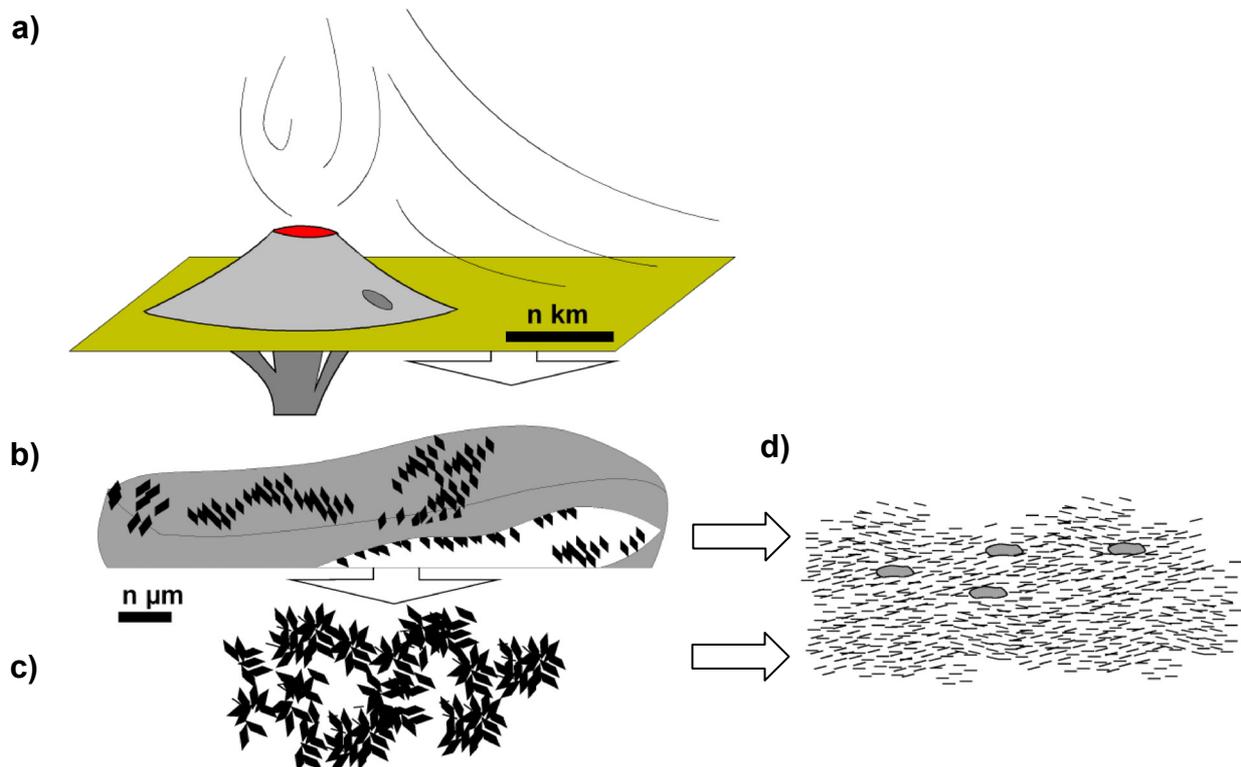


Abb. 5.39: Entstehungs- und Reifungsschema von Bentonit **a)** Ablagerung der Pyroklastika **b)** Entglasung des vulkanischen Materials und Umwandlung in Smektit (grau: Glaspartikel, schwarz: Smektite) **c)** komplett entglastes/umgewandeltes Material **d)** durch Erosion und Resedimentation umgelagertes Material (unterschiedlicher Alterationsgrad).

Ein großes Problem bei der Bewertung des Glaseinflusses und bei der komplexen mineralogischen Phasenanalyse besteht darin, dass man den Anteil an Glas im Bentonit nicht direkt mit XRD bestimmen kann. Gläser sind röntgenamorph und die starke Fehlordnung von der Smektite erschwert die exakte Interpretation des „Untergrundes“. Auch unter Verwendung eines internen Standards sind die Messergebnisse nicht zufrieden stellend bewertbar. Es gibt weitere, indirekte Methoden zur Bestimmung vulkanischer Gläser z.B. durch Extraktion der „amorphen“ Kieselsäure. Die amorphe Kieselsäure wird dabei mit 2- oder 4%-iger Sodalösung bei 50 °C oder 60 °C aus einer Bentonitsuspension gelöst und mittels ICP oder UVS bestimmt. Durch Zusatz einer Molybdätsäurelösung entsteht gelbe 1-Silizo-12-Molybdänsäure, deren Gehalt photometrisch (UV-Vis) bestimmt werden kann. Diese Methode wird speziell für die Lösung von amorphem SiO_2 verwendet. Ob bzw. wie weit auch andere röntgenamorphe Bestandteile der vulkanischen Gläser (die beispielsweise auch Al und Mg enthalten) gelöst werden können, ist nicht eindeutig.

Die verschiedenen Bentonite wurden daher nach elektronenoptischen Kriterien in Klassen eingeordnet, die im nachfolgenden Teil beschrieben werden. Bei der Einteilung der Klassen wurden folgende Merkmale berücksichtigt: Glasanteil, Anteil reliktsche Glasstrukturen und Kennzeichen für umgelagertes Material (z.B. Schichtung). Anhand dieser Merkmale wurden fünf Klassen definiert, die durch ihre optischen Merkmale klar voneinander zu unterscheiden sind. Die Einteilung der Klassen 1 – 4 wird entsprechend des Modells als eine fortschreitende Reifung aufgefasst (vgl. Abb. 5.39). Der (reliktsche) Glasanteil nimmt dabei mit zunehmender Alteration ab.

Im Folgenden wird der Begriff Glasanteil immer synonym mit „reliktschem Glas“ gleichgesetzt. Das ergibt sich aus dem Problem, dass die kristallographische Charakterisierung nicht eindeutig ist.

Klasse 1: hoher Glasanteil

Die erste Klasse zeichnet sich durch einen sehr hohen Anteil an vulkanischem Glas aus. Das Gefüge kann je nach Ausgangsmaterial unterschiedliche Merkmale aufweisen: Es kann sehr dicht sein (Abb. 5.40 a, b), wenn das Ausgangsmaterial beispielsweise eine sehr feinkörnige Asche oder ein kompaktes vulkanisches Glas wie Obsidian war. Im Fall von Bims besitzt das Ausgangsmaterial eine höhere Porosität (Abb. 5.40 c).

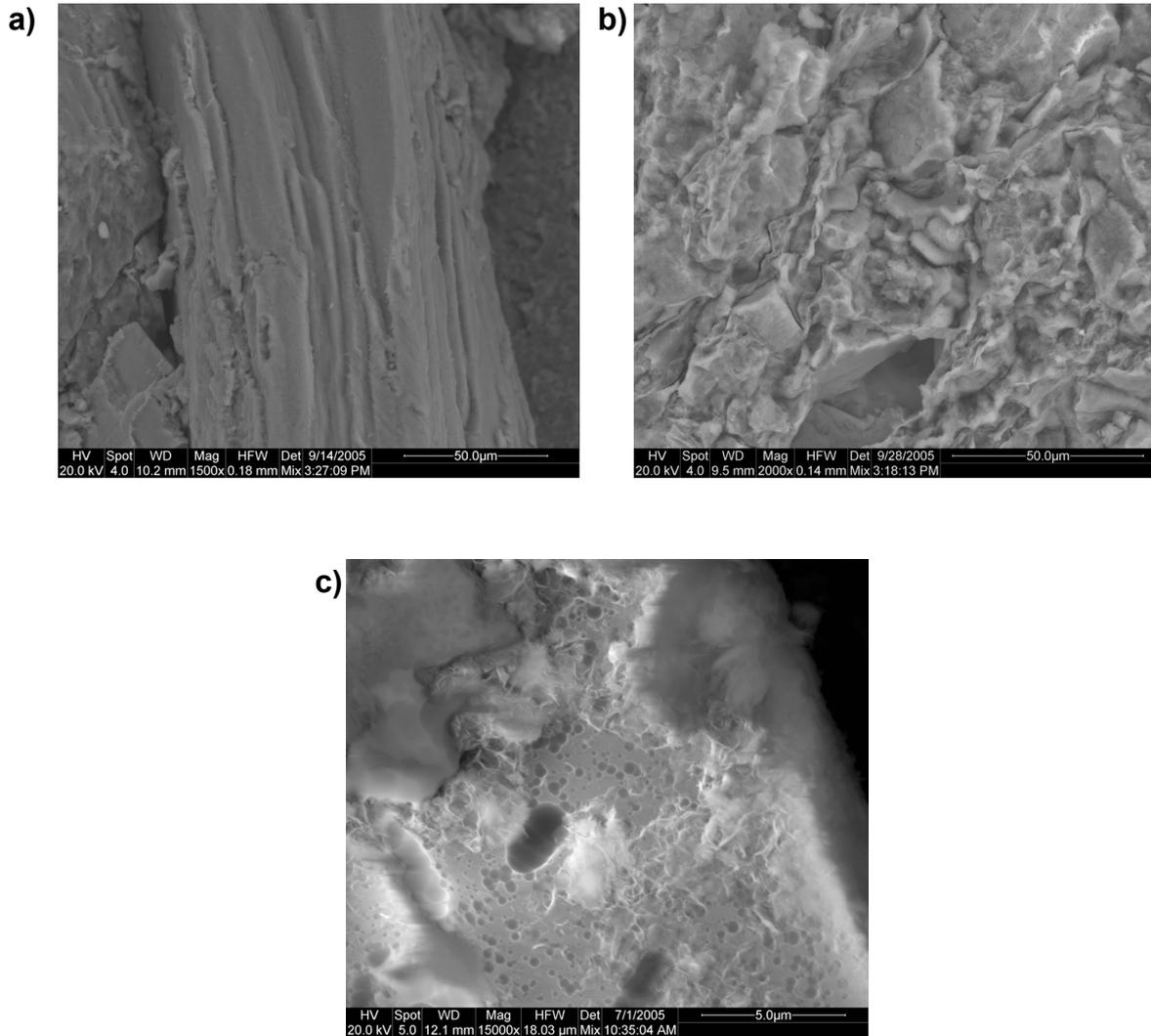


Abb. 5.40: Bentonite der Klasse 1 **a)** SK-IB-17 **b)** SK-IB-28 **c)** Bentonittuff.

Klasse 2: Reliktische Glasstrukturen mit Glasfragmenten

Die zweite Klasse ist verglichen mit der ersten poröser und das Gefüge erscheint lockerer (Abb. 5.41 a, b). Es sind deutlich reliktsche Strukturen von Glas zu erkennen, z.B. Röhren, Kugeln und Scherben. Die Smektite bilden Teppiche aus, die durch eine rosettenartige Anordnung der Smektite gekennzeichnet sind, von denen diese Glasstrukturen überzogen sind (Abb. 5.41 c). Innerhalb dieser Partikel, die Glasstrukturen zeigen, kann durchaus noch nicht umgewandeltes vulkanisches Glas vorliegen.

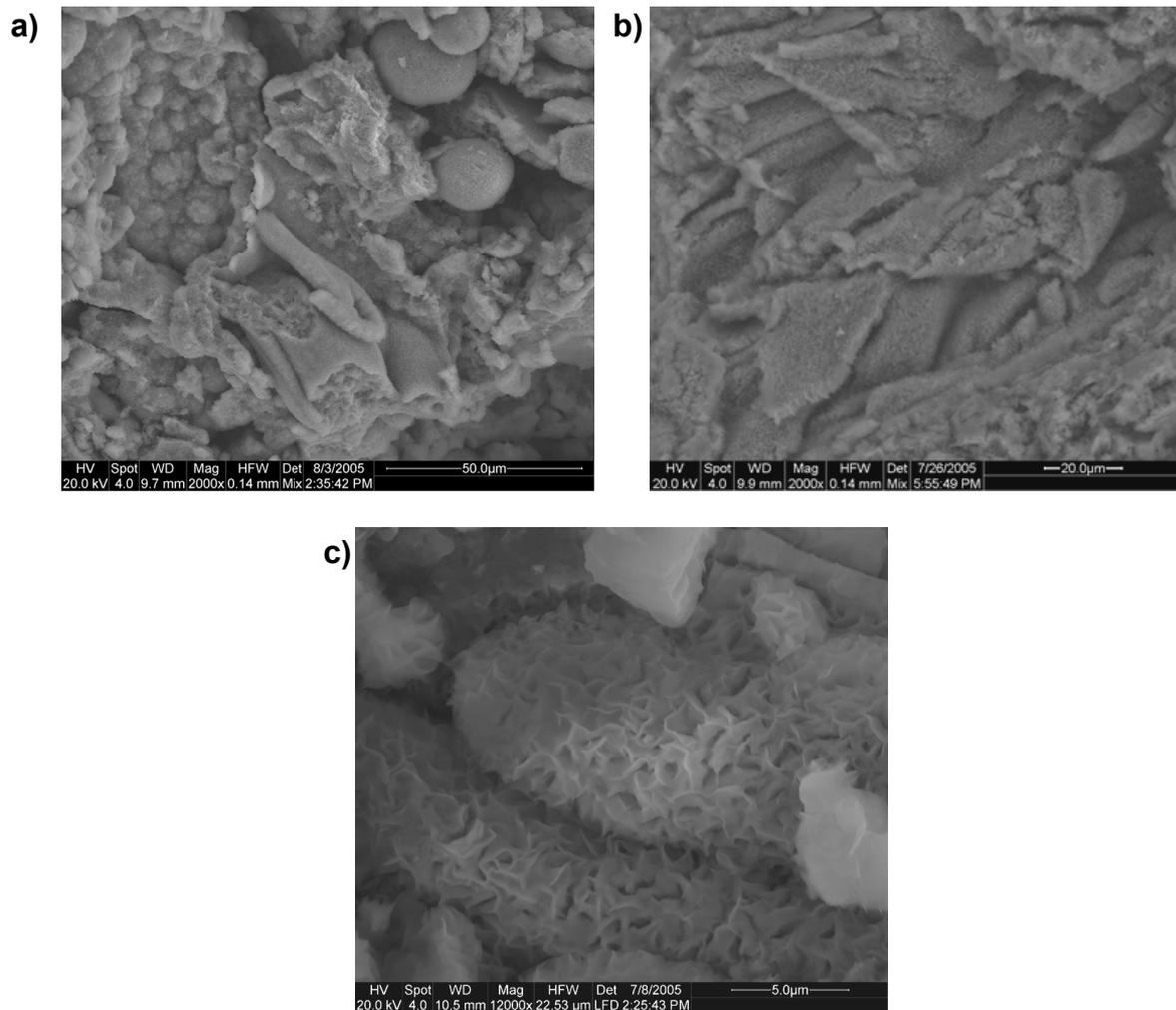


Abb. 5.41: Bentonite der Klasse 2 a) SK-IB-01 b) SK-IB-04 c) SK-IB-02.

Klasse 3: Reliktische Glasstrukturen ohne Glasfragmente

Die dritte Klasse weist ein dichteres Gefüge auf (Abb. 5.42 a, b, c). Es sind Teppiche aus Smektit zu erkennen, aber keine Glasfragmente. Rosettenförmig aufgewachsene Smektite sind nicht vorhanden. Es ist eine dichtere Verwachsung/Anordnung der Kristalle zu erkennen (Abb. 5.42 c). Diese erinnern teilweise an Strukturen von Glasscherben. Diese reliktsichen Glasstrukturen bzw. dichten Smektitteppiche befinden sich häufig in einer nicht geordneten, richtungslosen, dichten Matrix.

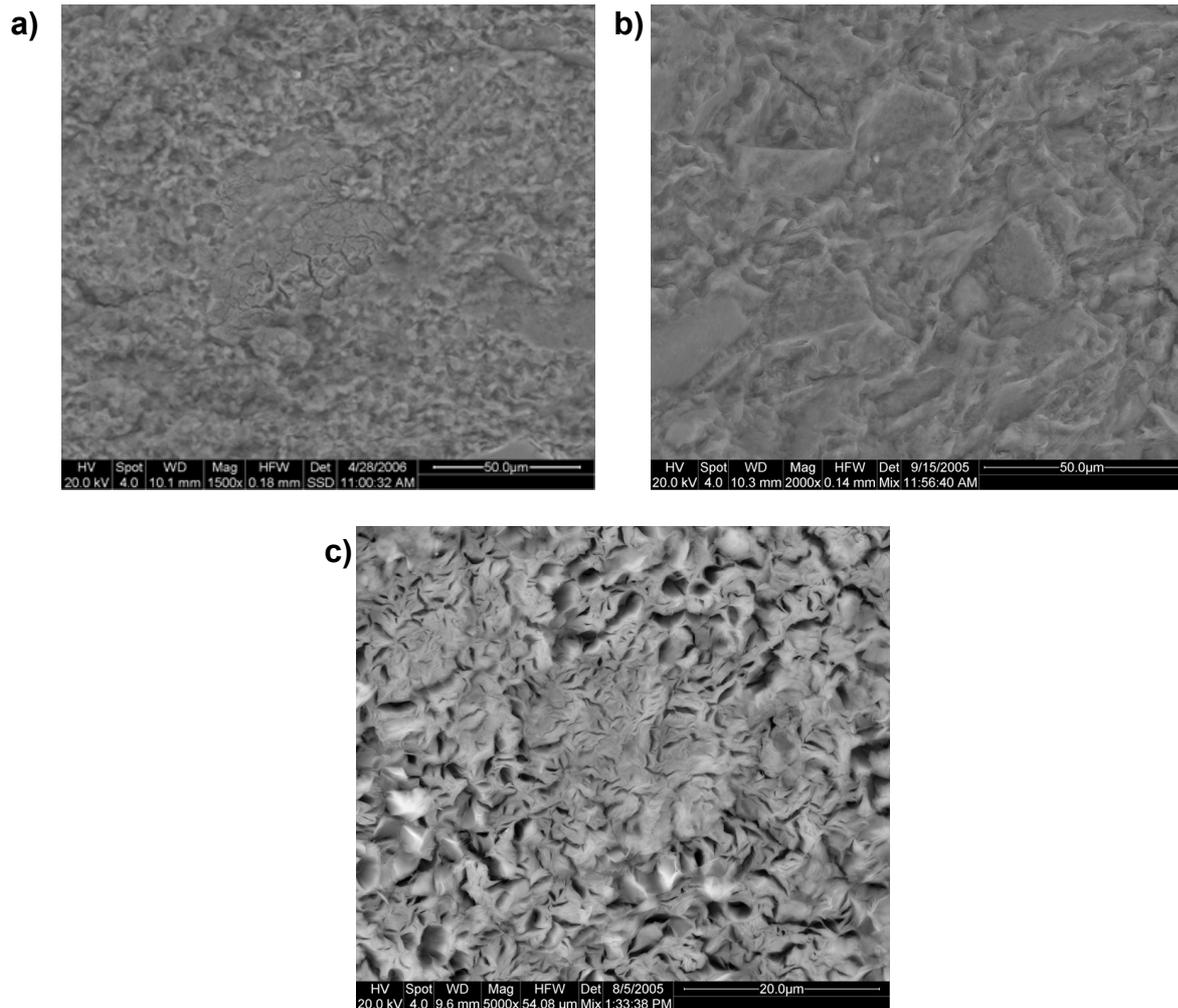


Abb. 5.42: Bentonite der Klasse 3 a) SK-IB-08 b) SK-IB-22 c) SK-IB-09.

Klasse 4: Dichtes Gefüge ohne reliktsche Glasstrukturen

Die vierte Klasse ist durch ein kompaktes Gefüge mit geringerer Porosität gekennzeichnet (Abb. 5.43 a, b). Es sind keine Glasfragmente oder reliktsche Glasstrukturen erkennbar und die Anordnung der Smektite ist ungeordnet (Abb. 5.43 c). Teppichstrukturen fehlen.

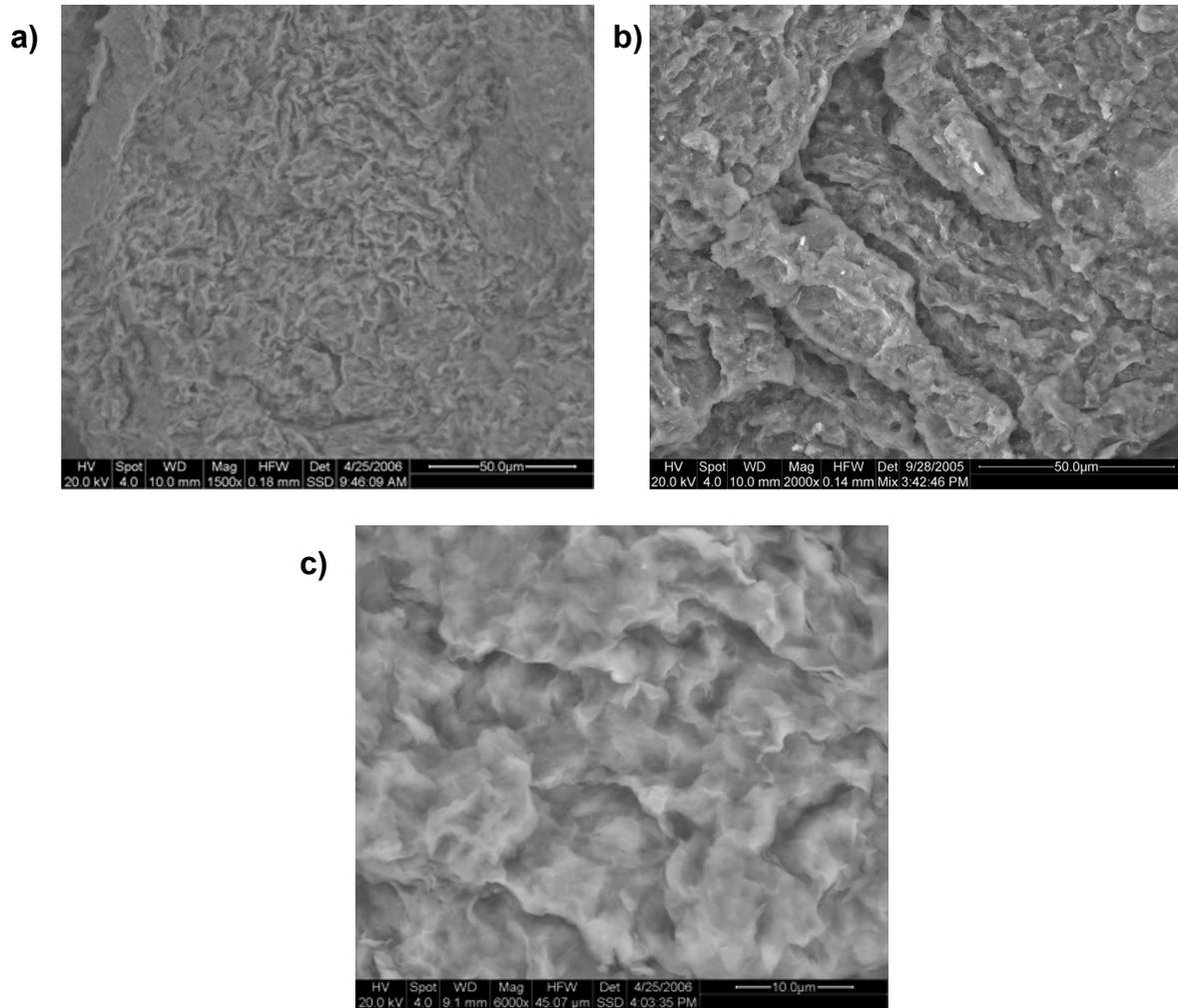


Abb. 5.43: Bentonite der Klasse 4 a) SK-IB-13 b) SK-IB-34 c) SK-IB-14.

Klasse 5: Umgelagertes Material

Die fünfte Klasse zeigt deutlich Merkmale von Umlagerungs-/ Sedimentationsprozessen (Abb. 5.44 a, b). Tonminerale und Glimmer zeigen eine bevorzugte Orientierung. Die Schichtung ist gut ausgebildet. Diese Klasse kann aus allen vorher beschriebenen Klassen entstehen. Der Bentonitisierungsprozess muss zur Zeit der Umlagerung noch nicht abgeschlossen gewesen sein. Daher können auch noch Glasfragmente in dieser Klasse auftreten.

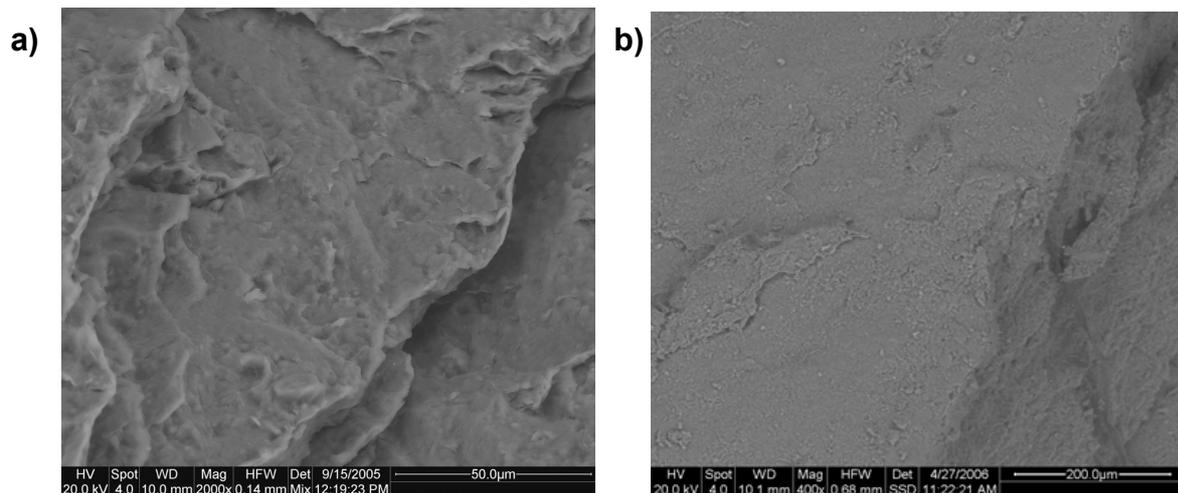


Abb. 5.44: Bentonite der Klasse 5 a) SK-IB-23 b) SK-IB-35.

Ergebnisse der optischen Klassifizierung

Anhand der mikrostrukturelle Eigenschaften durch elektronenoptische Untersuchungen konnten fünf Proben der Klasse 1, fünf der Klasse 2, zehn der Klasse 3, sieben der Klasse 4 und sieben der Klasse 5 zugeordnet werden. Eine Übersicht über die Klassifizierung zeigt Tab. 5.7.

Tab. 5.7: Ergebnis der optischen Klassifizierung.

Probe	Klasse	Probe	Klasse
SK-IB-1	2	SK-IB-18	4
SK-IB-2	2	SK-IB-19	4
SK-IB-3	3	SK-IB-21	2
SK-IB-4	2	SK-IB-22	3
SK-IB-5	3	SK-IB-23	5
SK-IB-6	3	SK-IB-28	1
SK-IB-7	3	SK-IB-29	4
SK-IB-8	3	SK-IB-30	5
SK-IB-9	3	SK-IB-31	3
SK-IB-10	4	SK-IB-32	1
SK-IB-11	3	SK-IB-34	5
SK-IB-12	3	SK-IB-35	5
SK-IB-13	4	SK-IB-36	2
SK-IB-14	4	SK-IB-37	1
SK-IB-15	4	SK-IB-38	5
SK-IB-16	5	Bentonittuff	1
SK-IB-17	1		

Probleme bei der Klassifizierung

Einige Proben sind nicht eindeutig einer Klasse zuzuordnen, da sie beispielsweise mehrere Generationen von Smektiten aufweisen. Die Probe SK-IB-12 zeigt eine ungeordnete dichte Matrix mit reliktschen Glasstrukturen und Smektitteppichen der Klasse 3 (Abb. 5.45 a). In größeren Poren sind rosettenförmig ausgebildete Smektitaggregate mit höherer Porosität und dickeren Kristallen zu erkennen (Abb. 5.45 b). Diese Ausbildung würde eher in Klasse 2 eingestuft werden.

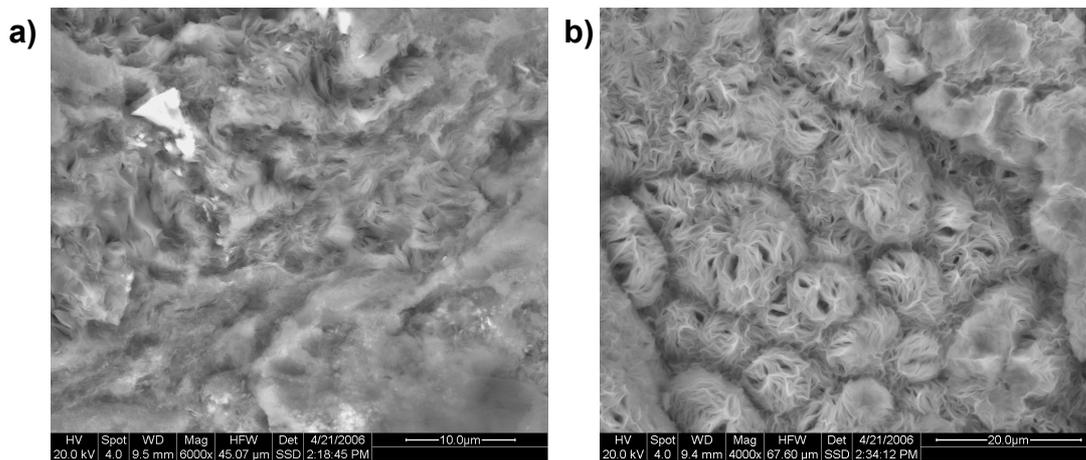


Abb. 5.45: a) SK-IB-12 Matrix b) SK-IB-12 Porenfüllung.

Generell stellen alle Proben, die schon einem Umlagerungsprozess unterlagen (Klasse 5), ein Problem dar. Dieses umgelagerte Material zeigt typische Sedimentstrukturen (z.B. Schichtung). Ein weiteres Kennzeichen sind durch den Transport gerundete Glasbruchstücke (Abb. 5.46). Diese Proben stellen ein besonderes Problem dar, da die Klassen die Alteration des Materials widerspiegeln sollen. Anhand dieser Glasbruchstücke lässt sich jedoch auf eine unvollständige Bentonitisation schließen. Das Material wurde vor der vollständigen Entglasung umgelagert und kann daher noch z.T. hohe Glasanteile enthalten.

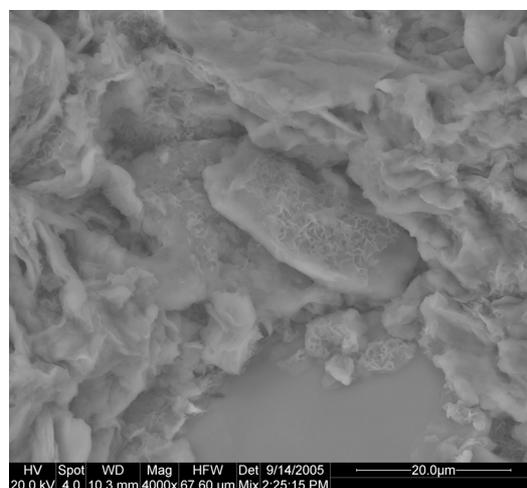


Abb. 5.46: SK-IB-16, gerundete Glasfragmente mit aufgewachsenen Smektiten.

5.3.3 Dichte, Porosität und spezifische Oberfläche (BET)

Dichte und Porosität

Die Ergebnisse der Dichte- und Porositätsmessungen sind in Tab. 5.8 aufgeführt und werden nachfolgend diskutiert.

Tab. 5.8: Übersicht über die verschiedenen Dichten und die Porosität.

Alterations- Klasse	Probe	Korrigierte		Gas	GeoPyc	GeoPyc
		theor. Dichte	theor. Dichte	Pyknometer	Rohdichte	Porosität
		g/cm ³	g/cm ³	Reindichte g/cm ³	Rohdichte g/cm ³	%
1	SK-IB-17	2.29	2.68	2.66	2.02	24
1	SK-IB-28	2.15	2.42	2.36	1.51	36
1	SK-IB-32	2.09	2.45	2.65	1.39	48
1	SK-IB-37	2.20	2.51	2.47	1.69	32
1	Bentonittuff			2.40	1.35	44
2	SK-IB-1	2.24	2.54	2.49	1.62	35
2	SK-IB-2	2.24	2.54	2.55	1.66	35
2	SK-IB-4	2.18	2.54	2.55	1.71	33
2	SK-IB-21	2.25	2.57	2.56	1.59	38
2	SK-IB-36	2.18	2.47	2.57	1.77	31
3	SK-IB-3	2.15	2.51	2.50	1.75	30
3	SK-IB-5	2.20	2.55	2.57	1.80	30
3	SK-IB-6	2.15	2.51	2.51	1.84	27
3	SK-IB-7	2.29	2.68	2.66	1.99	25
3	SK-IB-8	2.42	2.69	2.68	2.04	24
3	SK-IB-9	2.39	2.64	2.62	1.94	26
3	SK-IB-11	2.38	2.76	2.78	2.24	19
3	SK-IB-12	2.33	2.71	2.67	2.06	23
3	SK-IB-22	2.32	2.64	2.57	1.94	24
3	SK-IB-31	2.28	2.62	2.62	1.83	30
4	SK-IB-10	2.28	2.63	2.66	2.22	17
4	SK-IB-13	2.19	2.53	2.57	2.14	17
4	SK-IB-14	2.18	2.52	2.55	2.00	22
4	SK-IB-15	2.30	2.58	2.58	2.02	22
4	SK-IB-18	2.19	2.56	2.57	1.89	26
4	SK-IB-19	2.27	2.58	2.50	2.00	20
4	SK-IB-29	2.14	2.49	2.52	1.94	23
5	SK-IB-16	2.41	2.63	2.68	2.07	23
5	SK-IB-23	2.33	2.67	2.61	2.11	19
5	SK-IB-30	2.61	2.76	2.72	2.10	23
5	SK-IB-34	2.23	2.54	2.51	1.99	21
5	SK-IB-35	2.47	2.62	2.65	2.07	22
5	SK-IB-38	2.42	2.67	2.64	1.95	26
Pulver	SK-IB-20	2.29	2.65	2.67		
Pulver	SK-IB-24	2.27	2.60	2.55		
Pulver	SK-IB-25	2.43	2.60	2.59		
Pulver	SK-IB-26	2.18	2.52	2.42		
Pulver	SK-IB-27	2.29	2.60	2.66		
Pulver	SK-IB-33	2.28	2.65	2.68		

Ein Vergleich der theoretisch berechneten Dichten und der gemessenen Reindichten zeigt, dass die gemessenen Dichten deutlich höhere Werte aufweisen (Abb. 5.47). Die theoretisch berechneten Dichten betragen durchschnittlich nur 87 % der gemessenen Reindichten.

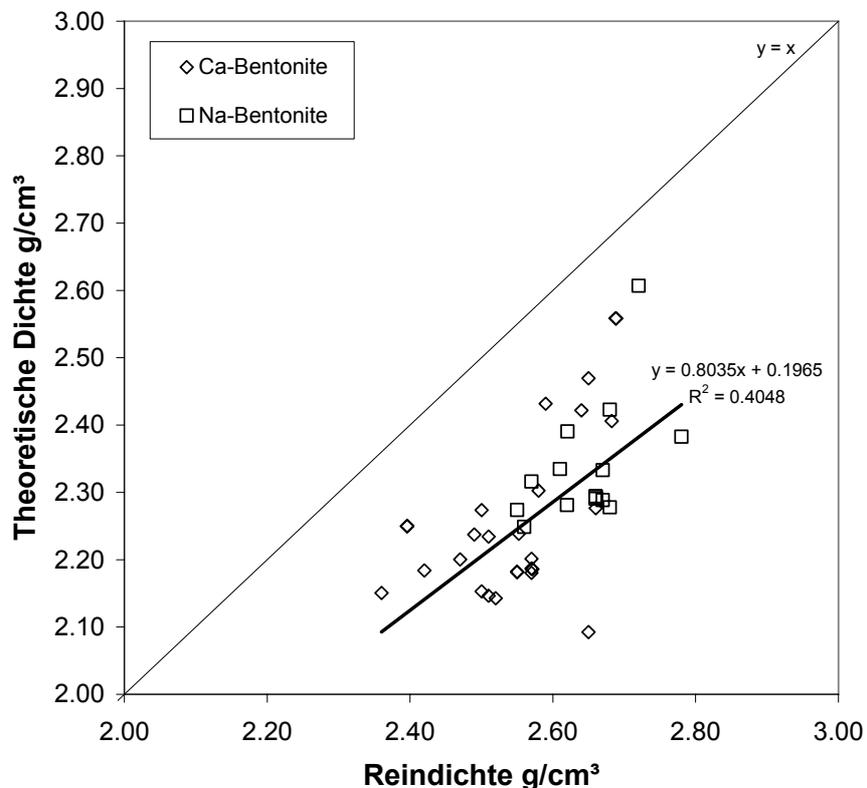


Abb. 5.47: Vergleich theoretisch berechneter Dichte und gemessener Reindichte mit dem He-Pyknometer.

Diese Abweichung wurde als nicht zufrieden stellend eingestuft. Gründe für die Abweichungen könnten z.B. in der theoretischen Berechnung liegen (Eingangsparameter). Da für die Begleitmineralogie Mittelwerte für einige Minerale z.B. Feldspat verwendet wurden, die nicht der chemischen Zusammensetzung der Minerale in der Probe entsprechen, könnte dies zu einem Fehler führen. Dieser Unterschied sollte jedoch nur sehr gering sein, da die Begleitminerale nur einen geringen Anteil des Bentonits ausmachen.

Eine weitere Fehlerquelle ist die pauschale Annahme der molaren Masse von 730 g/mol pro Elementarzelle für das TOT-Paket. Exakter ist die Berechnung der molaren Masse aus der chemischen Zusammensetzung der Smektite. Hierzu wurde die Masse aus der chemischen Zusammensetzung der $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion berechnet. Das Ergebnis zeigt, dass sich die theoretische Dichte durchschnittlich um $0,07 \text{ g/cm}^3$ zu niedrigeren Dichten ändert (Abb. 5.48, rote Kreise). Richtiger wäre die Verwendung der chemischen Zusammensetzung der $< 0,2 \mu\text{m}$ Fraktion, da in der $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion z.B. noch feine Anteile von Begleitmineralen vorhanden sein können, die das Ergebnis verfälschen. Besonders der Si-Gehalt wird aufgrund von feinkörnigem Cristobalit und Quarz und amorphen Si-Verbindungen in der $< 2 \mu\text{m}$ Fraktion überbewertet.

Der Wassergehalt der Smekтите wirkt sich auf die Dichte mit einem Unterschied von $0,03 \text{ g/cm}^3$ aus (Abb. 5.48, grüne Dreiecke) wenn man die Anzahl der Wassermoleküle pro Kation um eins erhöht (von einem Wassermolekül auf zwei Wassermoleküle pro Kation).

Der $d_{(001)}$ -Wert bestimmt das Volumen der Smekтитеlementarzelle maßgeblich. Die Proben für die Dichtemessung mit dem Gaspyknometer wurden bei 105 °C getrocknet. Es könnte sein, dass der $d_{(001)}$ -Wert geringer ist als angenommen und damit die Dichte höher ist als die theoretischen Werte zeigen. Eine Änderung des $d_{(001)}$ -Wertes um 1 Å bedeutet eine Änderung der Dichte um etwa $0,14 \text{ g/cm}^3$ (Abb. 5.48, blaue Sterne).

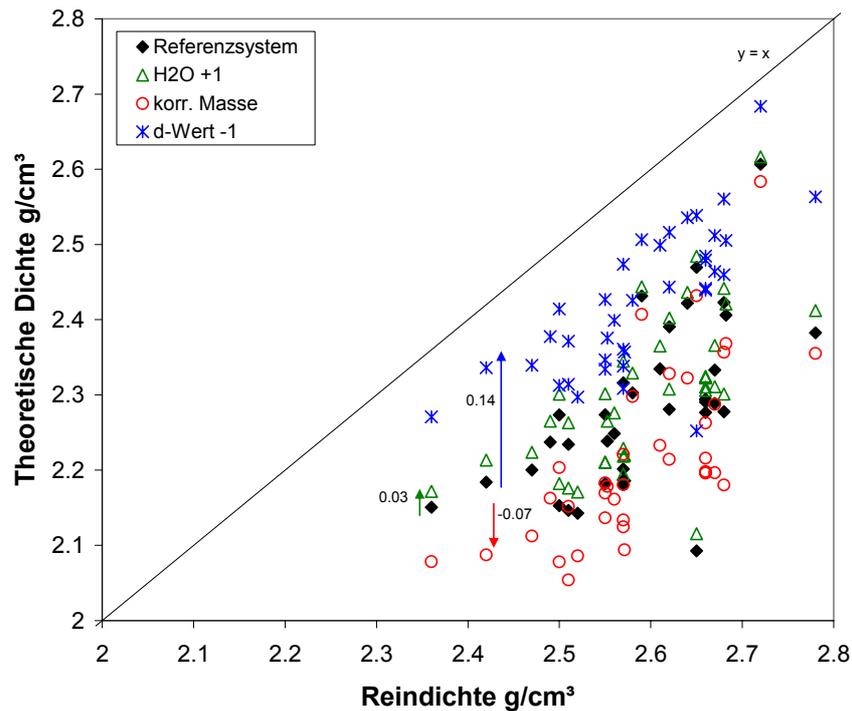


Abb. 5.48: Änderung der Dichte in Abhängigkeit vom Wassergehalt, der chemischen Zusammensetzung der Probe und des $d_{(001)}$ -Wertes.

Eine weitere Erklärung könnte sein, dass die gemessenen Reindichte-Werte zu hoch sind. Bei der Messung wurde Helium verwendet, das auch in die Mikroporen gelangt, die bei den theoretischen Berechnungen nicht berücksichtigt wurden. Dadurch könnte ein zu geringes Volumen der Probe gemessen worden sein. Bei den theoretischen Berechnungen wird von einem perfekten Kristall ausgegangen, der keine ausgefranzten Ränder und somit keine Mikroporen enthält. Der Dichteunterschied von $0,3 \text{ g/cm}^3$ entspricht einer Mikroporosität von ca. $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dies entspricht etwa den Messergebnissen, die man durch Stickstoffadsorption erhält.

Um die Annahme der Berechnung des $d_{(001)}$ -Werts aus der Kationenbelegung zu überprüfen, wurden exemplarisch 9 Proben nach der Trocknung bei 105 °C und unter N_2 -Spülung zur Vermeidung von Rehydratisierungen mit XRD gemessen. Die Ergebnisse zeigen, dass die angenommenen $d_{(001)}$ -Werte von $11,5$ für Na-belegte und 13 für Ca/Mg-belegte Smekтите für die Dichteberechnungen zu hoch sind. Die neu erhaltenen $d_{(001)}$ -Werte der 105 °C getrockneten Proben wurden gegen den Na-Gehalt aufgetragen (Abb. 5.49).

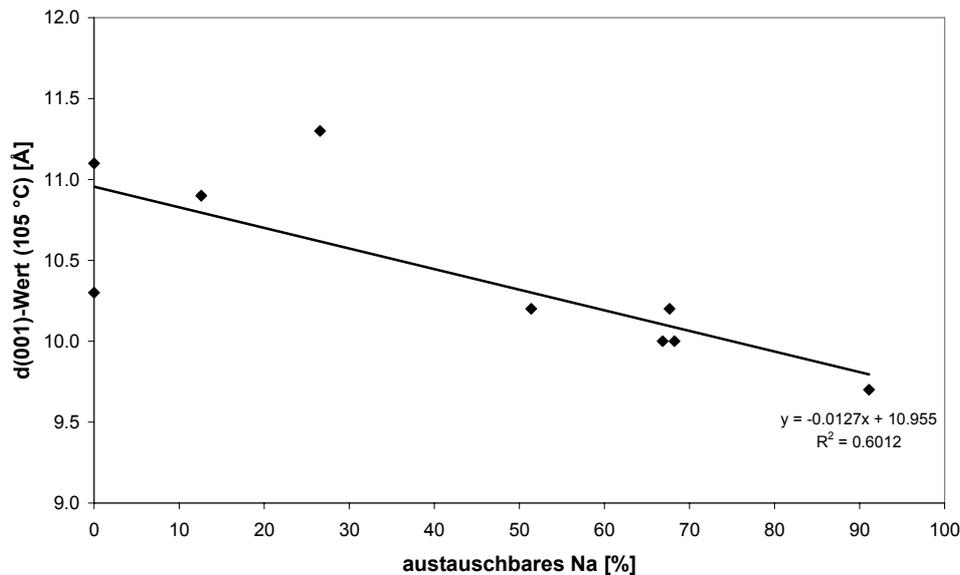


Abb. 5.49: $d_{(001)}$ -Wert von 105 °C getrockneten und unter N₂-Atmosphäre gemessenen Proben in Abhängigkeit vom Na-Gehalt.

Aus der Ausgleichsgeraden wurden die $d_{(001)}$ -Werte für 0 % und 100 % Na-Belegung ermittelt. Na-Smektite haben demnach einen $d_{(001)}$ -Wert von 9,69 Å und Ca/Mg-Smektite von 10,96 Å. Diese beiden Werte wurden verwendet, um die d-Werte anhand der Kationenbelegung neu zu berechnen. Die Dichteänderung unter Verwendung der realen $d_{(001)}$ -Werte ist in Abb. 5.50 dargestellt. Bis auf den d-Wert wurden die anderen Parameter für die theoretische Berechnung beibehalten. Die neu berechneten Dichten (Sterne) nähern sich deutlich der $y = x$ -Geraden.

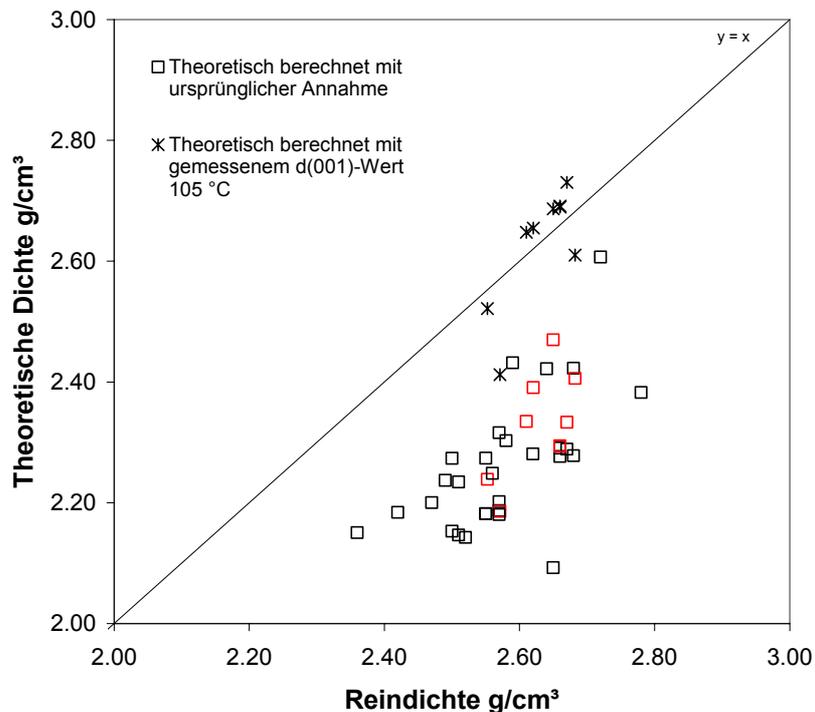


Abb. 5.50: Änderung der Dichte von 9 ausgewählten Proben (rot) unter Berücksichtigung der realen $d_{(001)}$ -Werte von 105°C getrockneten Proben(Sterne).

Insbesondere die Messung der $d_{(001)}$ -Werte von 9 ausgewählten Proben und der in Abb. 5.50 gezeigte Einfluss auf die theoretische Berechnung der Reindichte zeigt, dass die theoretische Berechnung der Reindichte fehleranfällig ist und dass der d -Wert der Smekтите in dem Referenzzustand (mit N_2 -Spülung) gemessen werden muss. Der $d_{(001)}$ -Wert muss bei der theoretischen Berechnung also so gewählt werden, dass er den Bedingungen bei der Messung der Reindichte mit He entspricht.

In Abb. 5.51 sind die korrigierten Dichten im Vergleich zu den nicht korrigierten Dichten dargestellt. Es zeigt sich eine gute Annäherung an die $y = x$ -Gerade.

Trotz des sicher vorhandenen Einflusses der Mikroporosität auf die gemessenen Reindichtewerte werden diese als repräsentativ erachtet. Die gute Korrelation zwischen theoretischer Dichte und Reindichte (Abb. 5.51) unterstützt diese Schlussfolgerung.

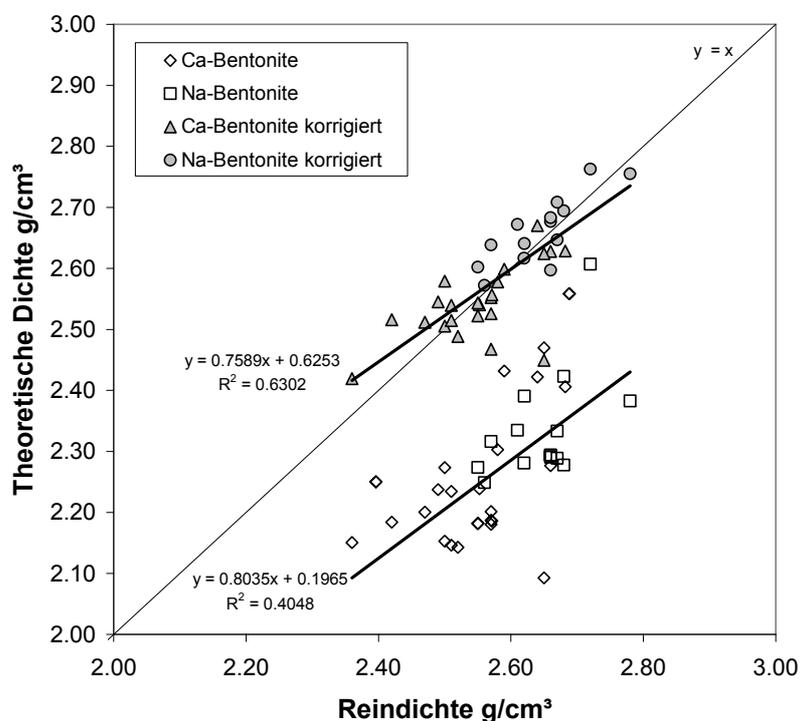


Abb. 5.51: Vergleich Reindichte und theoretische Dichte für korrigierte und nicht korrigierte $d_{(001)}$ -Werte.

Die aus Reindichte und Rohdichte berechneten Porositätswerte wurden mit den zuvor definierten Klassen verglichen (Abb. 5.52). Obwohl sich die Porositätsbereiche überlappen kann eine tendenzielle Abnahme der Porosität mit zunehmender Reifung des Materials festgestellt werden. Die Porositäten in der Klasse 1 sind sehr variabel und decken einen Bereich von 24 – 47 % ab. Dies ist durch unterschiedliche Porositäten des Ausgangsmaterials vulkanisches Glas erklärbar. Unporöses Vulkanglas wäre z.B. Obsidian und poröses z.B. Bims. Die Probe SK-IB-32 (Klasse 1) weist mit 48 % die höchste Porosität auf. Die Klasse 2 lässt sich gut von den anderen Klassen abgrenzen mit Porositäten zwischen 31 und 38 %. Die dritte Klasse zeigt niedrigere Porositäten zwischen 19 und 30 %. Die Klassen 4 und 5 weisen fast gleiche Porositäten, im Bereich zwischen 16 und 31 %, auf. Es ist aus den REM-Bildern

der einzelnen Klassen ersichtlich, dass die Proben der Klassen 4 und 5 ein sehr dichtes Gefüge aufweisen und die Porositäten etwa in demselben Bereich liegen müssen. Der einzige Unterschied ist, dass Klasse 5 eine bevorzugte Orientierung der Tonminerale und Glimmer aufweist.

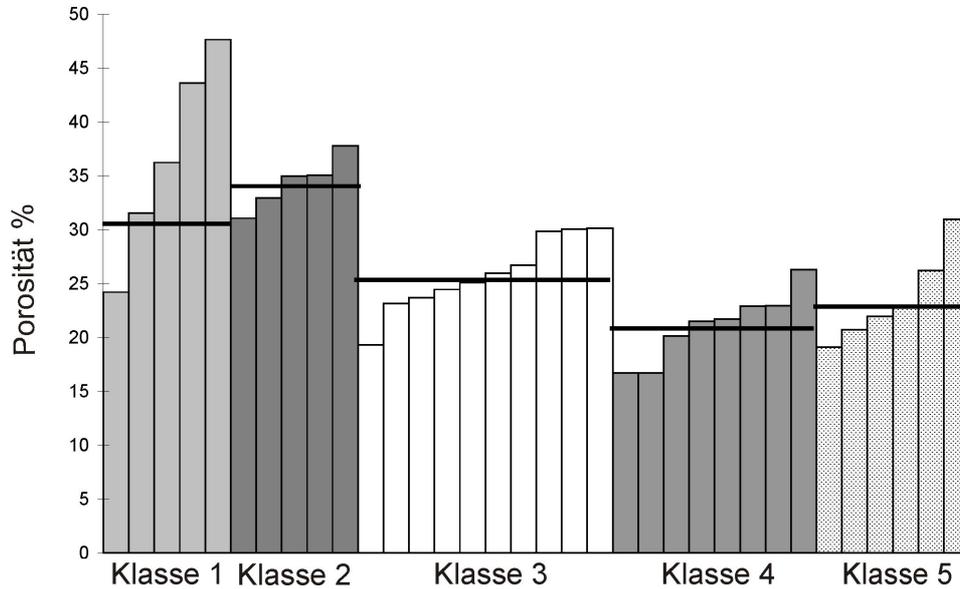


Abb. 5.52: Vergleich der Porositäten mit den 5 Klassen. Schwarze Balken geben den Mittelwert an.

Spezifische Oberfläche (BET):

Die spezifische Oberfläche ist eine wichtige Größe, da sie ein Maß für die Reaktivität eines Materials ist. Im Fall der Bentonite wird zwischen innerer (wird mit polaren Molekülen bestimmt) und der äußeren Oberfläche (ohne Zwischenschicht) unterschieden. Die BET-Oberflächenbestimmung ist das Standardverfahren und wird daher sowohl in der Forschung als auch in der Rohstoff-Qualitätskontrolle eingesetzt. Dennoch ist die physikalische Bedeutung der BET-Oberfläche nicht völlig geklärt. Nach Lagaly & Köster (1993) und Ewald (1995) enthält die BET-Oberfläche von Smektiten auch Mikroporen. Nach Bojemüller (2003) könnten die bitrigonalen Vertiefungen in der Tetraederschicht der Smektitstruktur Mikroporen darstellen. Denkbar ist auch ein Beitrag von ausgefranzten Rändern der Kristalle.

Bekannt ist aber, dass die Form, Anzahl, Größe und Stapelung der Tonplättchen in den Aggregaten, die Größe der Aggregate und die Stapelung der Aggregate selber die Größe der äußeren Oberfläche beeinflusst. Außerdem spielen der Smektittyp und die Art der austauschbaren Kationen eine Rolle (Schoonheydt, 1995). Ein Einfluss der Kationenbelegung wurde von Rutherford et al. (1997) anhand hominisch belegter Proben nachgewiesen. Sie haben die Proben SAz-1 und SWy-1 mit Ca, Na, K, Cs und TMA belegte und unterschiedliche BET-Oberflächen festgestellt, wobei Ca-belegte Proben eine höhere Oberfläche aufweisen als Na-belegte Proben. Ein Grund dafür wird aber nicht geliefert.

Ein Vergleich der spezifischen Oberfläche mit den zuvor definierten Klassen soll zeigen, ob die BET-Oberfläche vom Gefüge der Proben beeinflusst wird. Die Ergebnisse zeigen jedoch keine eindeutige Abhängigkeit (Abb. 5.53). Die Werte schwanken in den für Bentoniten typischen Wertebereichen.

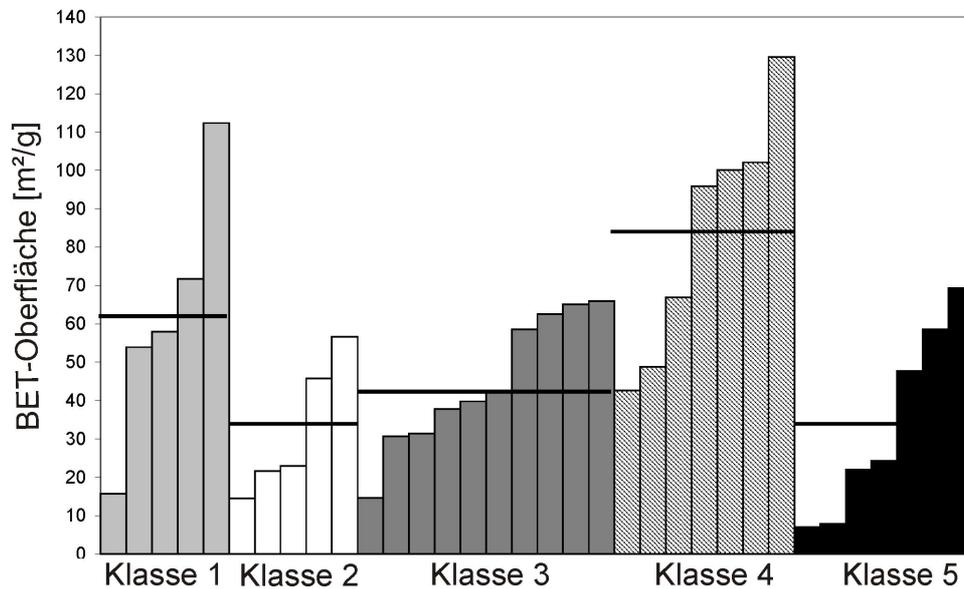


Abb. 5.53: Vergleich der BET-Oberfläche mit den 5 Klassen. Schwarze Balken geben den Mittelwert an.

Daraus resultiert die Frage, ob sich eine Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Kationenbelegung zeigt. Die Darstellung der BET-Oberfläche in Abhängigkeit vom natürlichen Na-Gehalt zeigt einen Trend, dass mit zunehmendem Na-Gehalt die spezifische Oberfläche abnimmt (Abb. 5.54). Die Streuung ist jedoch sehr groß. Dies liegt möglicherweise an einer durch ihre Bildungsbedingungen hervorgerufenen Variabilität der Porosität bzw. an der Anordnung der Minerale.

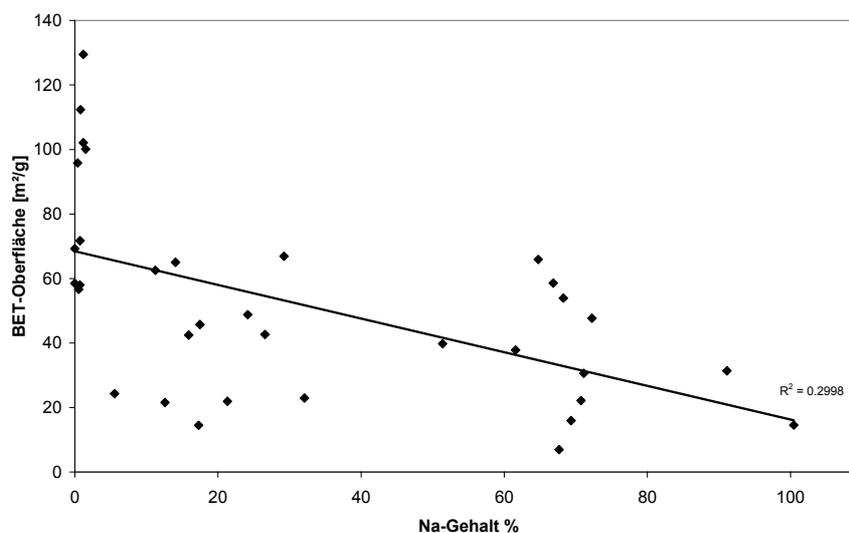


Abb. 5.54: Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom Na-Gehalt.

Um den grundlegenden Prozess genauer zu verstehen, wurden an einem Material definierte Zustände hergestellt. Dazu wurde die Probe SK-IB-21 ($< 63 \mu\text{m}$) im Labor jeweils mit Na- und Ca-Ionen belegt, dialysiert und die Suspension bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ eingetrocknet. Die BET-Oberfläche der Ca-belegten Probe ist mit $98 \text{ m}^2/\text{g}$ fast doppelt so hoch wie die der Na-belegten Probe mit $51 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die optische Untersuchung der Na- und Ca-belegten Probe SK-IB-21 zeigt, dass die Partikel in der Ca-belegten Probe (Abb. 5.55 a & c) stärker aggregiert sind und grobe Partikel (vulk. Glas) von Smektiten überzogen sind. In der Na-belegten Probe dagegen (Abb. 5.55 b & d) liegen die Glasstücke frei vor, erkennbar an den glatten Oberflächen. Die Feinfraktion der Na-belegten Probe weist eine deutliche Einregelung der Smektiten auf und ein dichteres Gefüge.

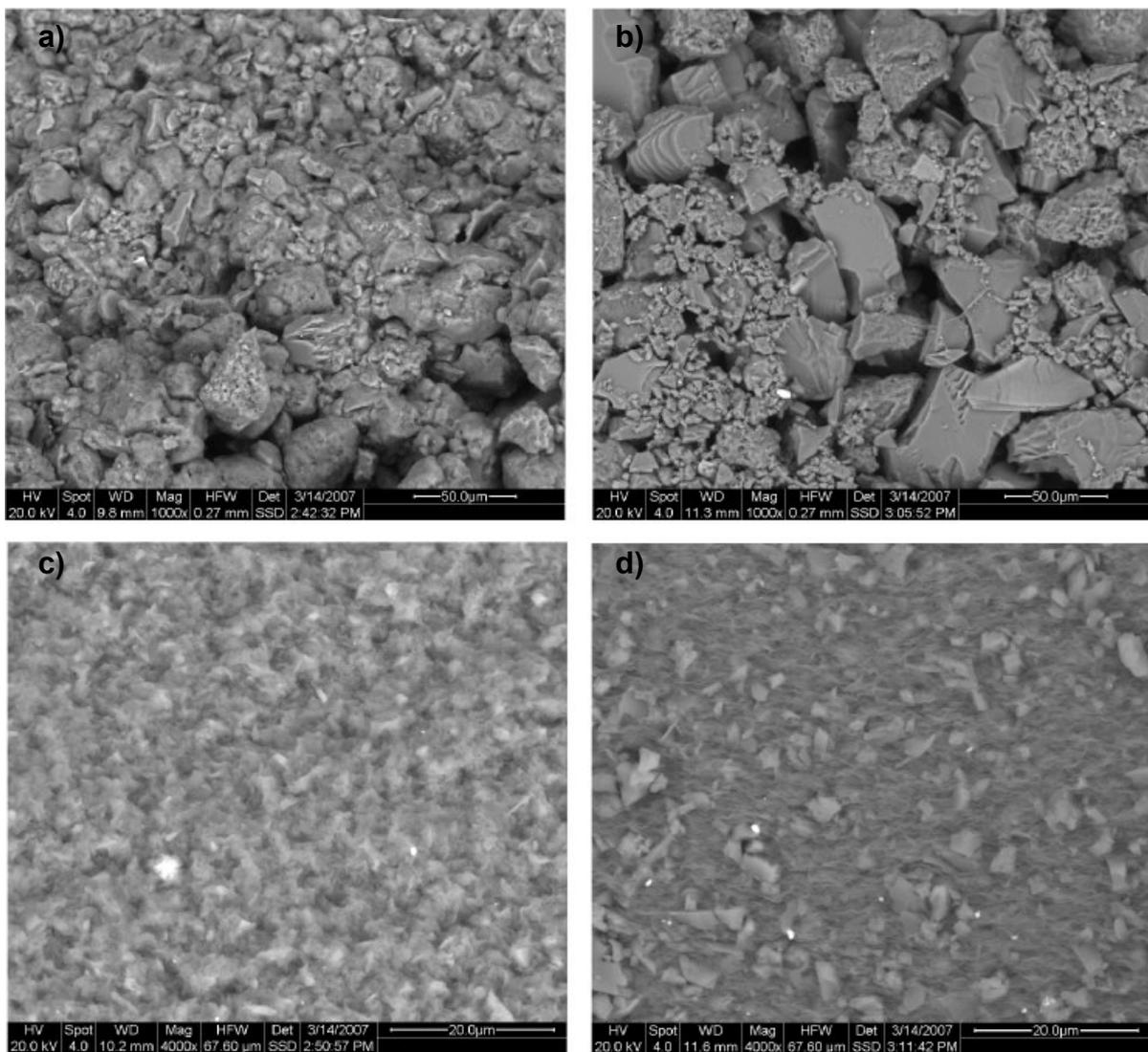


Abb. 5.55: Optischer Vergleich der Probe SK-IB-21 a & c) Ca-Belegung b & d) Na-Belegung a & b) grobkörniger Anteil c & d) feinkörniger Anteil. Die mikrostrukturellen Befunde sind sowohl für die Interpretation der BET-Oberflächen als auch der Abrasivitätsmessungen wichtig (5.3.4).

Ausgehend von Abb. 5.54 ist die klare Abhängigkeit, dass geringe Na-Gehalte geringere Oberflächen zur Folge haben, wie sie bei den künstlich belegten Proben im Labor gemessen wurden, nicht eindeutig erkennbar. Im Labor herrschen andere Bedingungen als in der Natur. In einer Suspension haben die Partikel die Möglichkeit sich frei anzuordnen, während der Platz in der Natur durch die jeweiligen Ablagerungsbedingungen bzw. Ausgangsgefüge der Vulkanaschen begrenzt ist. Während der Bentonitierung ist eine so freie räumliche Ausbreitung/Anordnung der einzelnen Partikel nicht möglich. Dazu kommen noch Prozesse wie z.B. beginnende Diagenese, die das Gefüge zusätzlich verändern wie z.B. Verdichtung und damit Abnahme der Porosität.

Besonders auffällig ist das Ergebnis der Probe SK-IB-32. Bei der Probe SK-IB-32 handelt es sich um einen Ca-belegten Bentonit (0,8 % Na). Die Proben SK-IB-32 und SK-IB-14 weisen die höchsten BET-Oberflächen von 112 und 130 m²/g auf und besitzen beide einen sehr geringen Na-Gehalt von etwa 1 %. Die Probe SK-IB-32 weist bereits eine außergewöhnlich hohe Porosität auf (48 %). Die Porosität der Probe SK-IB-14 ist jedoch trotz der größeren Oberfläche gering (22 %). Es wurde vermutet, dass sich diese beiden Proben in der Anordnung der Minerale stark voneinander unterscheiden. Die Unterschiede in der Porosität deuten darauf hin, dass die Porengrößenverteilungen dieser beiden Proben unterschiedlich sein könnten.

Aus diesem Grund wurden N₂-Adsorptions- und Desorptionsisothermen aufgenommen. Ein Vergleich der Isothermen (Abb. 5.56) zeigt einen sehr unterschiedlichen Verlauf der Hysterese.

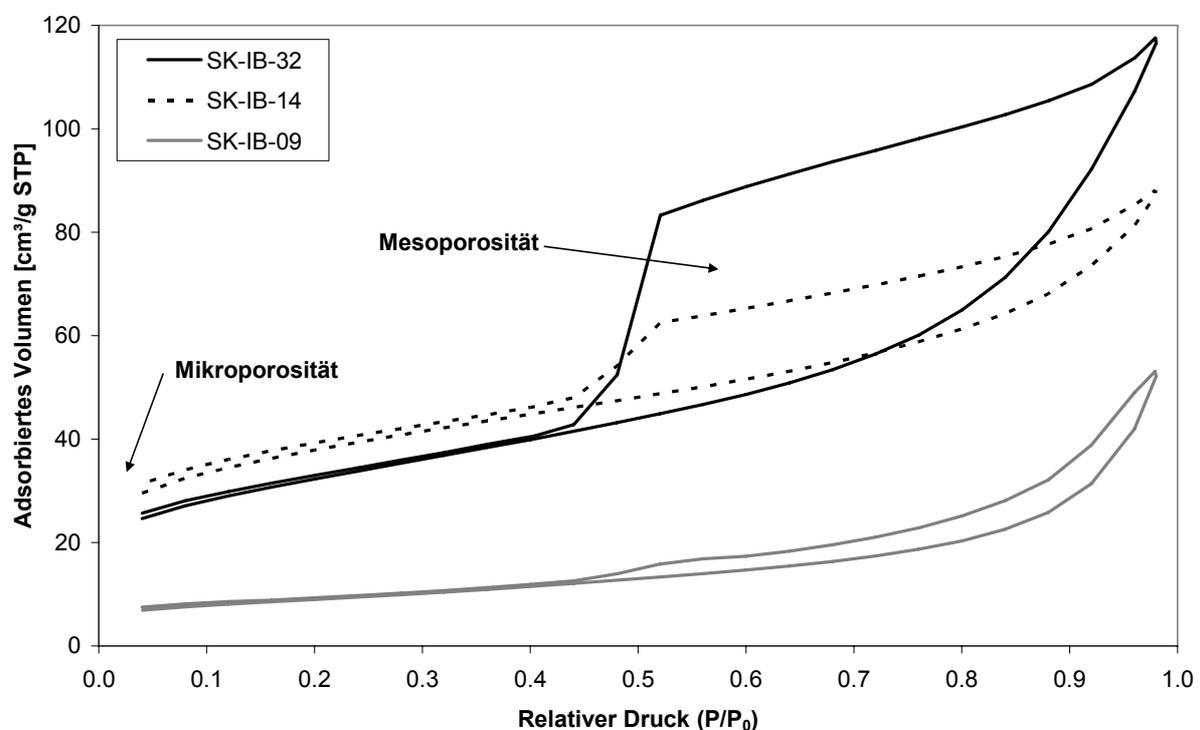


Abb. 5.56: Vergleich der Isothermen von SK-IB-32, SK-IB-14 und SK-IB-09.

Der Anteil der Mikroporen ist in der Probe SK-IB-14 größer als in Probe SK-IB-32, die einen extrem hohen Anteil im Mesoporenbereich zeigt. Die Isotherme der Probe SK-IB-14 zeigt einen typischen Verlauf für einen Bentonit vom Typ H4 während bei der Probe SK-IB-32 der Typ H2 vorliegt (IUPAC, 1985). Im Vergleich zu den beiden Ca-belegten Proben ist die Isotherme der Na-dominierten Probe SK-IB-09 dargestellt. Sie zeigt eine wesentlich niedrigere Mikro- und Mesoposität als die Ca-Proben. Bei keinem anderen Bentonit konnte eine so hohe Mesoposität festgestellt werden, wie bei der Probe SK-IB-32.

Die optischen Eigenschaften der Probe SK-IB-32 zeigen sehr feine, dünne Partikel, die wie Fäden oder Fasern ausgebildet sind und Netzwerke ausbilden (Abb. 5.57 a, b). Diese voluminösen Netzwerke verbinden einzelne Partikel. Die Mesoporen (2 -50 nm) befinden sich innerhalb dieser Netzwerke zwischen den einzelnen Kristallen. Die Probe SK-IB-14 weist dagegen ein dichteres Gefüge auf (Abb. 5.57 c, d).

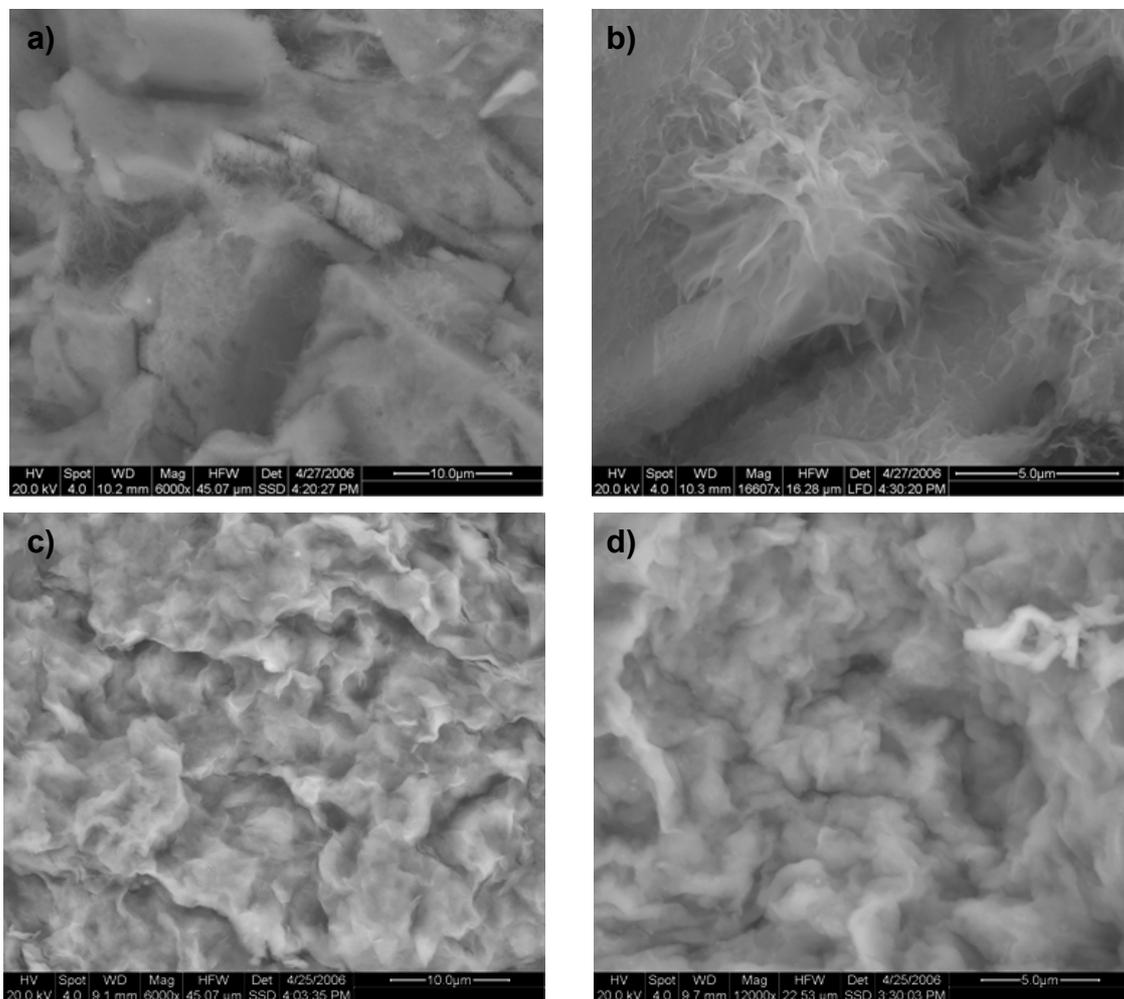


Abb. 5.57: REM-Aufnahmen der Bentonite **a & b)** SK-IB-32 und **c & d)** SK-IB-14.

5.3.4 Abrasivität von Bentonitsuspensionen

Es wird vermutet, dass vor allem Korngröße und Kornform der Komponenten die Abrasivität von Bentonitsuspensionen steuern. Hinzu kommen Art und Anteil der Begleitminerale. Proben mit höheren Glasgehalten bei sonst gleichen Parametern der harten Begleitminerale sollten eine höhere Abrasivität zeigen als Proben mit geringen Glasanteilen. Der Beitrag der einzelnen Begleitminerale auf die Abrasivität wurde nicht einzeln bestimmt. Zum einen ist der Aufwand unverhältnismäßig hoch, zum anderen ist der Einfluss der Einzelbeiträge in der Summe nicht linear und wird daher das Verhalten nicht korrekt widerspiegeln. Die Abrasivität ist abhängig von Korngröße und Kornform jeder einzelnen Komponente. Dies ist in Bezug auf Mischungen nicht erfassbar. Die Verwendung der Summe der Begleitminerale als ein Parameter wird eingesetzt, um einen Eindruck über die Größenordnung dieses Einflusses zu bekommen.

Der Anteil an harten Begleitmineralen aller untersuchten Proben und ihre Reifeklasse ist in Tab. 5.9 aufgeführt. Bronze hat eine Härte von 3. Daher können alle Minerale mit einer höheren Härte Bronze ritzen. Die Glasanteile der Proben sind nicht kristallchemisch quantifiziert und fehlen daher in dem Parameter „Summe harte Minerale“. Glas geht über die Reifeklasse mit in die Betrachtung ein. Die Summe der kristallinen Phasen entspricht also 100 %. Die Probe Bentonittuff ist nicht aufgeführt, da ihr Hauptbestandteil (> 60 Gew.-%) röntgenamorph ist.

Tab. 5.9: Begleitmineralogie in Gew.-% der untersuchten Proben. Mineralhärte nach Mohs in Klammern.

Probe	Smektit (1-2)	Illit/Muskovit (1-2)	Kaolinit (1,5-2)	Chlorit (1-2)	Quarz (7)	Cristobalit (7)	Hämatit (7)	Goethit (5-5,5)	Anatas/Rutil (5,5-6,5)	Calcit (3)	Dolomit (3,5-4)	Feldspat (6-7)	Heulandit (3-3,5)	Analcim (5)	Clinoptilolit (3,5-4)	Baryt (3)	Gips (2)	Apatit (5)	Summe harte Minerale (Qz, Crs, Hem, Goe, Rt, Dol, Fsp, Anl, Cl, An)	Reife-Klasse
SK-IB-01	77				3	0,5			0,5	1		18							22	2
SK-IB-02	77	3			1							19							20	2
SK-IB-03	90				1	2						8							11	3
SK-IB-06	93											7							7	3
SK-IB-07	92				2					1	1	4							7	3
SK-IB-08	63	2			24	1				1		7	1	1			0,5		33	3
SK-IB-09	59	3			9	11				8		8	1	0,5			0,5		29	3
SK-IB-12	91				1		2			1								4	7	3
SK-IB-15	70		3		7				2	16		2					0,5		11	4
SK-IB-17	92				2					2	2	2							5	1
SK-IB-21	80				1	1						18							20	2
SK-IB-22	76				4	12				0,5		8							24	3
SK-IB-23	80				10							10							20	5
SK-IB-36	63	9			11				0,5	7	1	8							21	2
SK-IB-31	81				7	9			1	1		1			1				19	3

Um zwischen dem Einfluss der harten Minerale und des Mikrogefüges (insbesondere vulk. Glas) differenzieren zu können, wurde folgendes analytisches *Setup* gewählt: Es wurden zunächst fünf Proben aus den zuvor definierten Klassen ausgewählt, die drei unterschiedlichen Mahlverfahren unterzogen wurden: Mahlung mit dem Handmörser < 1000 µm (abgesiebt), mit der Hammermühle < 250 µm (Siebeinsatz) und Mahlung mit der

Mörsermühle < 63 μm (abgesiebt). Die Probe Bentonittuff wurde aufgrund der geringen Menge an vorhandenem Probenmaterial nur mit der Hand < 1000 μm gemörsert und mit der Mörsermühle < 63 μm gemahlen. Tab. 5.10 zeigt die Ergebnisse der Abrasionsmessungen.

Tab. 5.10: Ergebnisse der Abrasionsmessungen zur Untersuchung des Korngrößeneinflusses.

Probe	Korngröße	Mahlverfahren	Klasse	Abrasion [mg]	Abrasion [g/m^2]
Bentonittuff A	< 1000 μm	Handmörser	1	18	58
Bentonittuff C	< 63 μm	Mörsermühle		26	84
SK-IB-02 A	< 1000 μm	Handmörser	2	5	15
SK-IB-02 B	< 250 μm	Hammermühle		9	31
SK-IB-02 C	< 63 μm	Mörsermühle		12	38
SK-IB-09 A	< 1000 μm	Handmörser	3	6	20
SK-IB-09 B	< 250 μm	Hammermühle		8	27
SK-IB-09 C	< 63 μm	Mörsermühle		8	27
SK-IB-15 A	< 1000 μm	Handmörser	4	5	16
SK-IB-15 B	< 250 μm	Hammermühle		7	22
SK-IB-15 C	< 63 μm	Mörsermühle		12	40
SK-IB-23 A	< 1000 μm	Handmörser	5	8	25
SK-IB-23 B	< 250 μm	Hammermühle		10	34
SK-IB-23 C	< 63 μm	Mörsermühle		11	35

Die Reproduzierbarkeit der Messungen liegt bei $\pm 0,5 \text{ g}/\text{m}^2$ (Rickertsen, 2006). Die Abrasion nimmt bei allen Proben mit zunehmender Mahlfeinheit zu. Dies ist zum einen auf die Messgeometrie zurückzuführen, da grobe Partikel nur schwer in den Messspalt zwischen Sieb und Drehkopf gelangen können. Zum anderen werden durch die Mahlung harte Bestandteile aufgebrochen und es entstehen mehr Körner mit höherer Oberfläche, sowie scharfen Kanten und Spitzen. Aus Abb. 5.58 ist klar ersichtlich, dass die Probe mit dem höchsten Glasgehalt (Bentonittuff, Klasse 1) eine deutlich größere Abrasion zeigt als die übrigen Proben.

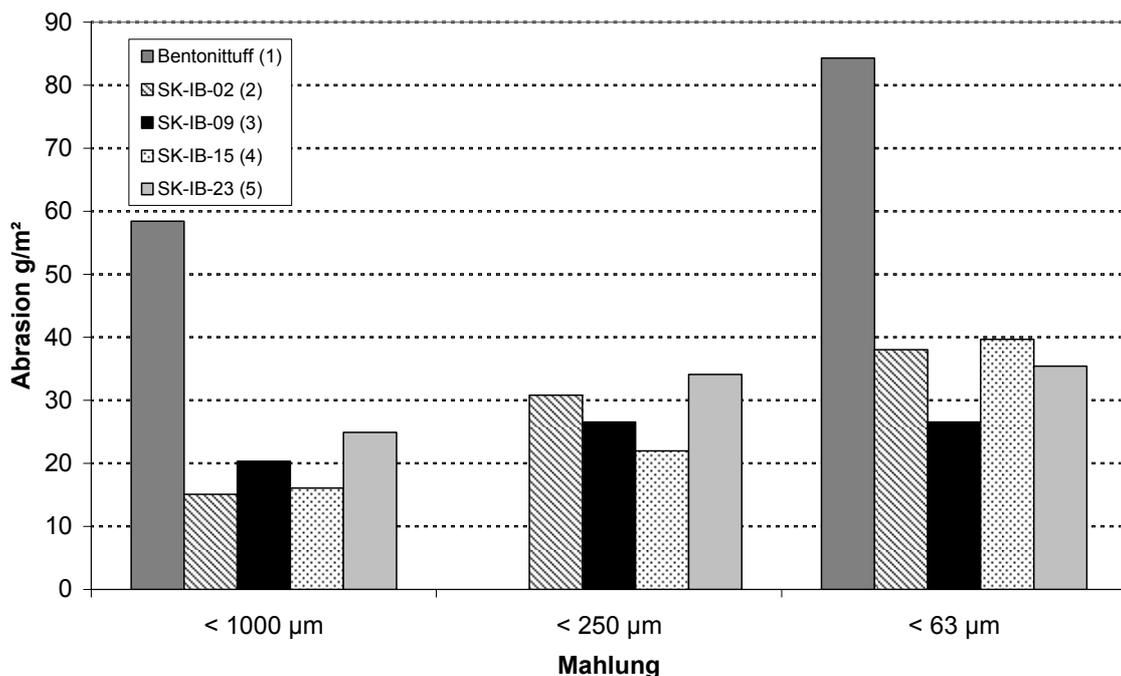


Abb. 5.58: Abrasivität in Abhängigkeit von der Mahlung (Klasse der Probe in Klammern).

Zur mikrostrukturellen Bewertung der Abrasionsergebnisse wurden die Bodensätze der zuvor gerührten und eingetrockneten Bentonitsuspensionen mit dem Rasterelektronenmikroskop analysiert.

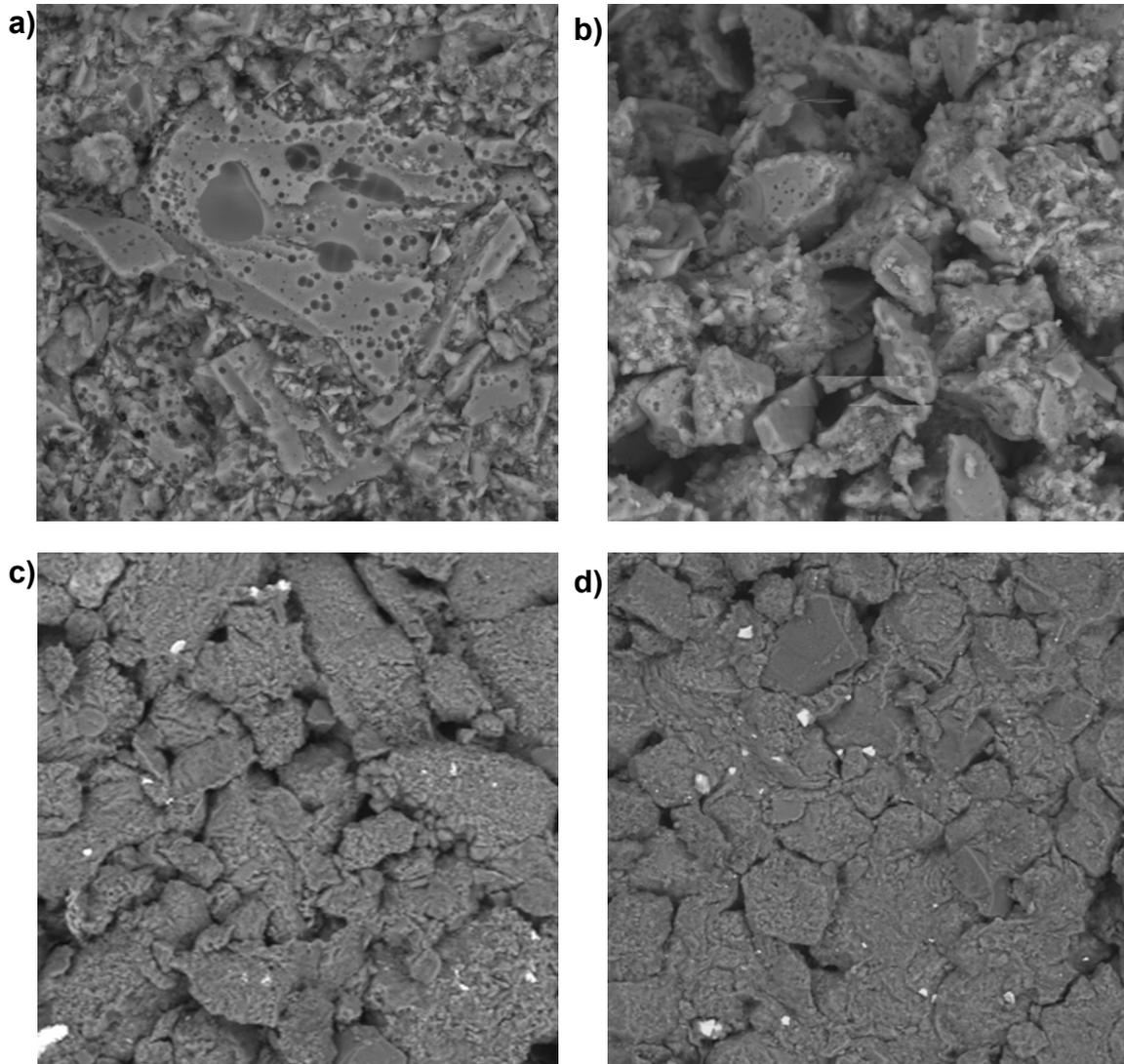


Abb. 5.59: Unterseite der eingetrockneten Proben, Bildausschnitt 300 x 300 µm
a) Bentonittuff A < 1000 µm **b)** Bentonittuff C < 63 µm **c)** SK-IB-15 A < 1000 µm
d) SK-IB-15 C < 63 µm.

Abb. 5.59 a zeigt die Probe Bentonittuff A < 1000 µm (Klasse 1). Es sind grobe poröse Glasbruchstücke zu erkennen. In der Probe, die < 63 µm gemahlen wurde (b), sind die Glasstücke kleiner durch einen muscheligen Bruch und scharfe Kanten und Spitzen gekennzeichnet. Im Vergleich dazu zeigt die Probe SK-IB-15 A < 1000 µm (Klasse 4) grobe Mineralaggregate aus Smektit und Calcit (Abb. 5.59 c). Diese Aggregate weisen eine gerundete Form auf. In der Probe SK-IB-15 C (< 63 µm) liegen zusätzlich zu den gerundeten Aggregaten Quarzbruchstücke vor, die ebenfalls einen muscheligen Bruch, scharfe Kanten und Spitzen aufweisen (Abb. 5.59 d).

Der Vergleich in Abb. 5.59 zeigt deutlich den Einfluss der Mahlung auf die Menge der scharfkantigen harten Nebenbestandteile.

Bislang konnte gezeigt werden, dass den Nebenbestandteilen (Glas + Nicht-Smektit-Mineralen) der Bentonite eine besondere Rolle zukommt. Um systematisch den Einfluss kristalliner Begleitminerale auf die Abrasivität zu untersuchen, wurden sechs Proben aus der glasarmen Klasse 3 ausgewählt, die mit der Hammermühle $< 250 \mu\text{m}$ gemahlen wurden. Alle Proben besitzen also einen vergleichbaren Grad der mechanischen Beanspruchung und wenig Glas. Der Anteil an harten Mineralen und die Ergebnisse der Abrasionsmessungen sind in Tab. 5.11 dargestellt.

Tab. 5.11: Probenübersicht und Messergebnisse zum Einfluss der harten Minerale auf die Abrasion.

Probe	Summe harter Minerale (Qz, Crs, Hem, Rt, Dol, Fsp, Anl, Cl, Ap)	Abrasion [mg]	Abrasion [g/m ²]
	SK-IB-03	11	4
SK-IB-07	7	6	20
SK-IB-08	33	10	33
SK-IB-12	7	6	20
SK-IB-22	24	20	65
SK-IB-31	19	11	35

Die Ergebnisse zeigen, dass die Abrasivität, wie erwartet, mit Zunahme des Anteils der harten Minerale auch zunimmt (Abb. 5.60). Die Probe SK-IB-22 zeigt die höchste Abrasivität der sechs untersuchten Proben. Im Vergleich zur Probe SK-IB-8, die den höchsten Anteil an harten Begleitmineralen aufweist, enthält die Probe SK-IB-22 12 Gew.-% Cristobalit und die Probe SK-IB-8 24 Gew.-% Quarz. Es ist vorstellbar, dass die Abrasivität von Cristobalit höher ist als die des Quarzes der Proben SK-IB-08, da Cristobalit ein Entglasungsprodukt darstellt und durch scharfkantige Kristalle gekennzeichnet ist. Die Probe SK-IB-8 wurde unter marinen Bedingungen gebildet. Bei dem Quarz in der Probe SK-IB-08 könnte es sich um detritisch eingetragenen Quarz handeln der durch den Transport gerundet wurde und somit weniger abrasiv wirkt. Ein anderer unbekannter Faktor ist die Korngrößenverteilung dieser beiden Minerale. Sollte der Quarz sehr feinkörnig sein, ist der Beitrag zur Abrasion geringer. Die Abrasivität von Bentoniten nimmt mit höherer Mahlfineinheit ($< 20 \mu\text{m}$) wieder ab, was u.a. mit der Messgeometrie zusammenhängt (Rickertsen, 2006).

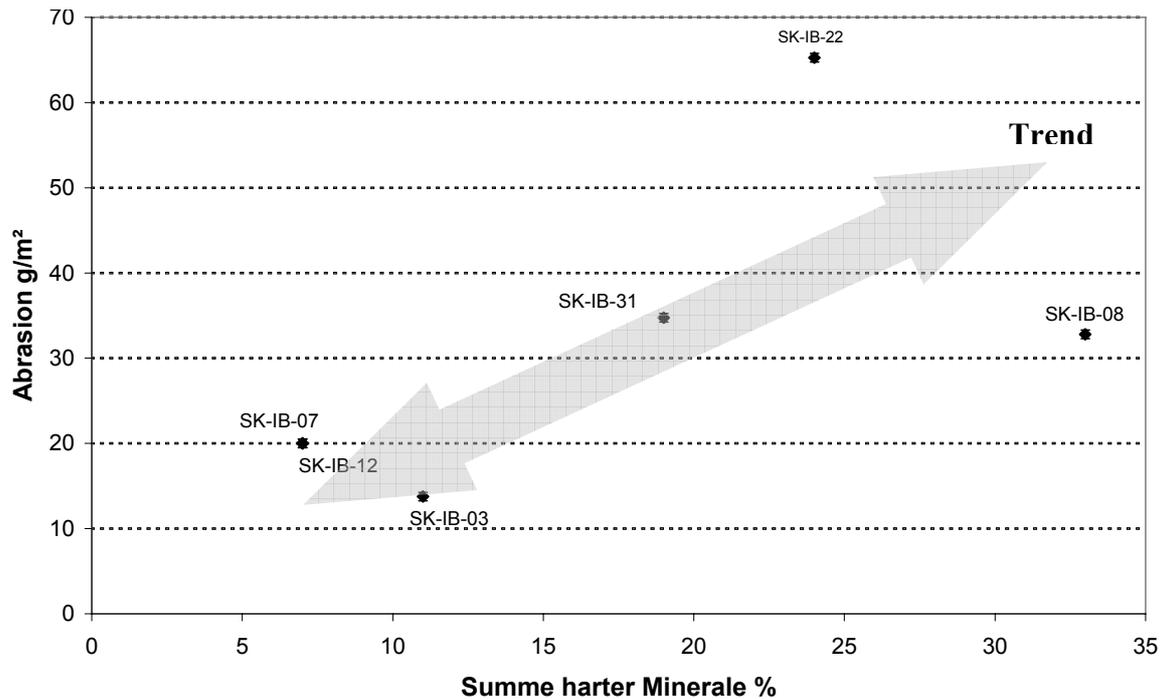


Abb. 5.60: Ergebnis der Abrasionsmessungen in Abhängigkeit von der Begleitmineralogie an Proben der glasarmen Klasse 3 (vulkanisches Glas, sofern vorhanden, nicht berücksichtigt).

Es konnte bisher gezeigt werden, dass die Begleitminerale von Bentoniten und das vulkanische Glas die Abrasion deutlich beeinflussen. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach dem Einfluss der sehr wenig harten Smektite auf die Abrasivität. Smektite können Bronze nicht ritzen. Sie sind jedoch je nach Zwischenschichtkationenbelegung unterschiedlich gut quellfähig und neigen zur Gelbildung. Na-belegte Smektite delaminieren zu einem höheren Grad und könnten durch eine feinere Verteilung der Tonminerale in der Suspension eine Art Schutzschicht bilden. Dies könnte eine geringere Abrasion zu Folge haben. Auf der anderen Seite ist es auch denkbar, dass die harten Nebenbestandteile durch die bessere Zerteilung der Smektite freier vorliegen, die Tonminerale sich also besser von den Oberflächen der abrasiven Nebenbestandteile lösen.

Zur Prüfung des Einflusses der Kationenbelegung wurden fünf Proben jeweils mit Calcium- und Natriumionen belegt, dialysiert und anschließend $< 63 \mu\text{m}$ mit der Mörsermühle gemahlen. Die Proben und die Messergebnisse sind in Tab. 5.12 aufgeführt.

Tab. 5.12: Ergebnisse der Abrasionsmessungen zur Überprüfung des Einflusses der Kationenbelegung.

Probe	Klasse	Abrasion	
		[mg]	[g/m ²]
SK-IB-01 Na	2	24	79
SK-IB-01 Ca	2	20	66
SK-IB-06 Na	3	2	5
SK-IB-06 Ca	3	1	4
SK-IB-17 Na	1	7	22
SK-IB-17 Ca	1	7	22
SK-IB-21 Na	2	18	58
SK-IB-21 Ca	2	11	36
SK-IB-36 Na	2	23	76
SK-IB-36 Ca	2	20	64

Die Ergebnisse in Tab. 5.12 zeigen, dass die Kationenbelegung einen zusätzlichen signifikanten Einfluss auf die Abrasivität hat (Abb. 5.61). Die Probe SK-IB-21 zeigt beispielsweise eine deutlich höhere Abrasion der Na-belegten Probe. Es wurde die These aufgestellt, dass sich die Smektite durch die Na-Belegung und den höheren Grad der Quellung besser von den Glaspartikeln lösen, die dann frei in der Suspension vorliegen, und die höhere Abrasion hervorrufen. Die Wechselwirkung zwischen Glaspartikeln und Bronzesieb wird somit durch die geringe „Smektitbeschichtung“ nicht mehr „abgepuffert“. Dies wurde mittels REM überprüft.

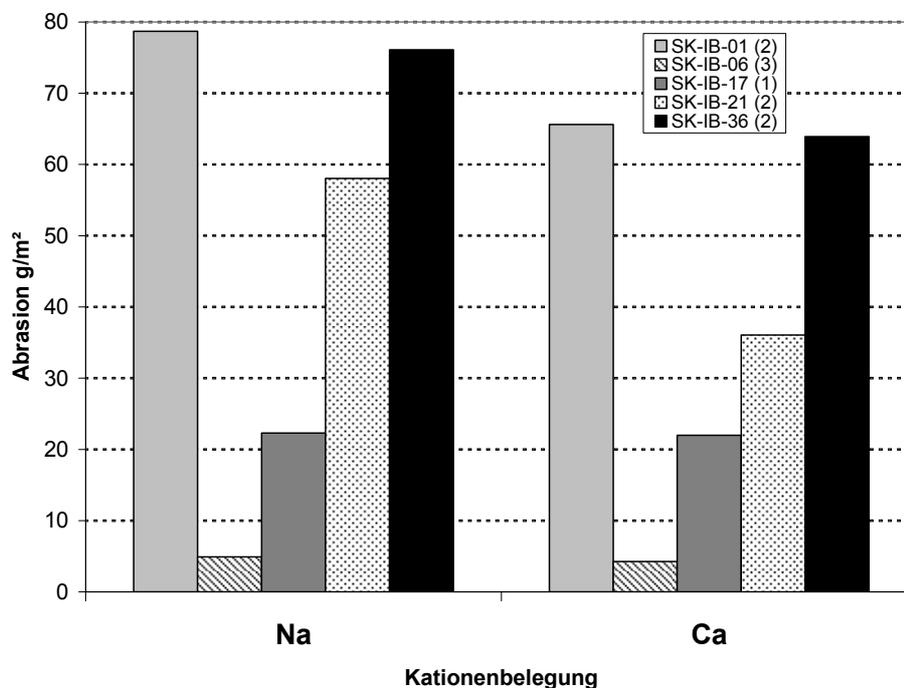


Abb. 5.61: Ergebnisse der Abrasionsmessung in Abhängigkeit von der Kationenbelegung (Klassen in Klammern).

Die Ergebnisse der optischen Untersuchungen zeigen, dass die Partikel in der Ca-belegten Probe (Abb. 5.55) stärker aggregiert sind und die Glasbruchstücke von Smektiten überzogen

sind. In der Na-belegten Probe dagegen (Abb. 5.55) liegen die Glasstücke frei vor, erkennbar an den glatten Oberflächen, dem muscheligen Bruch und den scharfen Kanten und Spitzen.

Da die Probe SK-IB-06 eine sehr geringe Abrasivität aufweist und auch einen geringeren Glasgehalt hat, ist die Auswirkung der Kationenbelegung hier höchstens in geringem Maße zu erkennen.

Anhand der Ergebnisse der optischen Untersuchungen sind die verschiedenen Abrasionswerte erklärbar. Die Proben, die eher scharfkantige und spitze Kornformen aufweisen, haben höhere Abrasionswerte als die Proben mit gerundeten Körnern. Dabei verursachen Glas und harte Begleitminerale in der Summe gemeinsam die Abrasivität. Dabei spielt die Kornform, Korngrößenverteilung und damit die Oberfläche der harten Bestandteile eine wesentliche Rolle, da mit zunehmendem Grad der Mahlung die Abrasion zunimmt. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass auch die Kationenbelegung die Abrasion beeinflusst.

5.3.5 Elektrische Leitfähigkeit von Tonen

Die elektrische Leitfähigkeit (σ) von Tonen ist abhängig vom Wassergehalt (z.B. Tabbagh & Cosenza, 2007). Diese Abhängigkeit ist in Abb. 5.62 schematisch dargestellt.

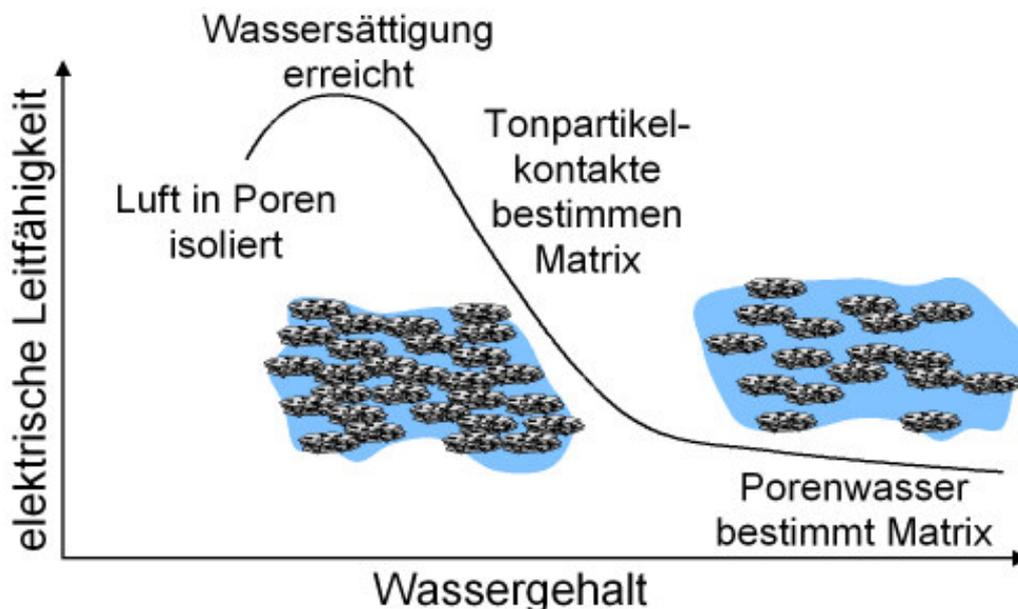


Abb. 5.62: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Wassergehalt und Erklärung der Kurve (Kaufhold, unveröffentlicht).

Bei niedrigen Wassergehalten ist die elektrische Leitfähigkeit gering, da die Poren ganz bzw. zum Teil mit Luft gefüllt sind, die isolierend wirkt. Durch Zunahme des Wassergehalts steigt die elektrische Leitfähigkeit, bis ein Maximum der Leitfähigkeit bei der Wassersättigung erreicht ist, d.h. alle Poren mit Wasser gefüllt sind und die gut leitenden Tonminerale

minimale Entfernungen zueinander besitzen. Wird der Wassergehalt weiter erhöht, kommt es zu einer Auflockerung des Gefüges, d.h. die einzelnen Partikel entfernen sich von einander. In diesem aufgelockerten Stadium wird die Leitfähigkeit über die Kontakte zwischen den einzelnen Tonmineralen bestimmt, sinkt aber mit zunehmendem Wassergehalt aufgrund des zunehmenden Abstands der Tonminerale (Kaufhold et al. 2003). Je mehr Wasser zugeführt wird, umso größer wird die Auflockerung des Gefüges. Die Kontakte zwischen den Partikeln brechen auf, bis schließlich nur noch das Wasser die elektrische Leitfähigkeit bestimmt.

Um die elektrische Leitfähigkeit der Bentonite miteinander vergleichen zu können, mussten die Wassergehalte über große Sättigungsbereiche variiert werden. Es wurden homoionisch mit Ca-belegte Bentonite für die Untersuchungen ausgewählt, da auch die Kationenbelegung die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst. Na-belegte Proben würden im Vergleich zu Ca-belegten Proben eine höhere Leitfähigkeit aufweisen, da die doppelte Anzahl an Kationen in der Zwischenschicht vorliegen würde. Die vorhergehenden Untersuchungen von Kaufhold (2003) wurden an natürlich Ca-belegten Bentoniten vorgenommen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde für die hier durchgeführten Untersuchungen eine Ca-Belegung der Proben gewählt. Ein weiterer Vorteil von Ca-belegten Proben ist das Trocknungsverhalten. Na-belegten Proben bilden stabile Gele aus, die unregelmäßig eintrocknen. Die Einstellung des Wassergehalts von Ca-belegten Proben ist somit im Labor einfacher durchführbar. Durch die erhaltenen Messwerte wurden Ausgleichsgeraden gelegt. Diese Ausgleichsgeraden spiegeln den Teil der Kurve wider, der durch die Tonpartikelkontakte bestimmt wird (vgl. Abb. 5.62). Die Steigung dieser Geraden und der y-Achsenabschnitt können als Kennwerte zur Beschreibung des Leitfähigkeitsverhaltens der Bentonite genutzt werden. Der Schnittpunkt mit der y-Achse kann anschaulich als elektrische Leitfähigkeit bei 0 Gew.-% Wasser gedeutet werden (σ_0). Dies ist kein etabliertes Verfahren, erscheint jedoch praktikabel. Eine andere Möglichkeit wäre der Vergleich der Leitfähigkeit bei einem definierten Wassergehalt. Aus Abb. 5.63 geht jedoch hervor, dass die unterschiedliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Wassergehalt nicht bei allen Proben erfasst werden kann, dieser Vergleich also nicht möglich ist. Durch das Extrapolieren der Werte auf 0 Gew.-% Wasser ist ein Wert bestimmt, der zumindest theoretisch die spezifische Leitfähigkeit des reinen Tons widerspiegelt (ähnlich der Grenzleitfähigkeit von Ionen in wässrigen Lösungen) und die Vergleichbarkeit aller Proben ermöglicht. Typische repräsentative Ergebnisse ausgewählter Proben ist in Abb. 5.63 dargestellt.

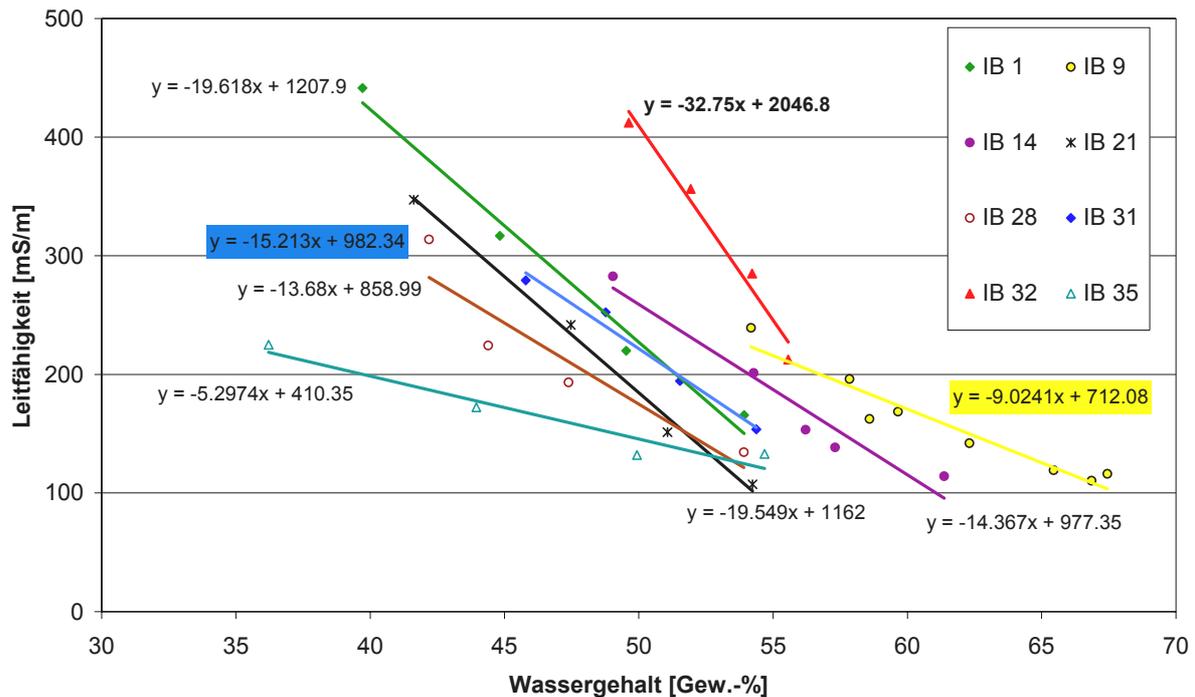


Abb. 5.63: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Ca-Bentoniten vom Wassergehalt.

Es ist zu erkennen, dass die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmendem Wassergehalt abnimmt. Diese Geraden entsprechen dem Bereich in der Funktion (Abb. 5.62) zwischen der Wassersättigung und dem Bereich, in dem die Matrix durch Porenwasser bestimmt wird. Es ist zu erkennen, dass die Geraden alle eine unterschiedliche Steigung aufweisen. Daraus ist zu schließen, dass nicht nur der Wassergehalt eine Rolle spielt. Es muss weitere Faktoren geben, die die elektrische Leitfähigkeit in diesem Bereich beeinflussen.

Außerdem ist bekannt, dass die elektrische Leitfähigkeit vom Smektitgehalt und besonders von der Anzahl der Ladungen (KAK) abhängig ist (Kaufhold et al., 2003). In Abb. 5.64 ist die elektrische Leitfähigkeit für hypothetische 0 Gew.-% Wasser (σ_0) gegen die KAK aufgetragen, die proportional zur Anzahl der Ladungen ist. Die KAK stellt die Haupteinflussgröße dar, da Wassergehalt und Temperatur gleich sind.

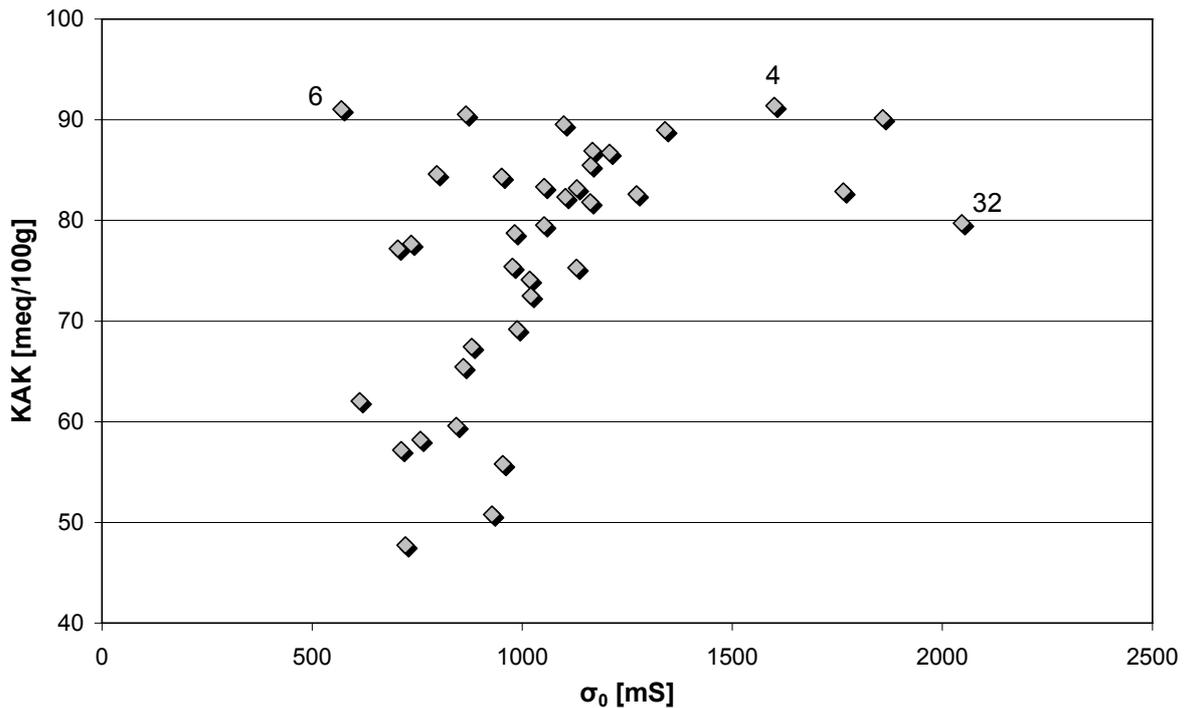


Abb. 5.64: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Anzahl der Ladung (KAK). Die Proben SK-IB-04, SK-IB-06 und SK-IB 32 sind markiert.

Tendenziell steigt mit zunehmender Anzahl der Ladungen auch die elektrische Leitfähigkeit. Die Streuung der Werte ist jedoch sehr groß. Würde man die Messwerte durch eine lineare Funktion anpassen, ergibt sich ein R^2 von etwa 0,3. Es müssen also auch hier noch andere Faktoren einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit nehmen. Die Proben SK-IB-04 und SK-IB-06 stammen aus derselben Lagerstätte und besitzen etwa die gleiche KAK. Die Probe SK-IB-06 zeigt jedoch eine deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit als die Probe SK-IB-04.

Die vorliegenden Ergebnisse erlauben keine zufrieden stellende Aussage. Diese Streuung könnte z.B. durch unterschiedliche Anordnungen der Tonminerale, also dem Mikrogefüge hervorgerufen werden. Dies indiziert Probe SK-IB-32, die von allen Bentoniten die höchste elektrische Leitfähigkeit zeigt (Abb. 5.64). Zu erkennen ist dies in Abb. 5.63. Die Gerade dieser Probe besitzt die größte Steigung. Das Mikrogefüge dieser Probe zeigt, dass die Smektite sehr fein und z.T. faserig ausgebildet sind, voluminöse Netzwerke bilden und Porenräume ausfüllen (Abb. 5.65). Diese Netzwerke verbinden die einzelnen Partikel. Sie stellen potentielle Brücken für den Ladungstransport dar (Abb. 5.65 durch Pfeile markiert).

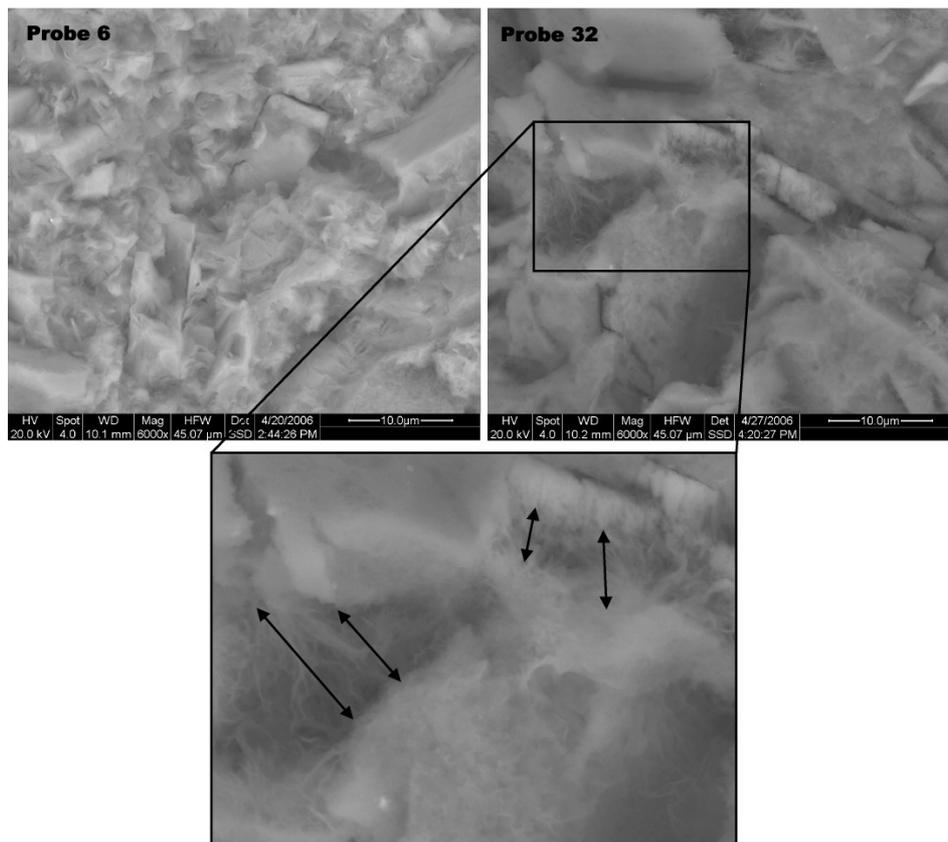


Abb. 5.65: Vergleich des Mikrogefüges der Proben SK-IB-06 und SK-IB-32.

Im Vergleich dazu weist die Probe SK-IB-06, die die niedrigste elektrische Leitfähigkeit besitzt, ein sehr kompaktes Gefüge auf. Die einzelnen Partikel sind von einander abgegrenzt und die Porenräume sind frei.

Es konnte gezeigt werden, dass das Mikrogefüge die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst. Eine Quantifizierung des Anteils, den das Mikrogefüge hervorruft, ist jedoch nicht möglich.

5.3.6 Wasseraufnahmekapazität

Die Ergebnisse der Wasseraufnahmekapazität Bestimmung (WAK) aller Bentonite sind in Abb. 5.66 dargestellt und zeigen, dass die Probe SK-IB-32 die höchsten Werte erreicht. Diese Probe nimmt also bei allen relativen Luftfeuchten im Bereich 30 – 90 % am meisten Wasser auf. Die Proben SK-IB-30 und SK-IB-35 weisen die niedrigsten Wasseraufnahmekapazitäten auf. Bei diesen Proben handelt es sich um Tone, die nur einen geringen Anteil smektitischer Schichten in dem vorhandenen Illit-Smektit-Wechselagerungsmineralen von 37 Gew.-% bzw. 39 Gew.-% besitzen. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Verläufe der Isothermen und besonders deren Steigungen Unterschiede aufweisen. Die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten sollen hier untersucht werden.

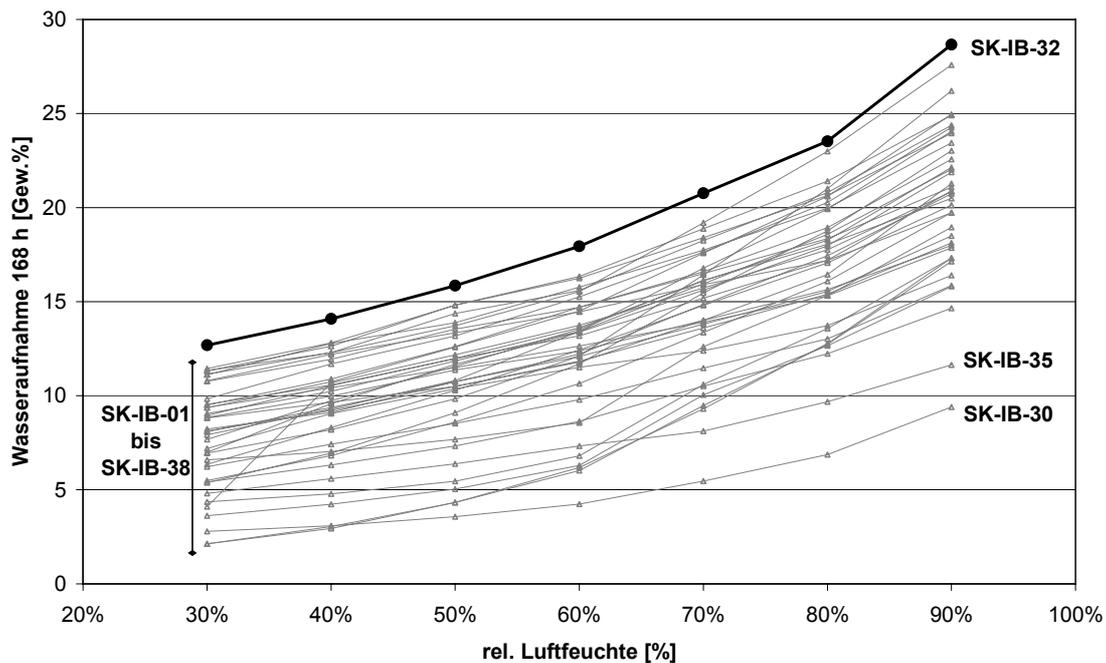


Abb. 5.66: Ergebnisse der Wasseradsorption bei Variation der relativen Luftfeuchte.

Tone nehmen in Abhängigkeit von der Anzahl der Ladungen (KAK) unterschiedlich viel Wasser auf. Kaufhold (2006) hat die außerordentlich gute Korrelation der Wasseraufnahmekapazität von Ca-Bentoniten mit der KAK gezeigt. Die Hydratation der Kationen in der Zwischenschicht steuert die Wasseraufnahme und damit das Quellverhalten. Je mehr Kationen also in der Zwischenschicht sind, umso größer ist die Menge Wasser, die aufgenommen werden kann. Dies steht im Widerspruch zu früheren Annahmen von Kahr (1997), der davon ausgeht, dass die innere Oberfläche quellfähiger Tonminerale proportional zur Wasseraufnahme ist. Die Menge der Kationen hängt wiederum von der Anzahl der Ladungen im Gitter der Smektit ab. Somit ist klar, dass auch der Typ des austauschbaren Kations, entsprechend seines spezifischen Hydratationsverhaltens, die Wasseraufnahme-kapazität von Bentoniten beeinflusst.

Die von Kaufhold (2006) erzielten Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf homoionisch belegte Bentonite (Ca-Bentonite). Weiterhin stammen alle Proben aus einem Lagerstättendistrikt, sind also unter vergleichbaren Bedingungen entstanden. In dieser Arbeit werden dagegen mischbelegte Proben aus unterschiedlichen Lagerstätten untersucht. Daher sind zusätzliche Effekte, die sich auf die Wasseraufnahmekapazität auswirken, denkbar. Abb. 5.67 zeigt die Wasseraufnahmekapazität von 38 Bentoniten in Abhängigkeit von der KAK.

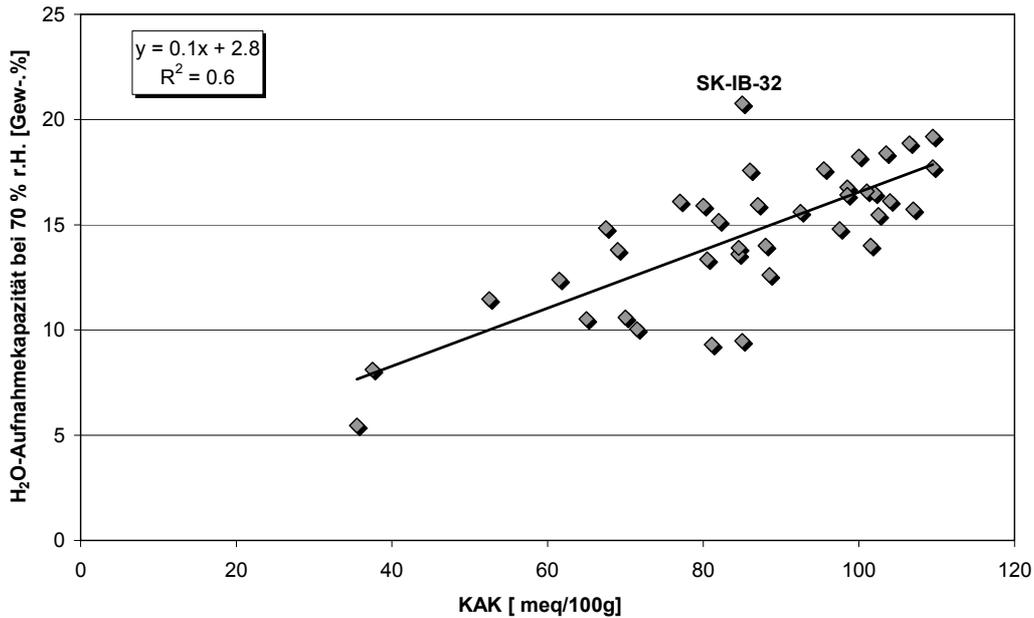


Abb. 5.67: Wasseraufnahmekapazität von Bentoniten bei 70 % r.L. in Abhängigkeit von der KAK.

Es ist deutlich erkennbar, dass die Wasseraufnahmekapazität mit steigender Ladungszahl zunimmt. Es ist jedoch auch eine Streuung der Messpunkte erkennbar, die zu dem Schluss führt, dass es noch weitere Faktoren geben muss, die die Wasseraufnahme beeinflussen. Die Probe SK-IB-32 ist dabei besonders auffällig, da sie die höchste Wasseraufnahmefähigkeit, jedoch nicht die höchste Anzahl an Ladungen besitzt.

Da die KAK zweifelsfrei die Haupteinflussgröße darstellt, wird im Folgenden zur Untersuchung zusätzlicher einflussnehmender Parameter das Verhältnis von Wasseraufnahmekapazität zu KAK betrachtet.

Einen weiteren Einfluss auf die Wasseraufnahmekapazität hat auch die Art des Kations in der Zwischenschicht. Abb. 5.68 zeigt die Abhängigkeit der WAK/KAK vom Gehalt an austauschbarem Na⁺ bei 90 % relativer Luftfeuchte. Die dargestellten Ausgleichsgeraden (auch 50 und 70 % r. L.) beziehen sich nur auf Proben mit Na-Gehalten > 2 %. Sie zeigen, dass bei 50 % relativer Luftfeuchte der Quotient aus WAK/KAK umso kleiner ist, je höher der Na-Gehalt ist. Dieser Trend ist auch noch bei 70 % relativer Luftfeuchte erkennbar, jedoch schwächer ausgeprägt. Bei 90 % relativer Luftfeuchte kompensiert sich dieser Effekt, d.h. die Proben nehmen etwa gleich viel Wasser auf, unabhängig von der Kationenbelegung. Es ist sogar eine leichte Zunahme der Wasseraufnahmekapazität mit höheren Na-Gehalten zu erkennen. Dies bedeutet, dass die Wasseraufnahmekapazität von Na- und Ca-belegten Bentoniten zwischen 80 und 90 % relativer Luftfeuchte unabhängig vom Kation ist. Zusätzlich existiert allerdings eine deutliche Streuung, die auf den Einfluss weiterer Parameter auf die Wasseraufnahmekapazität hinweist.

Besonders deutlich zeigen dies die Na-armen Proben mit ≤ 2 % Na (rote Markierung, Abb. 5.68).

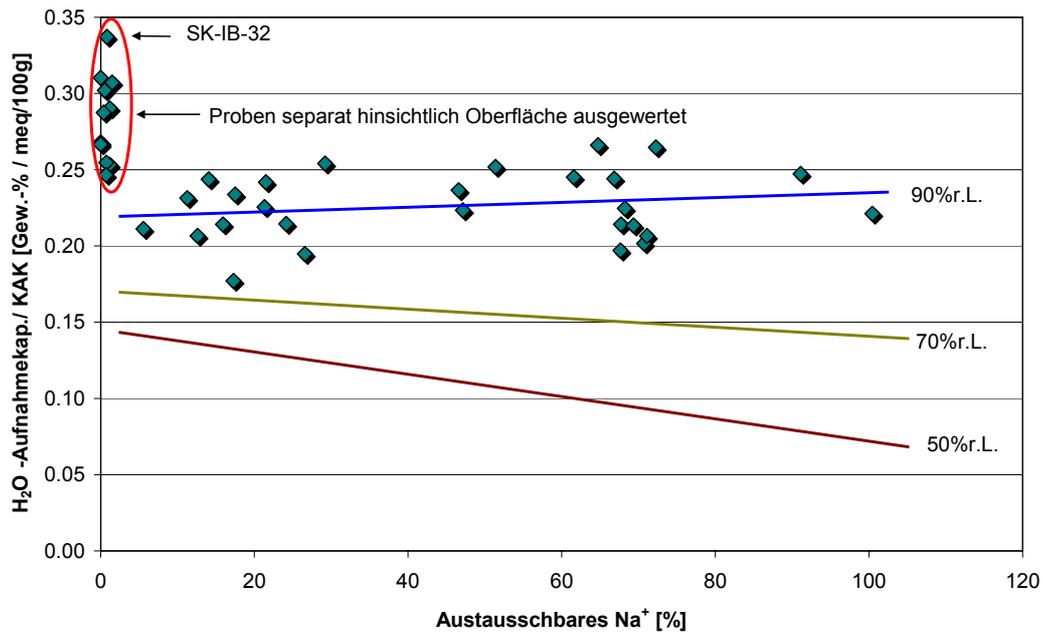


Abb. 5.68: Abhängigkeit der WAK/KAK vom Gehalt an austauschbarem Na^+ . Die Ausgleichsgeraden beziehen sich nur auf Proben mit $Na > 2\%$.

Diese Proben wurden daher separat hinsichtlich weiterer Einflussgrößen untersucht. Neben KAK und austauschbarem Kation wurde vermutet, dass die Mikro- bzw. Mesoporosität den Anteil des Wasseraufnahmevermögens beeinflusst, der unabhängig von den Ladungseigenschaften ist. In Abb. 5.69 ist die WAK/KAK gegen die spezifische Oberfläche und das ebenfalls mit N_2 -Adsorption ermittelte kumulative Porenvolumen der Na-armen Proben ($Na \leq 2\%$) dargestellt. Die Streuung lässt allerdings keinen klaren Schluss zu.

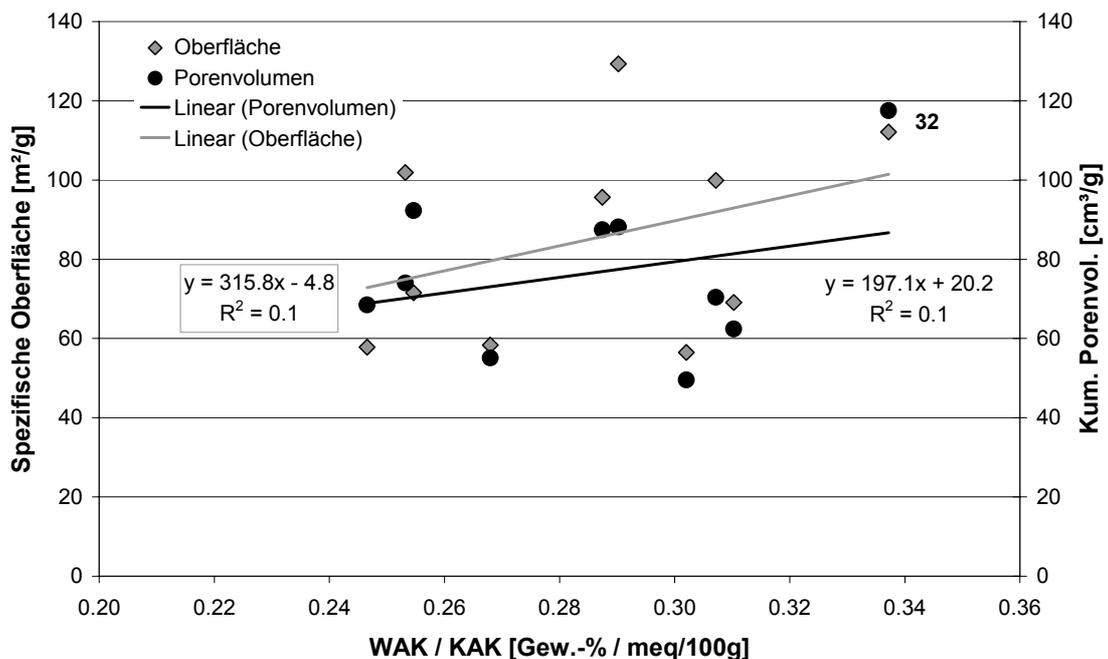


Abb. 5.69: Abhängigkeit der WAK/KAK der Na-armen Proben von der spezifischen Oberfläche und des kumulierten Porenvolumens bei 90 % r. L.

Ein Grund für diesen unzureichenden Trend könnte die Betrachtung der geringen Probenanzahl sein. Daher ist in Abb. 5.70 die WAK/KAK in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche und dem kumulativen Porenvolumen aller Proben bei 90 % r.L. dargestellt. Hier ist der Einfluss der Kationenbelegung gering. Aufgrund der großen Probenanzahl zeigt das Diagramm einen deutlichen Trend, dass mit zunehmender spezifischer Oberfläche auch die Wasseraufnahmekapazität steigt. Die Ergebnisse lassen also den zusätzlichen Einfluss der spezifischen Oberfläche vermuten. Da die spezifische Oberfläche hauptsächlich die Mikroporosität widerspiegelt, ist ein Einfluss dieser Poren denkbar.

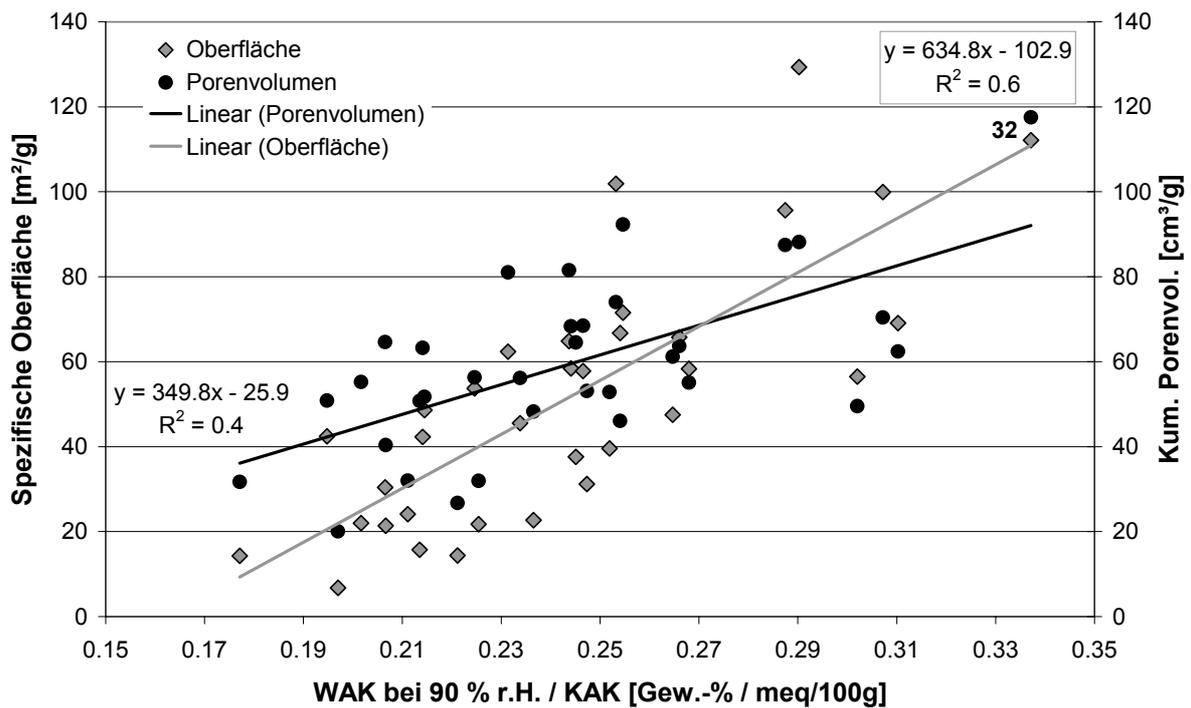


Abb. 5.70: Abhängigkeit der WAK/KAK von der spezifischen Oberfläche und des kumulierten Porenvolumens bei 90 % r. L.

Die Abb. 5.70 zeigt einen Trend mit deutlicher Streuung. Es ist zu beachten, dass bei diesem Diagramm direkt oder indirekt sechs Parameter eingehen: die Wasseraufnahmekapazität, die KAK und somit indirekt der Smektitgehalt, die Art des Kations, die spezifische Oberfläche und das Gesamtporenvolumen. Der Parameter „Art des Kations“ ist vernachlässigbar, da das System bei 90 % r. L. betrachtet wird und dieser Effekt hier nur einen geringen Einfluss hat. Es existiert kein Modell zur Beschreibung der Mikrostruktur als Kennwert, vergleichbar mit den sechs vorhergehenden Größen. Daher ist der Mikrostruktureinfluss nicht quantitativ darstellbar. Es kann also geschlossen werden, dass die WAK/KAK mit zunehmender spezifischer Oberfläche und zunehmendem kumulativen Porenvolumen zunimmt. Das kumulative Porenvolumen setzt sich aus den Mikro-, Meso- und kleinen Makroporen zusammen, während die Oberfläche tendenziell durch die Mikroporen bestimmt wird.

Die Ergebnisse indizieren also einen deutlichen Einfluss der Porosität auf die Wasseraufnahmekapazität. Es konnte allerdings nicht geklärt werden, welche Poren den Haupteinfluss haben, da beide Volumina, das Mikroporenvolumen und das Gesamtporenvolumen, mittels N_2 -Adsorption bestimmt wurden und voneinander nicht linear unabhängig sind.

Interessant ist erneut die Betrachtung der Probe SK-IB-32, da sie die höchste WAK/KAK zeigt und damit am weitesten von den Ausgleichsgeraden entfernt ist (Abb. 5.68). Wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben, weist diese Probe von allen den größten Mesoporenanteil auf. Es ist denkbar, dass aufgrund der faserigen, netzartig angeordneten Smektite (vgl. Abb. 5.57 & Abb. 5.65), die diese Probe als einzige aufzeigt, schon deutlich unterhalb des Sättigungsdampfdrucks eine Kondensation des Wassers in den Mesoporen stattfindet. Dieses Porenvolumen ist aufgrund der außerordentlichen Mikrostruktur besonders groß.

5.4. Einfluss der Mikrostruktur auf die Gasgenese

Die geologische und geotechnische Barriere in Endlagerkonzepten für hochradioaktiven Abfall sind entscheidend für die langfristige Dichtigkeit des geologisch wirksamen Einschlussbereichs. Ein spezielles Problem stellt dabei die Entstehung von Gas durch Metallkorrosion oder thermisch induzierte Gasbildung dar. Besonderes Augenmerk wird auf organisches Material gelegt, da dieses möglicherweise thermisch zersetzt werden kann, was wiederum einen erhöhten Gasdruck zur Folge haben. Bei zu hohen Gasdrücken besteht prinzipiell die Gefahr, dass es zum Versagen des Gesteins kommen kann. Risse könnten sich bilden und somit Wegsamkeiten für die Ausbreitung der Gase und des radioaktiven Materials schaffen.

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen ist herauszufinden, ob und wie das organische Material mit den Tonmineralen wechselwirkt, wie es gebunden ist und welchen Einfluss Karbonate auf die Gasbildung haben. In einem dieser Arbeit vorhergehenden Projekt wurde festgestellt, dass während der Pyrolyse schon bei einer Temperatur von unter 200 °C eine Zersetzung von Karbonaten stattfindet und CO_2 freigesetzt wird (Homm & Wehner, 2003). Hier sollen diese Prozesse nun systematisch untersucht werden.

Um den Einfluss der mineralogischen Zusammensetzung und der in Tonsteinen enthaltenen organischen Substanz auf die Bildung von Gasen beim Aufheizen des Gesteins zu untersuchen, wurden synthetische Mischungen hergestellt. Diese bestehen aus den reinen Standardmineralen Kaolinit, Chlorit, Smektit, Calcit, Quarz und Pyrit und einem synthetischen Natriumsalz der Huminsäure (HA) der Firma Aldrich. Des Weiteren soll der Einfluss der Probenaufbereitung bzw. Homogenisierung (trockene und nasse Durchmischung s.u.) untersucht werden. Dazu wurden drei Mischungen jeweils doppelt hergestellt (M16 - M21) und mit unterschiedlichen Verfahren homogenisiert um unterschiedliche Anordnungen zu erzeugen. Die thermische Untersuchung erfolgt mittels

Differenzscanningkalorimetrie (DSC), Thermogravimetrie (TG) und gleichzeitiger Emissionsgasanalyse mittels Massenspektrometrie (EGA-MS).

Huminstoffe entstehen als Abbauprodukte von Pflanzen und treten in Böden, Braunkohlen, Süßwasser, Meerwasser und marinen sowie lakustrinen Sedimenten auf. Dabei handelt es sich um schwer abbaubare braunschwarze, hochmolekulare Umwandlungsprodukte. Zu den Huminstoffen zählen Fulvosäuren, Huminsäuren, und Humin. Humin ist der in Natronlauge unlösliche Rückstand bei der Fraktionierung von Huminstoffen in Böden. Durch Ansäuern des Extraktes wird Huminsäure gefällt und die Fulvosäure bleibt in Lösung. Die Fulvosäure besteht im Gegensatz zur Huminsäure aus kleineren Molekülen mit höherem Sauerstoffanteil. Die Huminsäure enthält folgende funktionelle Gruppen, wobei Sauerstoff das wichtigste Heteroatom ist: Carboxyl-(COOH), Phenol-(OH), Alkohol-(OH), Chinon- oder Keton-(C=O) und Methoxy-(OCH₃) Gruppen. Des Weiteren können auch Stickstoffverbindungen wie Aminogruppen auftreten. Diese funktionellen Gruppen können mit den Tonmineralen wechselwirken. Dabei treten folgende Bindungstypen auf (Schwertmann & Niederbudde 1993): Ligandentausch als Anion, Bindung an austauschbare Kationen (Wechselwirkung mit Carboxylgruppen oder alkoholischen, chinoiden oder ketonischen Gruppen). Dabei adsorbieren Tonminerale, die mit dreiwertigen Kationen gesättigt sind, stärker als zwei- und einwertig gesättigte. Ebenfalls bestehen Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen adsorbierten Wassermolekülen an den Mineralgrenzflächen zu der Huminsäure auftreten. Die feste Bindung der Huminsäuren kommt durch eine Vielzahl von Einzelbindungen zu den Tonmineralen zustande.

Aus der Bodenkunde ist bekannt, dass organisches Material durch Wechselwirkung mit Mineralen stabilisiert wird. Dabei spielen hauptsächlich Minerale der Tonfraktion wie z.B. Tonminerale und Eisenoxide eine Rolle. Es bilden sich stabile „Ton-Humus Assoziate“ oder organo-mineralische Verbindungen (Scheffer & Schachtschabel, 2002).

Die thermischen Reaktionen des organischen Materials werden zweckmäßig mit der DTA untersucht. Diese Methode bietet auch die Möglichkeit, Ton-Organik Assoziationen zu untersuchen. DTA-Kurven von ton-organischen Assoziationen können nach Yariv (1991) in drei Regionen eingeteilt werden:

1. Dehydratation des Tons (< 200 oder 250 °C): Endotherme *Peaks* kennzeichnen die Dehydratation des Tons und das Schmelzen, Sieden und Evaporieren von nicht oder nur schwach gebundenen adsorbierten organischen Molekülen.
2. Thermische Reaktion des organischen Materials: In oxidierender Atmosphäre treten exotherme *Peaks* auf, die charakteristisch für die Oxidation des organischen Materials (H und C) und der Bildung von „Aktivkohle“¹ sind.
3. Dehydroxilierung des Tons und Rekristallisation der Meta-Phasen (> 500 oder 600 °C): Endotherme *Peaks* sind charakteristisch für die Dehydroxilierung des Tons. Exotherme *Peaks* bei höheren Temperaturen kennzeichnen die Rekristallisation der Meta-Phasen des Tons. In oxidierender Atmosphäre können weitere exotherme *Peaks*

¹ Nach Bradley & Grimm (1948) und Allaway (1949) wird dieses Reaktionsprodukt, bei dem es sich um einen schwarzer Rückstand handelt, als „petroleum cake“ oder „charcoal“ bezeichnet.

auftreten, die von der Oxidation des organischen Materials stammen, das noch nicht in der zweiten Region umgesetzt wurde.

Die exothermen *Peak*temperaturen hängen von der Art des Tonminerals und der organischen Substanz ab. Die exothermen Oxidationsreaktionen laufen in zwei Schritten ab (Yariv, 2002):

1. 200 - 500 °C: Reaktion von organisch gebundenem Wasserstoff mit Sauerstoff, Bildung von Wasser und Aktivkohle.
2. a) 400 – 600 °C: Oxidation der in Schritt 1 gebildeten Aktivkohle und Bildung von CO₂ und NO₂. b) 550 – 800 °C: Oxidation der in Schritt 1 gebildeten Aktivkohle bei Temperaturen > 550 °C (CO₂ und NO₂).

Der zweite Schritt ist dabei abhängig von: Sauerstofffluss, Zusammensetzung, Größe und Gestalt der organischen Moleküle, Art des Tonminerals (Quellfähigkeit), Oberflächenazidität des Tons und den Bindungen zwischen den Tonmineralen und der organischen Substanz. Beispielsweise adsorbieren nichtquellfähige Tonminerale weniger organisches Material und die Oxidation dieses Komplexes ist unterhalb von 500 °C abgeschlossen (Yariv, 2002). Befindet sich organische Substanz in der Zwischenschicht entsteht in der ersten Phase Aktivkohle, die in einem zweiten Schritt bei einer Temperatur > 500 °C oxidiert wird. Das Verhältnis von C/N hat ebenfalls einen Einfluss auf die *Peak*temperatur (Yariv, 2002).

Die Adsorption von organischem Material an nichtquellfähige Tonminerale muss jedoch nicht immer geringer sein als an quellfähige Mineralen. Dies ist auch von der Art des organischen Materials abhängig. Die Wechselwirkungen der 2:1-Tonminerale sind jedoch vielfältiger (Jasmund & Lagaly, 1993).

Emmerich & Smykatz-Kloss (2002) führten thermische Untersuchung an synthetischen Mischungen von Talk mit Stärke bzw. Glukose durch. Die Ergebnisse zeigen, dass der Talk eine katalytische Wirkung auf die Reaktion des organischen Materials hat. Da keine zusätzlichen *Peaks* in der DTA-Kurve der Mischung zu erkennen sind, handelt es sich um rein physikalische Mischungen der Komponenten ohne Wechselwirkung zwischen dem Talk und den organischen Substanzen.

Es ist jedoch unklar, ob es sich dabei wirklich um eine katalytische Reaktion handelt oder ob es ein Oberflächeneffekt durch die Vermischung mit dem Talk ist, da das organische Material in einem größeren Volumen verteilt ist. Inertminerale wie Quarz hätten dem zufolge eine ähnliche Wirkung.

Es wird angenommen, dass sowohl chemische als auch physikochemische Schutzmechanismen, also auch die Geometrie der Anordnung von organischem Material und Tonmineralen, einen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur der organischen Substanz haben. Im Folgenden wird dies systematisch untersucht.

5.4.1 Probenaufbereitung

Es wurden je 3,5 g der entsprechenden Mischung (Tab. 5.13) aus den sechs Standardmineralen und der Huminsäure (HA) eingewogen und jeweils mit 100 ml entionisiertem Wasser versetzt. Diese Suspensionen wurden über Nacht im Überkopfschüttler vermischt und homogenisiert. Anschließend erfolgte eine Trocknung in Porzellanschalen bei 60 °C. Die eingetrockneten Mineral-HA-Mischungen wurden aus den Porzellanschalen ausgekratzt, mit einer Mörsermühle gemahlen und dadurch zusätzlich homogenisiert.

Die Mischungen M19 - M21 wurden abweichend von der oben beschriebenen Vorgehensweise nicht als Suspensionen angesetzt, sondern nur gemahlen. Es wurde erwartet, dass bei dieser Vermischungsart die Huminsäure nicht auf dem Ton adsorbiert werden kann. (Ton)Minerale und Huminsäure lägen also als rein physikalische Mischungskomponenten vor.

Zur Überprüfung der Zusammensetzungen der Mineral-HA-Mischungen wurden XRD-Messungen mit anschließender Quantifizierung mittels Rietveldanalyse (AutoQuan®) durchgeführt, die chemische Zusammensetzung mittels RFA bestimmt, der Gehalt an C und S mittels LECO-C/S-Analysegerät gemessen sowie IR-Spektren aufgenommen.

Tab. 5.13: Standards und Zusammensetzung der Mineral-HA-Mischungen, Gew.-% in Klammern.

Nummer	Standards
M01	Kaolinit (Kao), Canada del camino, Mesa Alta, New Mexico
M02	Chlorit (Chl), Lonsvatnet, Norwegen
M03	Smektit (Mnt), Peru
M04	Calcit (Cc), Brilon, Westfalen
M05	Quarz (Qz), Fluka
M06	Pyrit (Py), Prov. Hunan, China
M25	Aldrich Huminsäure Natriumsalz
Mineral-HA-Mischungen	
M07	Kao(97), HA(3)
M08	Chl(97), HA(3)
M09	Mnt(97), HA(3)
M10	Cc(97), HA(3)
M11	Qz(97), HA(3)
M12	Py(97), HA(3)
M13	Kao(32), HA(3), Cc(5), Qz(60)
M14	Chl(32), HA(3), Cc(5), Qz(60)
M15	Mnt(32), HA(3), Cc(5), Qz(60)
M16	Kao(30), HA(3), Cc(5), Py(2), Qz(60)
M17	Chl(30), HA(3), Cc(5), Py(2), Qz(60)
M18	Mnt(30), HA(3), Cc(5), Py(2), Qz(60)
M19	Kao(30), HA(3), Cc(5), Py(2), Qz(60), nur Mahlen
M20	Chl(30), HA(3), Cc(5), Py(2), Qz(60), nur Mahlen
M21	Mnt(30), HA(3), Cc(5), Py(2), Qz(60), nur Mahlen
M22	Kao(35), Cc(5), Qz(60)
M23	Chl(35), Cc(5), Qz(60)
M24	Mnt(35), Cc(5), Qz(60)

5.4.2 Mineralogische Zusammensetzung

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse zeigen, dass drei der sechs Standards Spuren von Quarz enthalten: Kaolinit ca. 3 Gew.-% Quarz, Smektit ca. 2 Gew.-% Quarz und Calcit < 1 Gew.-% Quarz. Quarz wird allgemein als reaktionsträge gegenüber reifer organischer Substanz angesehen. Die Standards können daher als nahezu monomineralisch angesehen werden. In der Pyrit-Huminsäure Mischung (M12) wurden zusätzlich zum Pyrit ca. 10 Gew.-% des Eisensulfats Szomolnokit ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})$) gefunden, das wahrscheinlich durch Oxidation und Hydratation während der Dispergierung/Trocknung/Mahlung entstanden ist. Dies konnte zusätzlich durch IR-Spektroskopie bestätigt werden (Sulfatbande bei 1150 cm^{-1}). Die Ergebnisse der XRD-Analyse sind in Tab. 5.14 zusammengefasst.

Tab. 5.14: Vergleich der Zusammensetzungen der Mineral-HA-Mischungen: Einwaage (Gew.-%) und AutoQuan® -Ergebnis (XRD). Huminsäure kann mit XRD nicht nachgewiesen werden.

Nummer	Soll			Soll		Soll			Soll			Soll		
	Min1	Gew. %	XRD	Org	Gew. %	Min 2	Gew. %	XRD	Min 3	Gew. %	XRD	Min 4	Gew. %	XRD
M01	Kaolinit	100												
M02	Chlorit	100												
M03	Smektit	100												
M04	Calcit	100												
M05	Quarz	100												
M06	Pyrit	100												
M07	Kaolinit	97	97	HA	3									3
M08	Chlorit	97	100	HA	3									
M09	Smektit	97	99	HA	3									2
M10	Calcit	97	100	HA	3									0
M11	Quarz	97	100	HA	3									
M12	Pyrit	97	90	HA	3	Szomolnokite		10						
M13	Kaolinit	32	32	HA	3	Calcit	5	5				Quarz	60	64
M14	Chlorit	32	30	HA	3	Calcit	5	6				Quarz	60	64
M15	Smektit	32	30	HA	3	Calcit	5	4				Quarz	60	66
M16	Kaolinit	30	32	HA	3	Calcit	5	5	Pyrit	2	2	Quarz	60	62
M17	Chlorit	30	30	HA	3	Calcit	5	6	Pyrit	2	3	Quarz	60	61
M18	Smektit	30	25	HA	3	Calcit	5	5	Pyrit	2	2	Quarz	60	68
M19	Kaolinit	30	31	HA	3	Calcit	5	5	Pyrit	2	2	Quarz	60	62
M20	Chlorit	30	30	HA	3	Calcit	5	5	Pyrit	2	2	Quarz	60	63
M21	Smektit	30	29	HA	3	Calcit	5	5	Pyrit	2	1	Quarz	60	65
M22	Kaolinit	35	35			Calcit	5	6				Quarz	60	59
M23	Chlorit	35	33			Calcit	5	5				Quarz	60	62
M24	Smektit	35	29			Calcit	5	5				Quarz	60	66

Die Röntgendiffraktogramme der smektithaltigen Mischungen M15 und M18 (mit Huminsäure) und der Mischung M24 (ohne Huminsäure) sind in Abb. 5.71 dargestellt. Die Diffraktogramme der Proben M15 und M18 zeigen eine deutliche Asymmetrie und sind zu höheren $2\text{-}\theta$ -Werten verbreitert.

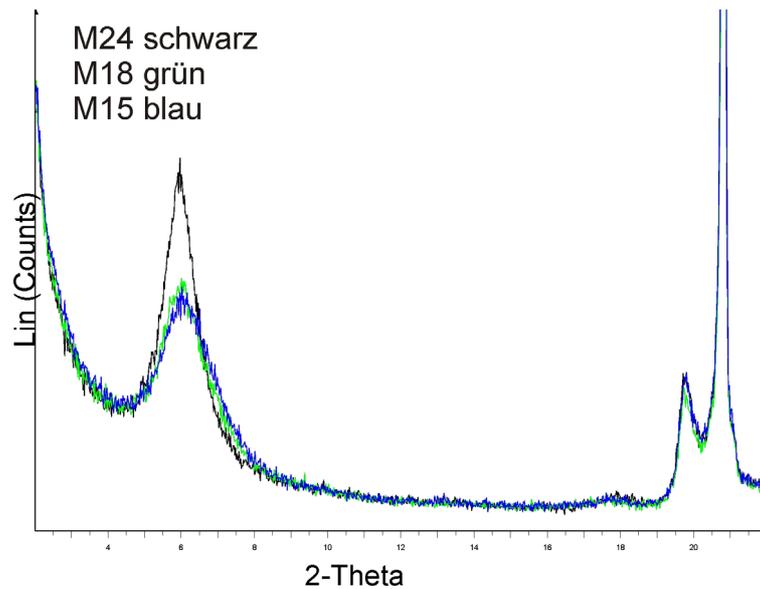


Abb. 5.71: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der in etwa gleiche Mengen Smektit enthaltenden Mischungen M24 (ohne Huminsäure), M18 und M15 (mit Huminsäure).

Die $d_{(001)}$ -Werte und Halbwertsbreiten der drei Proben und zusätzlich die der Mischung M9 sind in Tab. 5.15 aufgeführt. Die Probe M9 ist aus Skalierungs-Gründen in der Abbildung nicht dargestellt. Aufgrund der *Peakverbreiterung* der huminsäurehaltigen Mischungen kann geschlossen werden, dass es durch die Ton-Humus-Assoziationen, die sich während der Mischung in Suspension gebildet haben, zu einer schlechteren Ordnung kommt. Es könnte sich jedoch auch um verschiedene Wechsellagerungen der 1. und 2. Hydratationsstufe der Smektit handeln. Dies kann hier nicht genau geklärt werden.

Tab. 5.15: *Peakpositionen* und Halbwertsbreiten FWHM des $d_{(001)}$ -Reflexes der smektithaltigen Mischungen. Die Referenzprobe M24 enthält keine Huminsäure.

Nummer	Mischung	$d(001)$	FWHM
M09	Mnt(97), AH(3)	15,0	1,14
M15	Mnt(32), AH(3), Cc(5), Qtz(60)	14,7	1,47
M18	Mnt(30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qtz(60)	14,8	1,26
M24	Mnt(35), Cc(5), Qtz(60)	14,9	0,93

Abb. 5.72 zeigt die IR-Spektren der reinen Huminsäure. Die Hauptbanden sind bei 1394, 1585, 2854 und 2923 cm^{-1} .

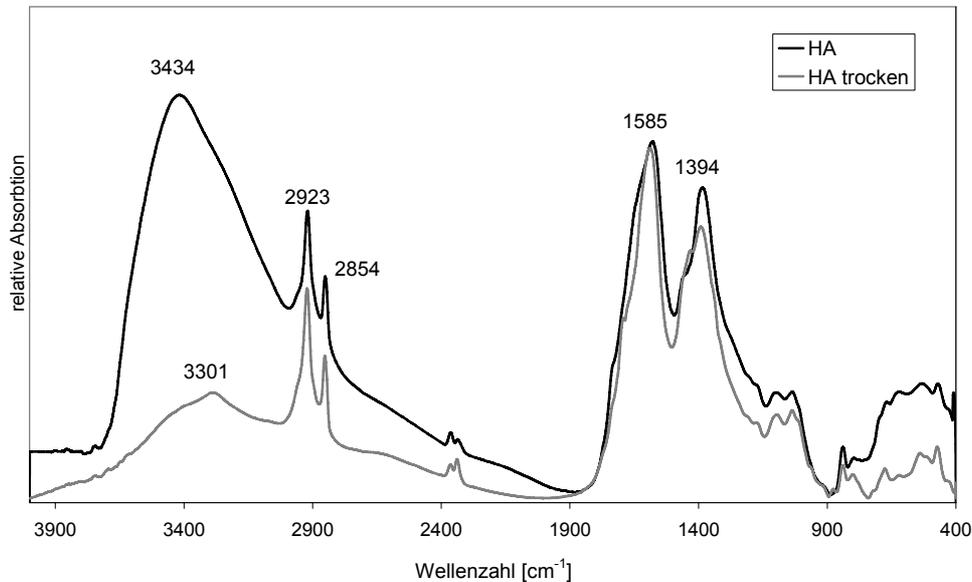


Abb. 5.72: IR-Spektren der reinen Huminsäure.

In den IR-Spektren der Mischungen sind nur die Banden im Bereich $2850\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Die Banden weisen jedoch nur eine geringe Intensität auf. Verschiebungen dieser Hauptbanden der Huminsäure könnten auf eine Wechselwirkung zwischen den Tonmineralen und dem org. Material hinweisen. Dies konnte anhand der IR-Spektren jedoch nicht festgestellt werden. Abb. 5.73 zeigt beispielsweise einen Vergleich der IR-Spektren des reinen Smektit und der Mischung Smektit (97 Gew.-%) / Huminsäure (3 Gew.-%).

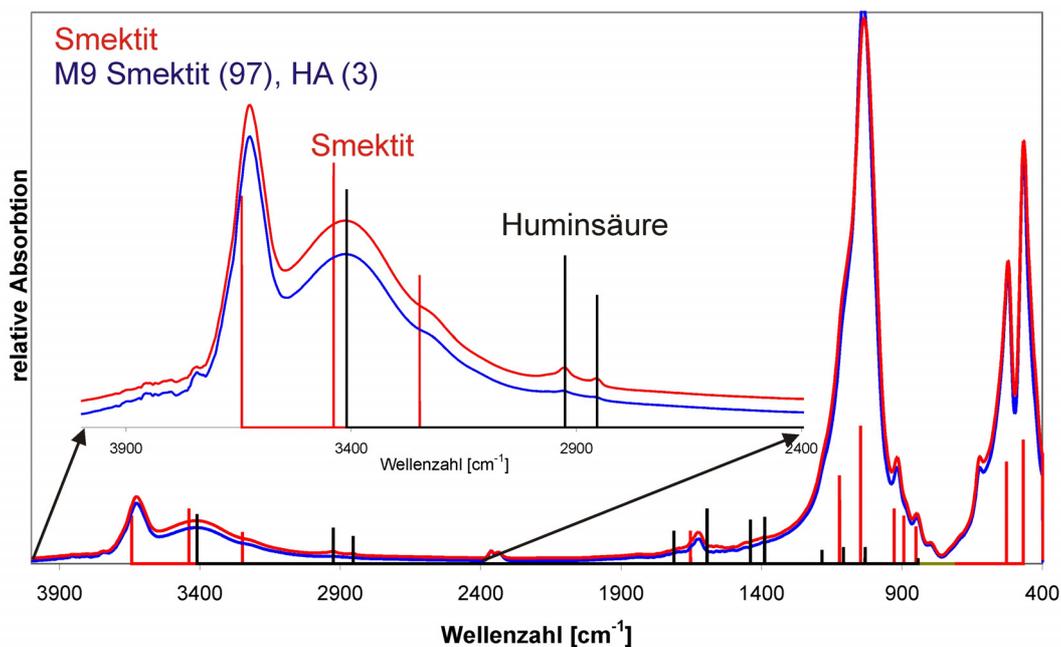


Abb. 5.73: IR-Spektrenvergleich des reinen Smektit (blau) und der Mischung Smektit (97 Gew.-%), Huminsäure (3 Gew.-%) (rot). Die Linien markieren die Bandenpositionen des Smektit (rot) und der Huminsäure (schwarz).

Es wurden LECO-Analysen zur Bestimmung der Gehalte an Gesamtkohlenstoff, organischem Kohlenstoff, anorganischem Kohlenstoff und Gesamtschwefel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.16 aufgeführt.

Tab. 5.16: Kohlenstoff- und Schwefelgehalte der Standards und Mischungen.

Nummer	Mischung	C ges	C org	C carb	S ges
M01	Kaolinit (Kao)	0.03	0.02	0.01	0.02
M02	Chlorit (Chl)	0.01	0.01	0.00	0.01
M03	Smektit (Mnt)	0.02	0.02	0.00	0.01
M04	Calcit (Cc)	11.80	0.01	11.79	0.01
M05	Quarz (Qtz)	0.01	0.01	0.00	0.01
M06	Pyrit (Py)	0.03	0.03	0.00	50.68
M07	Kao(97), AH(3)	1.20	1.15	0.50	0.06
M08	Chl(97), AH(3)	1.12	1.06	0.06	0.04
M09	Mnt(97), AH(3)	1.17	1.17	0.00	0.04
M10	Cc(97), AH(3)	12.60	1.08	11.52	0.04
M11	Qtz(97), AH(3)	0.99	0.96	0.03	0.03
M12	Py(97), AH(3)	1.23	1.19	0.04	50.87
M13	Kao(32), AH(3), Cc(5), Qtz(60)	1.70	1.16	0.54	0.04
M14	Chl(32), AH(3), Cc(5), Qtz(60)	1.32	0.78	0.54	0.03
M15	Mnt(32), AH(3), Cc(5), Qtz(60)	1.77	1.17	0.60	0.04
M16	Kao(30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qtz(60)	1.75	1.16	0.59	1.00
M17	Chl(30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qtz(60)	1.40	0.86	0.54	1.00
M18	Mnt(30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qtz(60)	1.76	1.18	0.58	0.95
M19	Kao(30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qtz(60) M	1.81	1.19	0.62	1.08
M20	Chl(30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qtz(60) M	1.76	1.15	0.61	1.07
M21	Mnt(30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qtz(60) M	1.82	1.21	0.61	1.09
M22	Kao(35), Cc(5), Qtz(60)	0.67	0.33	0.34	0.01
M23	Chl(35), Cc(5), Qtz(60)	0.66	0.08	0.58	0.01
M24	Mnt(35), Cc(5), Qtz(60)	0.67	0.05	0.62	0.01
M25	AH(100)	39.50	38.20	1.30	1.12

Das Analyse-Ergebnis der reinen Huminsäure (M25) zeigt, dass diese zu ca. 38 Gew.-% aus organischem Kohlenstoff besteht und ca. 1 Gew.-% Schwefel enthält. Der Gehalt von 1,3 Gew.-% anorganischen Kohlenstoffs ist auf den säurelöslichen Anteil der Huminsäure zurückzuführen, da zur Bestimmung des anorganischen (karbonatischen) Kohlenstoffs Salzsäure verwendet wird. Es handelt sich nicht um anorganischen Kohlenstoff. Die Ergebnisse der Analysen entsprechen in etwa den Angaben der chemischen Zusammensetzung des Huminsäure-Na-Salzes von Aldrich in der Literatur: C: 39,03 %, H: 4,6 %, N: 0,61 %, S 0,957 %, Na: 8,7 % (Ramos-Tejada et al., 2003). Die Mischungen sollten entsprechend des Anteils von 3 Gew.-% Huminsäure 1,14 Gew.-% organischen Kohlenstoff beinhalten. Die Messwerte dienen somit der Überprüfung der Zusammensetzung der Mischungen. In allen reinen Standards sind geringe Spuren organischen Kohlenstoffs vorhanden. Besonders die Probe M22 zeigt Verunreinigungen durch organisches Material.

5.4.3 Thermische Analyse

Die DSC- und TG- Kurve der reinen Huminsäure (Einwaage 3 mg) zeigt Abb. 5.74 a und die EGA-Kurven von Wasser und CO₂ sind in Abb. 5.74 b dargestellt. Im Temperaturbereich < 200 °C sind zwei endotherme *Peaks* bei 65 °C (H₂O) und 130 °C (CO₂) zu erkennen. Im Bereich von 200 °C bis 550°C folgen exotherme *Peaks* bei 311 °C (H₂O und CO₂) mit der zweithöchsten Intensität, eine Schulter bei 426 °C (CO₂) und ein *Peak* bei 481°C (CO₂). Der *Peak* mit der höchsten Intensität ist im Bereich von 700 °C bis 850 °C mit einem Maximum bei 774°C (CO₂) zu erkennen.

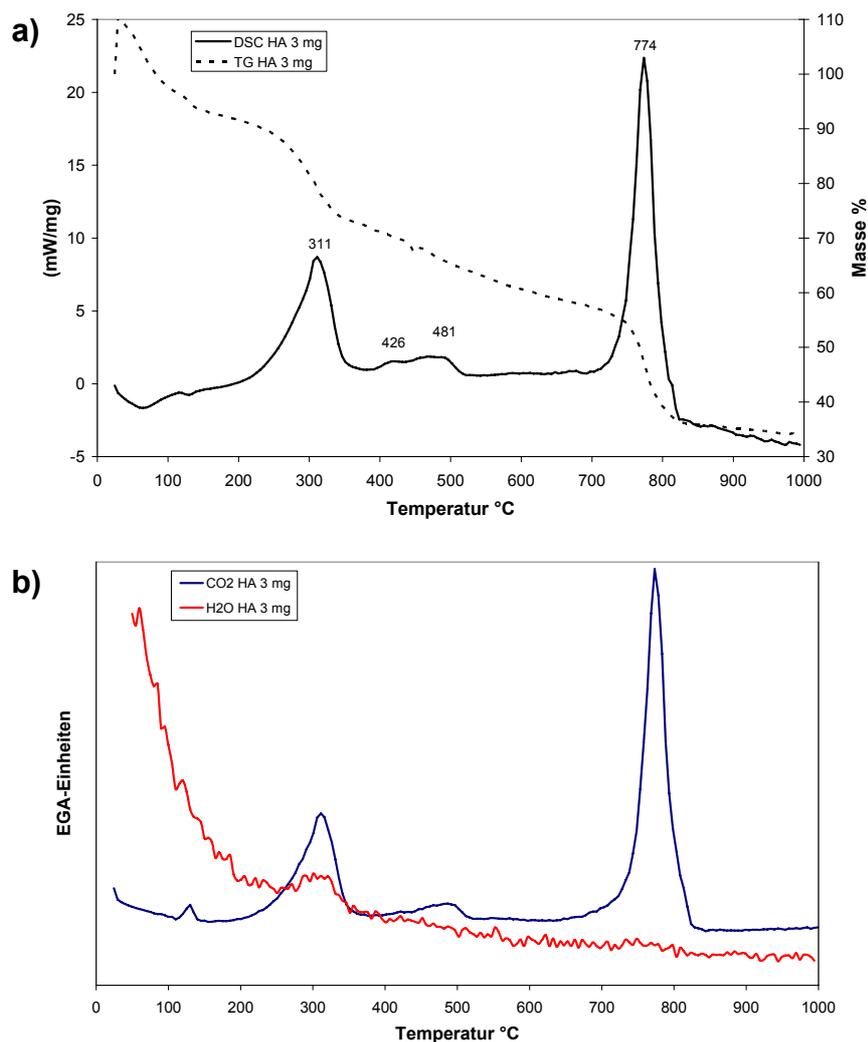


Abb. 5.74: a) DSC- (durchgezogen) und TG-Kurve (gestrichelt) der reinen Huminsäure (3 mg); b) EGA-Kurven CO₂ (blau) und H₂O (rot) der reinen Huminsäure.

Abb. 5.76 zeigt den Vergleich der DSC- und TG-Kurven von reinem Quarz und der Mischung Quarz (97 Gew.-%) mit Huminsäure (3 Gew.-%). Die DSC-Kurve des reinen Quarzes zeigt einen endothermen *Peak* bei ca. 75 °C, der der Abgabe von adsorbiertem Wasser entspricht. Der endotherme *Peak* bei ca. 580 °C entspricht der Phasenumwandlung von Tiefquarz zu Hochquarz (sog. „Quarzsprung“). Die Mischung des Quarzes mit Huminsäure weist

zusätzlich exotherme *Peaks* bei 316 °C, 476 °C und eine Schulter bei ca. 507 °C auf, entsprechend der Oxidation der organischen Substanz. Aus den TG-Kurven geht hervor, dass der reine Quarz kaum Masse verliert, während die Mischung einen Massenverlust von ca. 2 % aufweist, was der Zersetzung der org. Substanz entspricht.

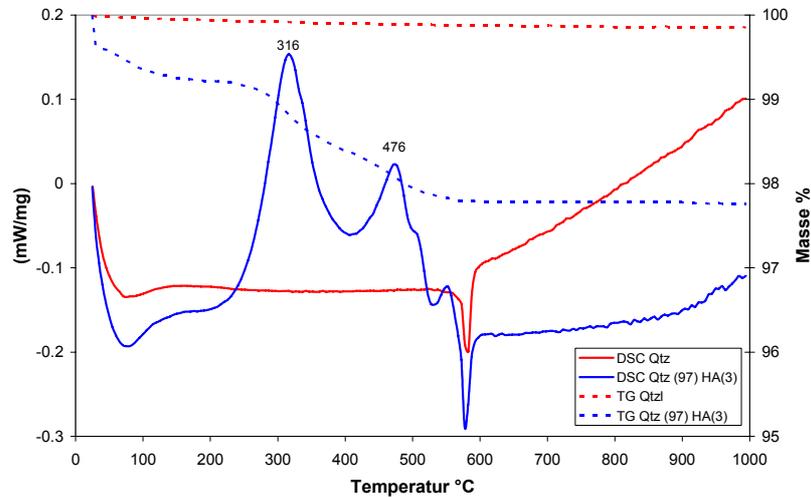


Abb. 5.75: DSC- (durchgezogen) und TG-Kurven (gestrichelt) von Quarz (rot) und der Mischung M11 Quarz (97) / HA(3) (blau)

Abb. 5.76 zeigt den Vergleich der DSC- und TG-Kurven von reinem Calcit und der Mischung Calcit (97 Gew.-%) mit Huminsäure (3 Gew.-%). Beide DSC-Kurven zeigen einen endothermen *Peak* bei ca. 900 °C, der der Zersetzung des Calcits unter Freisetzung von CO₂ entspricht. Die Mischung mit Huminsäure zeigt ähnlich wie bei der Mischung Quarz/Huminsäure zwei exotherme *Peaks* bei 322 °C und 467 °C und zusätzlich einen exothermen *Peak* bei 688 °C. Im Vergleich zur reinen Huminsäure fehlt der exotherme *Peak* bei 774 °C. Durch die beigemischten Minerale kommt es also während der bei identischen Einstellungen durchgeführten thermischen Analyse zu einer Umsetzung der Huminsäure bei niedrigeren Temperaturen.

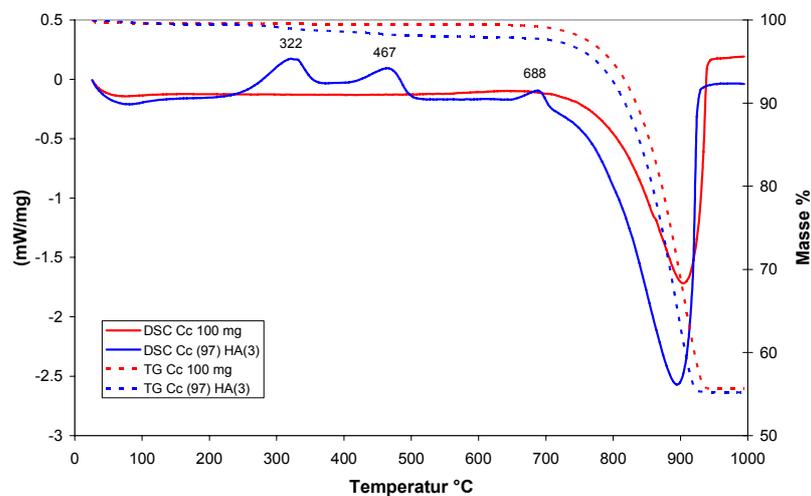


Abb. 5.76: DSC- (durchgezogen) und TG-Kurven (gestrichelt) von Calcit (rot) und der Mischung M10 Calcit (97) / HA(3) (blau).

In Abb. 5.77 sind die DSC- und TG-Kurven der reinen Tonminerale a) Kaolinit, b) Chlorit und c) Smektit und der Mischungen von je 97 Gew.-% der Tonminerale mit je 3 Gew.-% Huminsäure dargestellt. Alle DSC-Kurven zeigen im Bereich von 100 - 200 °C endotherme *Peaks*, die die Abgabe des an der Oberfläche adsorbierten Wassers bzw. die Dehydratation der Zwischenschichtkationen des Smektit widerspiegeln. Im Bereich von ca. 550 – 700 °C ist bei allen Diagrammen ein weiterer endothermer *Peak* erkennbar, der der Dehydroxylierung der Tonminerale entspricht.

Beim Kaolinit (Abb. 5.77 a) ist bei etwa 990°C ein starker exothermer *Peak* vorhanden, der die Rekristallisation (kein Gewichtsverlust) zu Metakaolinit bzw. Mullit anzeigt. Die Rekristallisation (exotherm) des Chlorits erfolgt im Bereich 800 – 950 °C (Abb. 5.77 b). Beim Smektit ist der Strukturzerfall durch einen endothermen *Peak* bei ca. 900 °C gekennzeichnet (Abb. 5.77 c). Die exothermen *Peaks* aller Mischungen im Bereich 300 – 500 °C sind der Oxidation des Huminsäure-Natriumsalzes zuzuordnen. Es ist erkennbar, dass in der Mischung mit Kaolinit zwei *Peaks* bei 321 °C und 422 °C vorhanden sind (Abb. 5.77 a), während die Mischung mit Chlorit einen breiten *Peak* bei 316 °C mit einer Schulter bei etwa 440 °C aufweist (Abb. 5.77 b). Die Mischung mit Smektit zeigt drei *Peaks* bei 346 °C, 417 °C und 492 °C (Abb. 5.77 c). In allen Mischungen, wie auch in den Mischungen mit reinem Quarz und reinem Calcit, fehlt der exotherme *Peak* bei 774 °C (vgl. Abb. 5.74). Auch hier wird die Umsetzung der Huminsäure beschleunigt und erfolgt schon unterhalb von 600 °C. Aufgrund der zusätzlichen bzw. fehlenden *Peaks* kann man davon ausgehen, dass es zwischen den Tonmineralen und der Huminsäure zu Wechselwirkungen kommt. Es sind unterschiedliche Mechanismen bekannt, die in Abhängigkeit vom Tonmineral variieren. Beim Kaolinit können hauptsächlich zwei Arten der Wechselwirkung mit der Huminsäure auftreten. Zum einen hydrophobe Wechselwirkungen der nichtgeladenen und unpolaren aromatischen bzw. aliphatischen Kohlenstoff-Ketten mit der Oberfläche der Tetraederschicht und zum anderen Ligandentausch der Carboxylgruppen mit den OH-Gruppen der Oktaederschicht und der Kanten. Auch bei Smektiten sind diese beiden Arten der Wechselwirkung möglich. 2:1-Tonminerale haben erheblich weniger strukturelle OH-Gruppen, daher werden auch die Mengenverhältnisse der Wechselwirkungen verschieden sein. Zusätzlich ist aufgrund der Kationenaustauschkapazität der Smektite eine dritte Art der Wechselwirkung möglich. Die hydratisierten Kationen, die sich an der Oberfläche befinden, werden teilweise durch die positiv geladenen NH₄-Gruppen der Huminsäure ausgetauscht. Da die NH₄-Gruppen von ihrer Größe genau in die bitrigonalen Vertiefungen in der Tetraederschicht passen, ist diese Bindung besonders stabil (spezifische Adsorption). Die Wechselwirkungen beim Chlorit sind stark von der sehr variablen Kristallchemie und von der Morphologie des Chlorits abhängig. Die *Peak*positionen der exothermen *Peaks*, die der Umsetzung der Huminsäure zuzuordnen sind, sind in Tab. 5.17 aufgeführt. Die EGA-MS-Kurven von CO₂ bestätigen diese *Peak*positionen (Abb. 5.78).

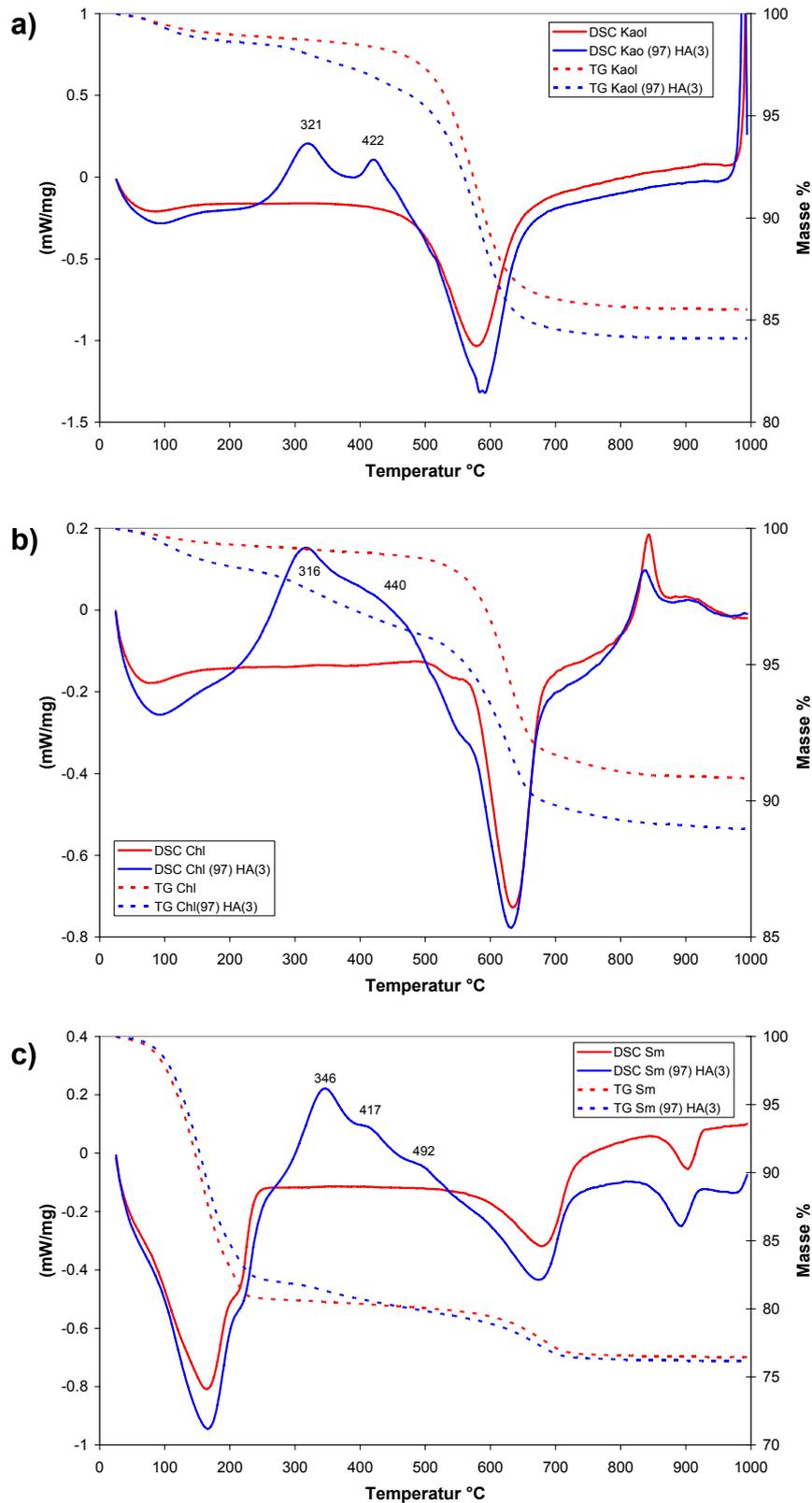


Abb. 5.77: DSC- (durchgezogen) und TG-Kurven (gestrichelt) **a)** Kaolinit rein (rot) & M7 Kaolinit (97)/HA (3) (blau) **b)** Chlorit rein (rot) & M8 Chlorit (97)/HA (3) (blau) **c)** Smektit (rot) & M9 Smektit (97)/HA (3) (blau).

Die EGA-MS-Kurven von CO₂ der Proben M14 – M15 und zusätzlich die von reinem Calcit (Einwaage 5 mg) und reiner Huminsäure sind in Abb. 5.80 dargestellt und bestätigen die Ergebnisse der DSC-Kurven.

Aus diesem Vergleich geht hervor, dass die Huminsäure erwartungsgemäß besonders stark mit den Smektiten wechselwirkt. Dies ist an den drei *Peaks* zu erkennen, und an der deutlich höheren Temperatur des ersten *Peaks* bei etwa 346 und 343 °C. Die Zersetzungstemperatur der Huminsäure ist also etwa 20 °C höher als bei den anderen Tonmineralen und Standards (Quarz und Calcit). Eine Verschiebung zu höheren Temperaturen bedeutet eine Stabilisierung des organischen Materials. In der Bodenkunde geht man davon aus, dass organisches Material, das an Tonminerale gebunden ist, generell reaktionsträger ist.

Die Proben M16, M17 und M18 enthalten 30 Gew.-% Tonmineral, 5 Gew.-% Calcit, 3 Gew.-% Huminsäure, 2 Gew.-% Pyrit und 60 Gew.-% Quarz. Die Mischungen M19, M20 und M21 haben dieselbe Zusammensetzung, wurden jedoch nicht als Suspension aufbereitet, sondern nur durch Mahlen homogenisiert. Der Vergleich der Messergebnisse (Abb. 5.81) der Proben, die unterschiedlich aufbereitet wurden, weisen Unterschiede in *Peak*positionen und Intensitäten auf. Zum Teil sind auch zusätzliche *Peaks* vorhanden. Diese Unterschiede können jedoch nicht eindeutig interpretiert werden, da keine systematischen Änderungen bei den drei Proben festzustellen sind. Die Interpretation dieser Messergebnisse ist auch aufgrund des Pyrits nicht eindeutig, dessen exotherme *Peaks* im Bereich 400 °C – 500 °C auftreten und sich somit mit dem Bereich der Oxidation der organischen Substanz überschneiden.

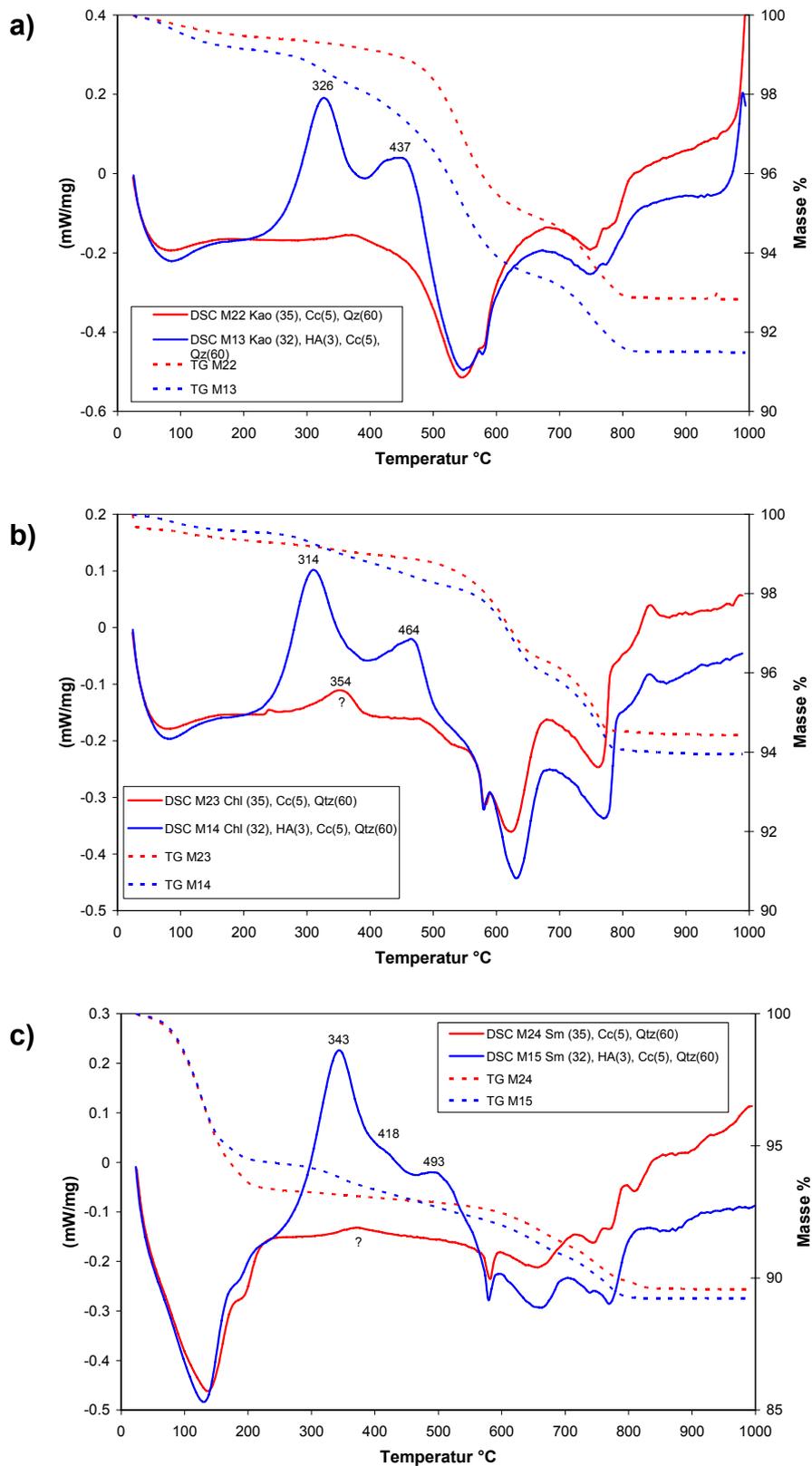


Abb. 5.79: DSC- (durchgezogen) und TG-Kurven (gestrichelt) **a)** rot: M22 (Kao(35), Cc(5), Qz(60)); blau: M13 (Kao(32), HA(3), Cc(5), Qz(60)) **b)** rot: M23 (Chl(35), Cc(5), Qz(60)); blau: M14 (Chl(32), HA(3), Cc(5), Qz(60)) **c)** rot: M24 (Sm(35), Cc(5), Qz(60)); blau: M15 (Sm(32), HA(3), Cc(5), Qz(60)).

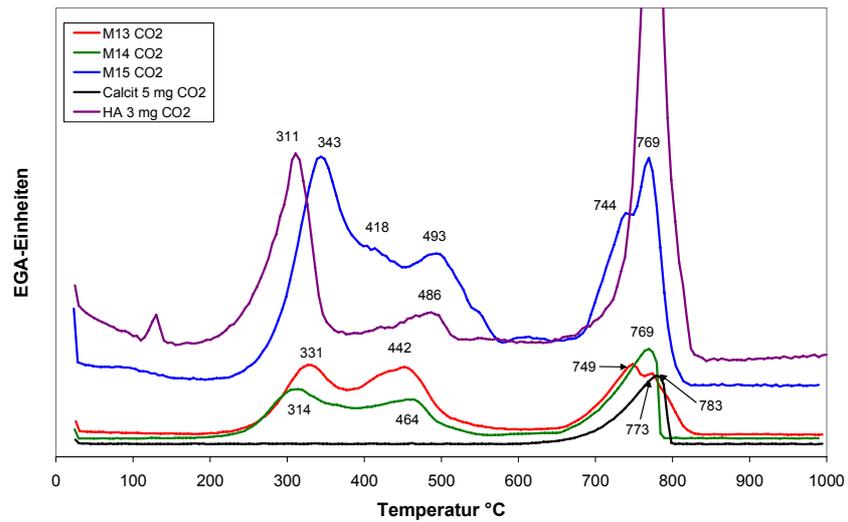


Abb. 5.80: CO₂-Emissionen. rot: M13 (Kao(32), HA(3), Cc(5), Qz(60)); grün: M14 (Chl (32), HA(3), Cc (5), Qz(60)); blau: M15 (Sm(32), HA(3), Cc (5), Qz (60)); schwarz: reiner Calcit (5mg); lila: reine HA (3 mg).

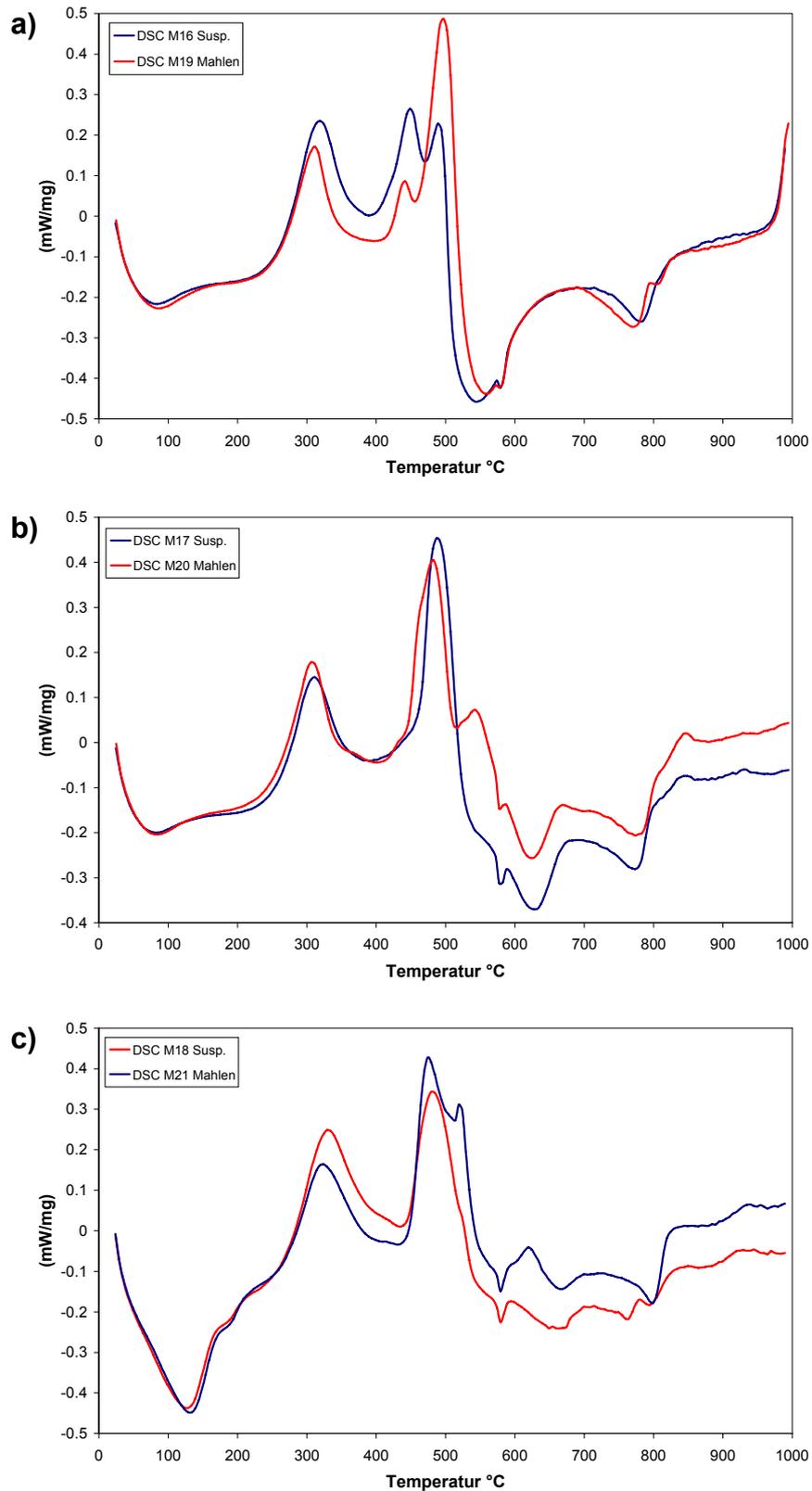


Abb. 5.81: DSC-Kurven rot: Proben als Suspension aufbereitet; blau: Proben nur durch Mahlen homogenisiert **a)** M16 (blau) & M19 (rot) Kao (30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qz(60) **b)** M17 (blau) & M20 (rot) Chl (30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qz(60) **c)** M18 (blau) & M21 (rot) Sm (30), AH(3), Cc(5), Py(2), Qz(60).

6 Diskussion und Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war herauszufinden, ob und in welchem Maße das Mikrogefüge von Tonsteinen und Bentoniten deren petrophysikalische Eigenschaften beeinflusst. In einigen Fällen wird dies bereits vermutet, systematische Studien bzw. wissenschaftliche Nachweise fehlen aber.

Tone und Tonsteine sind in der Regel mehr oder weniger stark verfestigte Sedimente (außer Bentonite) mit anisotropen Eigenschaften. Daraus resultieren große Variationen im Mineralbestand, in der Anordnung der Partikel, der Morphologie und der Korngrößenverteilung der Minerale. Innerhalb der Gruppe der feinstkörnigen Tonminerale mit Korndurchmesser $< 2 \mu\text{m}$ existieren enorme kristallchemisch bedingte Unterschiede. Smektite, die einzigen quellfähigen Tonminerale, unterscheiden sich von Lagerstätte zu Lagerstätte hinsichtlich ihrem Ordnungsgrad, dem Typ der isomorphen Substitution ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$), der Besetzung von Oktaederlücken (cis- bzw. trans-vakante Strukturen), der Schichtladungsdichte und Verteilung, Existenz von Domänen, der Kationenbelegung usw..

In allen Bereichen, von der Wissenschaft bis zur Anwendung, in denen Tone untersucht werden, versucht man Zusammenhänge zwischen den Materialeigenschaften und dem Verhalten zu verstehen. Das gelingt nur teilweise, denn die verwendeten Analysemethoden stoßen bei Tonmineralen an ihre Verfahrensgrenzen. Beispielsweise ist es bisher nicht möglich, Wechsellagerungsminerale mit Röntgendiffraktometrie korrekt zu quantifizieren. Werkzeuge stehen prinzipiell zur Verfügung. Die Struktur-Berechnung mit der Rietveld-Methode ist sehr populär und seit einigen Jahren ist auch ausgereifte Software erhältlich, die die früher sehr diffizile Quantifizierung stark vereinfacht hat. Es fehlen Modelle für solche Tonminerale, mit denen deren kristallphysikalischen Realbaufehler beschrieben werden können. Zum anderen sind in einigen Fällen die für bestimmte Eigenschaften wichtigen Einflussgrößen gar nicht bekannt. Ein Beispiel lieferten Kromer & Rose (1994), die zeigten, dass die zusätzliche Addition von Kleinstmengen Smektit zu keramischem Ton mit bereits vorhandenen 10 - 15 Gew.-% Smektit die Eigenschaften (Plastizität) drastisch ändert. Derartige Ergebnisse können bislang nicht erklärt werden, da viele Zusammenhänge noch unklar sind. Oft scheiterten Erklärungsversuche an der zu geringen Anzahl oder gar an der unzureichenden Auswahl der gemessenen Parameter. Manche Parameter sind sehr schwer beschreibbar, deswegen wurde bisher nur selten vermutet, dass die Anordnung der einzelnen Bestandteile zueinander die Eigenschaften maßgeblich beeinflussen (z.B. Decher & Friedrich, 1991, Pusch et al., 1995, Pusch & Schomburg, 1999). Um das Ziel dieser Arbeit zu erreichen, wurde systematisch untersucht, ob und in welchem Ausmaß das Mikrogefüge die stark variierenden Eigenschaften erklären kann.

Eine Voraussetzung zur Gefügeuntersuchung von Tongesteinen ist die Wahl einer geeigneten Methode zur optischen Darstellung des Gefüges. Dazu wurde zunächst ein Methodenvergleich zwischen IR-Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie

durchgeführt. Die Besonderheit der IR-Mikroskopie ist, dass sie die einzige Methode zur orts aufgelösten Mikrobereichs-Phasenanalyse ist, die zudem auch noch im Rastermodus betrieben werden kann. Einige andere Verfahren wie z.B. Computer-Tomographie sind aufgrund zu geringer Auflösung nicht geeignet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Aufnahme von Rückstreuелеktronenbildern polierter Anschliffe optimales Bildmaterial für die Bildanalyse liefert, mit der die Verteilung von grobkörnigen Partikeln wie Karbonaten in Tongesteinen quantifiziert werden kann. Der zeitliche Aufwand zur Durchführung der Messungen ist im Vergleich zur IR-Mikroskopie gering. Außerdem wird bei der Rasterelektronenmikroskopie eine bessere räumliche Auflösung erreicht.

Einfluss des Mikrogefüges auf die mechanischen Eigenschaften von Opalinuston und Callovo-Oxfordium Tonsteine

Zurzeit werden Tonsteine auf die Eignung als Wirtsgestein für radioaktive Abfälle intensiv untersucht. Die mechanischen Eigenschaften von Tonsteinen sind unter anderem für die Stabilität des Grubengebäudes und zur Beschreibung des Verhaltens des gesamten Gesteinskomplexes relevant. Die Ergebnisse von mechanischen Tests, die von der BGR und Partnern des Mont-Terri-Projekts durchgeführt wurden, zeigten häufig Ergebnisse, die schwer zu verstehen sind, da Stoffgesetze (Modell zur Berechnung des mechanischen Verhaltens) bisher fehlen. Daher ist bisher noch nicht einwandfrei geklärt, welche Eigenschaften von Tonsteinen das mechanische Verhalten beeinflussen. Das Verständnis des mechanischen Verhaltens der Tongesteine ist jedoch für die Entwicklung von Modellen, die zum Langzeitsicherheitsnachweis benötigt werden, notwendig.

Der Einfluss des Gefüges und der mineralogischen Zusammensetzung auf das mechanische Verhalten von Tonsteinen wurde am Beispiel des Opalinustons und des Callovo-Oxfordium Tonsteins untersucht. Erste Untersuchungsergebnisse mit REM und *EDX-mapping* an Opalinustonproben haben gezeigt, dass Proben mit etwa gleicher mineralogischer Zusammensetzung stark unterschiedliche Festigkeiten aufweisen können (s-Proben). Der Karbonatgehalt hat oftmals einen Einfluss auf die Festigkeit der Tongesteine, jedoch konnten auch hier deutliche Abweichungen festgestellt werden. Die Untersuchung des Gefüges lieferte erste Hinweise, dass nicht nur die Menge, sondern auch die Ausbildung der Karbonate einen Einfluss auf das mechanische Verhalten haben könnte. Zur Verifizierung dieser Ergebnisse wurden weitere Proben zur mineralogischen und mikrostrukturellen Untersuchung herangezogen, die zuvor mechanisch getestet wurden. Dabei wurden die Bruchbereiche von Opalinuston-Bohrkernen und Würfelproben von Callovo-Oxfordium Tonsteinen nach mechanischen Versuchen beprobt. Das Gefüge der Tonsteine wurde an polierten Anschliffen mittels REM untersucht und eine Bildanalyse durchgeführt. Die Karbonate konnten durch ihren Grauwert extrahiert und analysiert werden.

Die Ergebnisse der mechanischen und mineralogischen Untersuchungen des Opalinuston zeigen, dass Proben, die geringere Festigkeiten aufweisen, generell höhere Karbonatgehalte besitzen. Die Gefügeuntersuchungen dieser Proben ergeben, dass es sich bei den Karbonaten des Opalinuston hauptsächlich um Schalenbruchstücke handelt, die eine lang gestreckte Form besitzen und subparallel zur Schichtung orientiert sind. Die Ergebnisse der Karbonat-Korngrößenanalyse anhand der durch Bildanalyse extrahierten Partikel zeigen wiederum, dass die Proben mit niedrigeren Festigkeiten einen deutlich höheren Anteil an groben Partikeln $> 63 \mu\text{m}$ besitzen.

Die Ergebnisse der mechanischen und mineralogischen Untersuchungen des Callovo-Oxfordium Tonsteins zeigen, dass die Festigkeit des Gesteins mit zunehmendem Karbonatgehalt, im Gegensatz zum Opalinuston, zunimmt. Aus der Analyse des Gefüges geht hervor, dass die Karbonate des Callovo-Oxfordium Tonstein sehr feinkörnig ausgebildet sind. Über 90 % der Partikel sind $< 20 \mu\text{m}$. Die Probe mit dem geringeren Karbonatgehalt zeigt isometrisch ausgebildete Körner mit einem geringen *Aspect ratio* (Verhältnis längste Achse zu kürzester Achse). Die Körner der Callovo-Oxfordium-Probe mit höherem Karbonatgehalt zeigen gestreckte Kornformen, die anders als beim Opalinuston gesprosst sind und sich mit der Matrix verzahnen. Die mit Bildanalyse berechneten Korngrößenverteilungen der Proben mit hohem und niedrigem Karbonatgehalt unterscheiden sich kaum.

Durch den Vergleich des Callovo-Oxfordium Tonsteins mit dem Opalinuston konnte gezeigt werden, dass sich bei variierendem Karbonatgehalt die Festigkeiten der beiden Tonsteine entgegengesetzt ändern. Beim Opalinuston nimmt die Festigkeit mit steigendem Karbonatgehalt ab, während die Festigkeit des Callovo-Oxfordium Tonsteins zunimmt. Dies ist in der unterschiedlichen Ausbildung der enthaltenen Karbonate begründet. Dieser Zusammenhang ist hier erstmals beschrieben.

Der Grund für diese Festigkeits-Beeinflussung liegt in der mikrostrukturellen Ausbildung der Karbonate: Der Callovo-Oxfordium Tonstein zeigt überwiegend feinkörnig ausgebildete und homogen verteilte Karbonate. Im Gegensatz dazu zeigt der Opalinuston grobkörnige Schalenfragmente in der tonigen Matrix, die größten Teils subparallel zur Schichtung ausgerichtet sind und eine glatte Oberfläche haben. Diese Schalenbruchstücke stellen aufgrund der unterschiedlichen Materialeigenschaften Diskontinuitäten dar. Besonders an den Kanten dieser Schalenbruchstücke sind Risse vorhanden. Die Risse verlaufen entlang der Korngrenzen der Schalenbruchstücke. In Bereichen, in denen viele Schalenbruchstücke in unmittelbarer Nähe vorliegen, pflanzen sich die Risse von einer Schale zur nächsten fort. Bei isoliert liegenden großen Schalenbruchstücken ist häufig zu beobachten, dass die Risse in der tonigen Matrix enden. Der Opalinuston enthält auch feinkörnige Karbonate, die jedoch in ihrer Bedeutung zur Beschreibung der Festigkeit nicht entscheidend sind.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen kann geschlossen werden, dass nicht nur der Karbonatgehalt sondern auch die Korngröße, Kornform und räumliche Verteilung der Karbonate das mechanische Verhalten von Tonsteinen beeinflussen. Bei der Standorterkundung für mögliche Endlager ist die Stabilität des Grubengebäudes z.B. in der Auffahrungs- und Einlagerungsphase von höchster Wichtigkeit und damit verbunden die

mechanischen Eigenschaften des Gesteins. Die durch die Karbonateigenschaften gesteuerten Gefügemerkmale haben ihre Ursache in unterschiedlichen Ablagerungsräumen und Sedimentationsbedingungen. Die Gefügecharakteristika lassen sich daher gut für die Standorterkundung nutzen. Es kann weiterhin geschlossen werden, dass kein für Tonstein allgemein gültiges Stoffgesetz erstellt werden kann, das nicht solche Anisotropien einschließt.

Einfluss des Mikrogefüges auf ausgewählte petrophysikalische Eigenschaften von Bentoniten

Bentonite werden derzeit als geotechnische Barriere und für diverse andere technische Anwendungen untersucht. Auch hier sind viele Einflüsse auf die Eigenschaften unklar. Daher wurde der Einfluss des Mikrogefüges auf ausgewählte petrophysikalische Eigenschaften von Bentoniten systematisch untersucht. Da das Mikrogefüge von Bentoniten wegen deren noch feinkörnigeren Bestandteile nicht einfach beschreibbar ist, wurde zunächst ein Modell für Bentonite entwickelt, das die fortschreitende Entglasung (Bentonitisierung) beschreibt (sog. „Alterationsmodell“). Hierbei wird angenommen, dass das Mikrogefüge wesentlich durch den Grad der Bentonitisierung (= Entglasung) bestimmt wird. Die Proben wurden nach mikrostrukturellen Kriterien in fünf Alterations-Klassen eingeteilt, die diesen Alterationsprozess widerspiegeln:

1. Klasse: hoher Glasanteil
2. Klasse: Reliktische Glasstrukturen mit Glas
3. Klasse: Reliktische Glasstrukturen ohne Glas
4. Klasse: Dichtes Gefüge ohne reliktsche Glasstrukturen
5. Klasse: Umgelagertes Material

Dabei wurde besonders die Verwachsung von Smektit mit vulkanischem Glas als ein wichtiges Kriterium betrachtet. Im Vorfeld der Arbeit wurde bereits beobachtet, dass frisch entstandene Smektite oft fest in der Glasmatrix sitzen. Von Klasse 1 bis Klasse 4 nimmt der Glasanteil stetig ab. Die Einteilung der Bentonite in Alterations-Klassen ist zum einen dann schwierig, wenn umgelagertes Material vorliegt, das noch nicht komplett entglast ist, da durch den Umlagerungsprozess wichtige Gefügemerkmale zerstört werden können. Proben, die solche Merkmale aufweisen, wurden alle der Klasse 5 zugeordnet. Klasse 5 ist streng genommen eine Sonderklasse, weil sie aus allen Alterations-Klassen entstehen kann. Zum anderen können verschiedene Generationen von Smektiten in einer Probe auftreten. In diesen Fällen greift das Modell nicht.

Es wurden folgende petrophysikalische Eigenschaften der Bentonite bestimmt und mit den fünf Alterations-Klassen bzw. weiteren Gefügemerkmalen verglichen: Dichte, Porosität, spezifische Oberfläche, Abrasivität von Bentonitsuspensionen, elektrische Leitfähigkeit und Wasseraufnahmekapazität.

Vor Untersuchung der Eigenschaften der Bentonite wurden alle verwendeten Methoden zur Bestimmung der petrophysikalischen Eigenschaften auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Viele Methoden sind bei diesem speziellen Material nicht einfach anwendbar und mussten zum Teil modifiziert werden, um realistische Messergebnisse zu erhalten. Dies liegt unter anderem daran, dass die Eigenschaften der Bentonite, bedingt durch die Quellfähigkeit des Hauptbestandteils Smektit, von den Umgebungsbedingungen wie z.B. der Luftfeuchte abhängig sind. Die Proben mussten daher in einem Referenzzustand untersucht werden. Außerdem wurden die Proben in ihrem Rohzustand belassen, also nicht homoionisch belegt. Zur Herstellung einer einheitlichen Kationenbelegung müssen die Proben in Suspension gebracht und geschüttelt werden, hierdurch würden Gefügemerkmale zerstört. Allein die unterschiedliche Kationenbelegung erweitert den Messbereich bei bestimmten Methoden. Beispielsweise beträgt das Quellvolumen von Na-Bentoniten ein Vielfaches von dem eines Ca-Bentonits. Die Ergebnisse sind daher teilweise nicht direkt vergleichbar. Insbesondere können oftmals nur Bentonite mit gleicher Kationenbelegung verglichen werden. Um Messwerte einiger Methoden (wie Wasseraufnahmekapazität) vergleichen und interpretieren zu können, müsste eigentlich die Kationenbelegung identisch sein. Hieraus resultiert die Notwendigkeit, einen großen Probensatz zu berücksichtigen.

Die Porosität von Gesteinen (inklusive Tongesteinen) beeinflusst wesentlich die hydraulische Leitfähigkeit bzw. Permeabilität. Dies ist insbesondere bei der Untersuchung von Barrierematerialien bez. Schadstoffausbreitung von großer Bedeutung. Auch die Wärmeleitfähigkeit sowie Adsorptions- und Desorptionseigenschaften der Gesteine hängen von der Porosität ab. Üblicherweise wird die Porosität über die Rein- und Rohdichte bestimmt.

Die Bestimmung der spezifischen Dichte von Tonen und besonders die von Tonen mit quellfähigen Tonmineralen ist nicht trivial, da die spezifische Dichte von den Umgebungsbedingungen abhängt. Dabei hat die Hydratisierung der Kationen in der Zwischenschicht und damit die Quellung der Tonminerale den größten Einfluss auf die spezifische Dichte. Schon leichte Änderungen der Luftfeuchtigkeit führen zu einer Änderung der Dichte. Mit der Quellung ist eine Volumenänderung verbunden, die sich maßgeblich auf die Dichte auswirkt. Die Bestimmung der Dichte sollte daher nur bezogen auf einen Referenzzustand angegeben werden, z.B. 105 °C getrocknetes Material.

Aus den Rein- und Rohdichten wurden die Porositäten der Bentonite berechnet und mit den Klassen des Reifungsmodells verglichen. Die Ergebnisse zeigen den Trend, dass mit zunehmender Reifung die Porosität abnimmt. Die Streuung ist jedoch sehr groß und kann durch unterschiedliche Porositäten der Ausgangsmaterialien erklärt werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sich die Bentonite der Alterations-Klasse 2 mit deutlichen reliktschen Glasstrukturen durch höhere Porositäten von den mit weniger reliktschen Glasstrukturen abgrenzen lassen.

Überall, wo Bentonitsuspensionen eingesetzt werden, kann es durch die Abrasivität der Suspensionen zum Verschleiß von z.B. Pumpen und Rohren kommen. Bisher sind nicht alle Parameter, die die Abrasivität von Bentonitsuspensionen beeinflussen, bekannt. Die

Ergebnisse systematischer Abrasivitätsmessungen von Bentonitsuspensionen zeigen eine Abhängigkeit vom Alterationsgrad gemäß dem oben aufgestellten Alterationsschema, dem Anteil der harten Begleitminerale und besonders von der Korngröße. Je höher der Anteil an Glas und harten Mineralen, umso höher ist die Abrasivität. Die Abnahme der Korngröße zeigt ebenfalls eine Erhöhung der Abrasivität, da harte Bestandteile gebrochen werden und dadurch mehr scharfe Kanten und Spitzen vorliegen. Der Einfluss des Alterationsgrades konnte durch die Klassen 1 und 2 gezeigt werden, die höhere Abrasivitäten als die anderen Klassen aufweisen. Die Verwachsung von Glas mit Smektit und die Kationenbelegung zeigen ebenfalls einen Effekt auf die Abrasivität. Glasreiche Proben (Klasse 2), die mit Na^+ belegt sind, zeigen höhere Abrasionswerte als Ca^{2+} -belegte. Es wird vermutet, dass sich die aufgewachsenen Smektite durch die Na^+ -Belegung besser von der Oberfläche lösen und die Glaspartikel dann frei vorliegen. An Ca^{2+} -belegten Proben wurde eine Tendenz zur Aggregatbildung beobachtet. Insgesamt sind die Trends jedoch mit großen Streuungen behaftet.

Viele natürliche und technische Prozesse werden durch die spezifische Oberfläche der beteiligten Minerale gesteuert (Adsorption, Desorption, Lösung, Fällung). Weit verbreitet wird die BET-Methode als Standardverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche eingesetzt. Sie liefert aber selten Werte, die die real wirksame spezifische Oberfläche physikalisch richtig beschreibt. Oftmals existiert ein Einfluss der Mikroporen (Gregg & Sing, 1982). Bei Bentoniten ist noch nicht geklärt, welche Parameter die BET-Oberfläche beeinflussen. Insbesondere ist unklar, warum Ca^{2+} -Bentonite in der Regel höhere BET-Oberflächen besitzen als Na^+ -Bentonite. Hier wurde untersucht, welchen Einfluss das Mikrogefüge auf die BET-Oberfläche hat. Anhand der Messung der BET-Oberflächen der Bentonite konnte festgestellt werden, dass sowohl die Kationenbelegung ($\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$) als auch die Anordnung der Partikel die BET-Oberfläche beeinflusst. Es wird vermutet, dass diese beiden Eigenschaften zusammenhängen. Anhand der N_2 -Adsorptions-/Desorptions-Isothermen ist aber auch ein Unterschied in der Mikro- und Mesoporosität ersichtlich. Es ist denkbar, dass die Kationenbelegung anhand des Einflusses auf den d-Wert auch die Mikroporosität an den Kanten beeinflusst. Dies konnte allerdings nicht systematisch nachgewiesen werden. In natürlichen Bildungsumgebungen ist die Möglichkeit zur freien Anordnung der Partikel eingeschränkt, während sich die Partikel in einer Suspension frei anordnen können. Ein Einfluss der Mikrostruktur konnte auch anhand der Probe SK-IB-32 nachgewiesen werden, die die höchste Mesoporosität von allen untersuchten Proben aufweist. Die Betrachtung des Mikrogefüges dieser Probe zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zu allen anderen untersuchten Proben. Die Smektite sind sehr dünn und faserig ausgebildet, so dass sie voluminöse netzartige Aggregate ausbilden. Diese Netze befinden sich in großen Porenräumen und verbinden einzelne Partikel/Aggregate miteinander. Bei keinem anderen untersuchten Bentonit konnte eine solche Ausbildung der Smektite festgestellt werden. In der Literatur sind diese Zusammenhänge mit der Mesoporosität bisher nicht beschrieben.

Die elektrische Leitfähigkeit von Tonen wird z.B. für die Bestimmung der Qualität von Tonrohstoffen, zur Exploration von Ton- oder Erdöllagerstätten und zur Überwachung von Deponiebasisabdichtungen genutzt. Jedoch sind die Parameter, die die elektrische

Leitfähigkeit von Tonen bestimmen, nicht eindeutig geklärt. Hier sollte untersucht werden, ob das Mikrogefüge von Tonen einen Effekt auf die elektrische Leitfähigkeit hat. Anhand der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Bentoniten mit unterschiedlichen Wassergehalten lässt sich schließen, dass neben der Kationenaustauschkapazität, die die Anzahl der Ladungen widerspiegelt, auch das Mikrogefüge einen wesentlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften hat. Dies wird besonders an der Probe SK-IB-32 mit der hohen Mesoporosität deutlich, die die höchste Leitfähigkeit besitzt. Die faserigen, netzartigen Smektite bilden Brücken und verknüpfen die Partikel miteinander, sodass ein Ladungstransport stattfinden kann. Dies ist schematisch in Abb. 6.1 dargestellt. Eine Quantifizierung dieses Einflusses ist jedoch noch nicht möglich. Existierende Modelle zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Tonen sollten entsprechend angepasst werden.

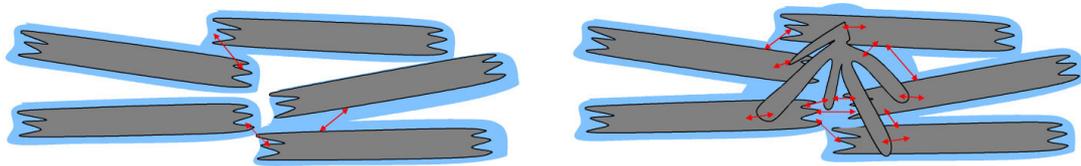


Abb. 6.1: Schematische Darstellung des Einflusses des Mikrogefüges auf die elektrische Leitfähigkeit. Grau: Smektitkristalle, Blau: Hydrathülle, rote Pfeile: möglicher Ladungstransport über Kornkontakte, bzw. über das umgebende Wasser.

Die Bestimmung der Wasseraufnahmekapazität ist eine gut reproduzierbare Methode zur Charakterisierung des Quellverhaltens von Tonen und insbesondere von industriell genutzten Bentoniten. Die Quellfähigkeit stellt das Hauptqualitätsmerkmal von Bentoniten dar. Abdichtungs- oder Sorptionseigenschaften werden unter anderem durch die Quellfähigkeit bestimmt. Einflussgrößen auf die Wasseraufnahmekapazität von Bentoniten sind noch unklar und wurden hier systematisch untersucht. Aus den Ergebnissen der Bestimmung der Wasseraufnahmekapazität konnte ein Modell für die Verteilung von Wasser in quellfähigen Tonen entwickelt werden (Abb. 6.2). Der Hauptanteil des Wassers ist in der Zwischenschicht an die Kationen gebunden (hellblau). Die Kationen (rot) sind jeweils von Wassermolekülen umgeben, dies war bereits bekannt. Die Ergebnisse zeigen, dass zusätzlich Wasser in den Porenräumen kondensieren kann (dunkelblau). Dabei ist zu vermuten, dass neben dem Porenvolumen auch die Porenform Einfluss auf die Wasseraufnahmekapazität hat.

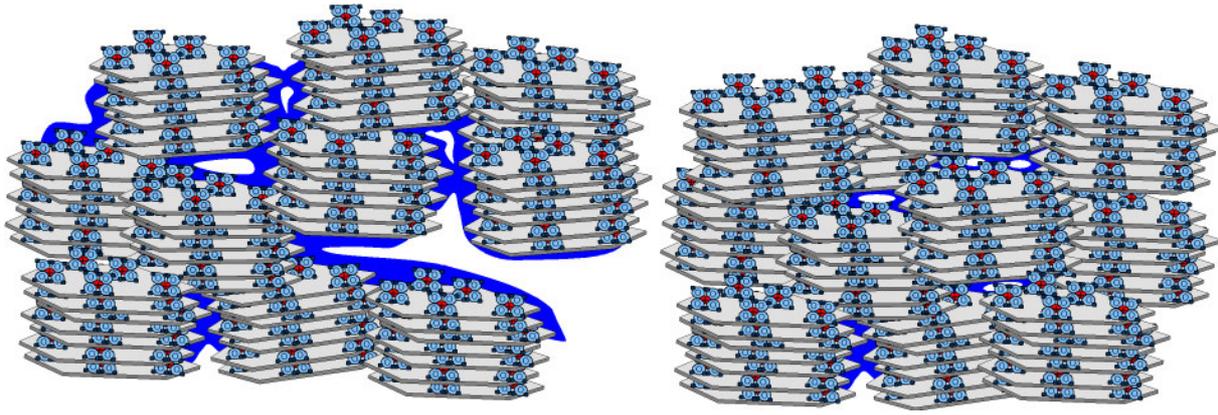


Abb. 6.2: Schematische Darstellung der Verteilung von Wasser in quellfähigen Tonen. Hellblau: an Kationen gebundenes Wasser, dunkelblau: Wasser in Porenräumen.

Aus den gezeigten Ergebnissen lässt sich schließen, dass es einen Einfluss der Mikro- bzw. Mesoporesität auf die Wasseraufnahmekapazität gibt, da ein eindeutiger Trend zu erkennen ist (Abb. 5.70). In diesem Diagramm werden die wichtigsten Parameter berücksichtigt, die die Wasseraufnahmekapazität bestimmen: KAK, Art des Kations, spezifische Oberfläche und Gesamtporenvolumen. Die noch vorhandene Streuung der Messwerte kann daher entweder auf analytische Fehler oder den Anteil der variablen Ladung an der gesamten KAK zurückgeführt werden. Insbesondere die erneute Sonderstellung der Probe SK-IB-32 indiziert, dass ein Einfluss der Mikrostruktur bzw. der (Meso-)Poresität existiert. Diese Ergebnisse bedeuten z.B., dass man aus gravimetrisch bestimmten Wasseraufnahmekapazitäten nicht auf die Menge der Wassermoleküle pro Kation schließen kann, weil der Anteil des Wassers in den Poren unbekannt ist. Außerdem ist es auch nicht sinnvoll, die innere Oberfläche durch die Wasseraufnahmekapazität zu bestimmen, was derzeit noch ein Standardverfahren ist.

Anhand der Probe SK-IB-32 wurde der Einfluss des Mikrogefüges auf die Eigenschaften von Bentoniten nachgewiesen. Das Reifemodell war bei der Bewertung des Gefüges der Probe SK-IB-32 nicht ausschlaggebend. Das Gefüge und besonders die Ausbildung der Smektite unterscheiden sich deutlich von den anderen Bentoniten. Die sehr feinen z.T. faserigen Smektite zeigen eine netzartige Anordnung. Daher stellt sich die Frage, welche besonderen Bedingungen bei der Genese dieses Bentonits herrschten, dass er dieses außergewöhnliche Erscheinungsbild aufweist.

Bei den anderen Bentoniten sind die Gefügeunterschiede nicht so eindeutig wie bei der Probe SK-IB-32. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass auch hier die Eigenschaften in einem geringeren Maße vom Mikrogefüge beeinflusst werden. Doch dieser Effekt ist noch nicht quantitativ beschreibbar. Solange es nicht gelingt, diesen Gefügeeinfluss zu quantifizieren, ist es schwierig, die z.T. erhebliche Streuung von Messwerten zu erklären.

Einfluss der Mikrostruktur auf die Gasgenese

Tongesteine enthalten in der Regel organischen und anorganischen Kohlenstoff. In potentiellen Endlagern für radioaktiven Abfall ist denkbar, dass diese Tone hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Es könnte die Gefahr bestehen, dass durch die thermische Zersetzung des organischen Materials ein zu hoher Gasdruck aufgebaut wird, dem das Gestein nicht standhalten kann, was zum Versagen der Barriere führen könnte. In dieser Arbeit sollte geklärt werden, wie Tonminerale die thermische Zersetzung von organischem Material beeinflussen und ob eine Wechselwirkung zwischen den Substanzen vorliegt. Weiterhin sollte geklärt werden, ob die Tonminerale, die von Homm & Wehner (2003) vermutete, katalytische Wirkung auf die thermische Zersetzung von Karbonaten haben. Daher wurden thermische Analysen an synthetischen Mischungen verschiedener Tonminerale (Kaolinit, Chlorit und Smektit) mit einem Na-Salz der Huminsäure durchgeführt, der einzigen kommerziell erhältlichen künstlichen Huminsäure (Aldrich). Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Anwesenheit von Tonmineralen die Umsetzung der Huminsäure verzögert wird. Besonders die Mischungen mit Smektit zeigen eine um etwa 20 °C höhere *Peak*temperatur und die Umsetzung ist im Vergleich zum Kaolinit und Chlorit erst bei Temperaturen über 500 °C abgeschlossen.

Der von Homm & Wehner (2003) gezeigte Effekt, dass Karbonate in Anwesenheit von Tonmineralen schon bei Temperaturen unterhalb von 200 °C dissoziieren, konnte nicht bestätigt werden.

Die unterschiedliche Probenaufbereitung der Mischungen hat ebenfalls einen Effekt auf die thermische Umsetzung der organischen Substanz. Es konnte jedoch kein systematischer Zusammenhang gefunden werden.

7 Literatur

- ABDIOĞLU, E. & ARSLAN, M. (2005): Mineralogy, geochemistry and genesis of bentonites of the Ordu area, NE Turkey. *Clay Minerals*, 40, 131-151.
- AKEND (2002): Auswahlverfahren für Endlagerstandorte, Empfehlungen des AkEND – Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte, 260 S.
- ANDRA (1999): Refereniel geologique du site de l'est. A RP ADS 99-005.
- APLIN, A.C., FLEET, A.J., & MACQUAKER, J.H.S. (1999): Muds and mudstones: physical and fluid-flow properties. In A.C. Aplin, A.J. Fleet, & J.H.S. Macquaker, Eds. *Muds and Mudstones: Physical and Fluid-Flow Properties*, 158, 1-8. The Geological Society, London.
- BAUER-PLAINDOUX, C., TESSIER, D., GHOREYCHI, M. (1998): Propriétés mécaniques des roches argileuses carbonatées: importance de la relation calcite-argile. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences*, 326, 231-237.
- BERGAYA, F. & LAGALY, G. (2006): General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.) *Handbook of clay science*. Elsevier, Amsterdam, 1-18.
- BERGMANN, J. & KLEEBERG, R. (1998): Rietveld analysis of disordered layer silicates. - Proc. 5th European Conf. on Powder Diffraction (EPDIC 5), Parma, Italy, May 24-28, 1997, *Mat. Sci. Forum*, 278-281 part 1, 300-305.
- BJØRLYKKE, K. (1989): *Sedimentology and Petroleum Geology*. 363 p. Springer-Verlag, Berlin.
- BLATT, H. (1970): Determination of mean sediment thickness in the crust: a sedimentologic method. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 81, 255-262.
- BLATT, H., MIDDLETON, G. V., & MURRAY, R. C. (1980): *Origin of Sedimentary Rocks*. 2. Aufl. 782 S. Englewood Cliffs (Prentice-Hall).
- BOJEMÜLLER, E. (2003): Porenstruktur und Adsorptionsverhalten von Tonmineralen. Dissertation Universität Kiel, 142 S.
- BOSSART, P. & WERMEILLE, S. (2003a): Paleohydrological study on the surroundings of the Mont Terri rock laboratory. - In: Heitzmann, P. & Tripet, J. P. (Hrsg.), *Mont Terri Project - Geology, Paleohydrology and Stress Field of the Mont Terri Region*. Reports of the Federal Office for Water and Geology (FOWG), 4, 45-64; Bern.
- BOSSART, P. & WERMEILLE, S. (2003b): The stress field in the Mont Terri region. - In: Heitzmann, P. & Tripet, J. P. (Hrsg.), *Mont Terri Project - Geology, Paleohydrology and Stress Field of the Mont Terri Region*. Reports of the Federal Office for Water and Geology (FOWG), 4, 65-92; Bern
- BOSSART, P. & THURY, M. (2007): Research in the Mont Terri Rock laboratory: Quo vadis? *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 19-31.
- CHARPENTIER, D., CATHELIN, M., MOSSER-RUCK, R., BRUNO, G. (2001): Évolution minéralogique des argilites en zone sous-saturée oxydée: exemple des parois du tunnel de Tournemire (Aveyron, France). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences*, 332, 601-607.
- CHIARELLI, A.S., LEDESERT, B., SIBAI, M., KARAMI, M., HOTEIT, N. (2000): Influence of mineralogy and moisture content on plasticity and induced anisotropic damage of a claystone: application to nuclear waste disposal. *Bull. Soc. géol. France*, 171(6), 621-627.
- CLENNELL, M.B., DEWHURST, D.N., BROWN, K.M., WESTBROOK, G.K. (1999): Permeability anisotropy of consolidated clays. In A.C. Aplin, A.J. Fleet, and J.H.S. Macquaker, Eds. *Muds and Mudstones: Physical and Fluid-Flow Properties*, 158, 79-96. The Geological Society, London.
- COLE, R.D. & PICKARD, M.D. (1975): Primary and secondary sedimentary structures in oil shale and other fine-grained rocks, Green River Formation (Eocene), Utah and Colorado. - *Utah Geology*, 2, 49-67.
- ERNST, TH., FORKEL, W. VON GEHLEN, K. (1959): Vollständiges Nomenklaturesystem der Tone. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 36, 11-18.

- DECHER, A. & FRIEDRICH, G. (1991): Bentonite der Cabo de Gata. *Die Geowissenschaften*, 9(10), 305-316.
- DELAY, J., VINSOT, A., KRIEGUER, J.-M., REBOURS, H., ARMAND, G. (2007): Making of the underground scientific experimental programme at the Meuse/Haute-Marne underground research laboratory, North Eastern France. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 2-18.
- DE WIT, C.P. & ARENS, P.L. (1950) in GRIM, R.E. (1968): *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, Inc
- DOHRMANN, R. & KAUFHOLD, S. (1998): Eine neue Schnellmethode zur semiquantitativen Abschätzung des Smektitgehalts von Bentoniten in der Lagerstätte mit geo-elektrischer in situ-Widerstandsmessung. Henning, K.-H. & Kasbohm, J. (Hrsg.): *Tone in der Geotechnik und Baupraxis - Beiträge zur Jahrestagung Greifswald, Band 6*, DTTG.
- EMMERICH, K. & SMYKATZ-KLOSS, W. (2002): Exothermic effects in soils during thermal analysis. *Clay Minerals*, 37, 575-582.
- EINSELE, G. (1983): Mechanismus und Tiefgang der Verwitterung bei mesozoischen Ton- und Mergelsteinen. *Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft*, 134, 289-315.
- ESLINGER, E.V., AND PEVEAR, D. (1988): *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers*. 428 p., Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa.
- EWALD, W. (1995): *Die Zugänglichkeit von Zwischenschichträumen bei der Gasadsorption*. Dissertation Universität Kiel, 139 S.
- FABRE, G. & PELLET, F. (2006): Creep and time-dependent damage in argillaceous rocks. *Rock Mechanics and Mining Sciences*, 43, 950-960.
- FIGLIORE, S., HUERTAS, F.J., HUERTAS, F. AND LINARES, J. (2001): Smectite formation in rhyolitic obsidian as inferred by microscopic (SEM-TEM-AEM) investigation. *Clay Minerals*, 36, 489-500.
- FOUCHÉ, O., WRIGHT, H., LE CLÉAC'H, J.-M., PELLENARD, P. (2004): Fabric control on strain and rupture of heterogeneous shale samples by using a non-conventional mechanical test. *Applied Clay Science*, 26, 367-387.
- FREIVOGEL, M. & HUGGENBERGER, P. (2003): Modellierung bilanzierter Profile im Gebiet Mont Terri - La Croix (Kanton Jura).- In: Heitzmann, P. & Tripet, J. P. (Hrsg.), *Mont Terri Project - Geology, Paleohydrology and Stress Field of the Mont Terri Region*. Reports of the Federal Office for Water and Geology (FOWG), 4, 7-44; Bern.
- FÜCHTBAUER, H. (1988): *Sedimente und Sedimentgesteine.- Sediment-Petrologie, II: 4. Aufl.* 1141 S. Stuttgart (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).
- GAUCHER, E., ROBÉLIN, C., MATRAY, J.M., NÉGREL, G., GROS, Y., HEITZ J.F., VINSOT, A., REBOURS, H., CASSAGNABÈRE, A., BOUCHET, A. (2004): ANDRA underground research laboratory: Interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling. *Physics and chemistry of the Earth*. 29, 55-77.
- GÖBEL, I., ALHEID, H.-J., JOCKWER, N., MAYOR, J. C., GARCIA-SINERIZ, J. L., ALONSO, E., WEBER, H. P., PLÖTZE, M., KLUBERTANZ, G., & AMMON, CH. (2007): *Heater Experiment (HE): Final Technical Report*. – EC Contract-No. FIKW-CT-2001-00132, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover.
- GREGG, & SING, K. S. W. (1982): *Surface Area and Porosity*, Academic, London.
- GRIM, R.E. (1968): *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, Inc.
- GRIM, R. E. & GÜVEN, N. (1978): *Bentonites - Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. 256 p., Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York.
- GUGGENHEIM, S., ADAMS, J.A., BAIN, D., BERGAYA, F., BRIGATTI, M.F., DRITS, V.A., FORMOSO, M.L.L., GALÁN, E., KOGURE, T., STANJEK, H. (2006): Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Étude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee. *Clay Minerals*, 41, 4, 863-877.
- HEIM, D. (1990): *Tone und Tonminerale: Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie*: S. 157; Stuttgart, Enke Verlag.

- HEITZMANN, P. & BOSSART, P. (2001): Das Mont-Terri Projekt Untersuchungen über den Opalinuston im internationalen Felslabor. *Bull. angew. Geol.*, 6(2), 183-197.
- HEKEL, U. (1994): Hydrogeologische Erkundung toniger Festgesteine am Beispiel des Opalinustons (Unteres Aalenium).- *Tüb. Geowiss. Arb.*, C18, 1-170.
- HELING, D. (1988): Ton- und Siltsteine.- In: Füchtbauer, H. (Hrsg.), *Sedimente und Sedimentgesteine. Sediment-Petrologie, II: 185-231*; Stuttgart (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).
- HOMM, K. & WEHNER, H. (2003): F + E Endlagerung Organische Geochemie, Organische Petrographie und thermische Versuche an Tonsteinen aus der Bohrung Uthmöden 1/60. 91 S., BGR Hannover.
- HOTH, P., WIRTH, H., REINHOLD, K., BRÄUER, V., KRULL, P., FELDRAPPE, H. (2007): Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen Deutschlands – Untersuchung und Bewertung von Tongesteinesformationen. 118 S., BGR, Berlin/Hannover.
- IUPAC (1995): Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Perotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T., in: *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 12994)*, *Pure & Appl. Chem.*, 4, 603.
- JOHANNESON, L.-E., BÖRGESSON, L., GOUDARZI, R., SANDÉN, T., GUNNARSSON, D., SVEMAR, C. (2007): Prototype repository: A full scale experiment at Äspö HRL. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 58-76.
- KAHR, G. (1998): Methoden zur Bestimmung des Smektitgehalts von Bentoniten. *Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V. Beiträge zur Jahrestagung der DTTG, Greifswald*. S. 163-172.
- KAUFHOLD, S. (2006): Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites. *Applied Clay Science*, 34, 14-21.
- KAUFHOLD, S. & DOHRMANN, R. (2008): Detachment of colloidal particles from bentonites in water. *Applied Clay Science*, in press.
- KAUFHOLD, S., DOHRMANN, R. (2003): Tonmineralogisch-organische Prozesse in Barriersystemen - Der ideale Bentonit: Literaturstudie + Kurzbericht / F+E Endlagerung, BGR, Hannover. 41 S.
- KAUFHOLD, S. & PENNER, D. (2006): Applicability of the SER method for quality control of clays from the German "Westerwald". *Applied Clay Science*, 32, 53-63.
- KAUFHOLD, S., DOHRMANN, R., DECHER, A. (2003): A new technique for the in-situ estimation of the montmorillonite content of bentonites – the SER method. *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, Heft 2, 49. Jg; 2-6.
- KAUFHOLD, S., DOHRMANN, R., BITZER, C., PLETSCH, T., KLOSA, D. (2004): Post-dismanteling Laboratory Test Results - Mineralogical Investigations (D8a). FIKW-CT-2001-00132: 30 S.; Hannover (BGR, F+E Endlagerung 9Y342101000).
- KLOSA, D. (1994): Eine rechnergestützte Methode zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes in Sedimenten und Böden. *Zeitschrift für angewandte Geologie*, 40, 18-21.
- LAGALY, G. (1994): Layer charge determination by alkylammonium ions. In Mermut, A.R. (Ed.): *Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals*, CMS Workshop Lectures, 6, 1-46. Clay Minerals Society, Boulder, CO.
- LAGALY, G. & KÖSTER, H.M. (1993): Tone und Tonminerale. In: *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Jasmund, K. & Lagaly, G. (Hrsg.) – Darmstadt: Steinkopff.
- LAIRD, D.A. (2006): Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied Clay Science*, 34, 74-87.
- LAMBERT, A. (1997): Ton: kleine Teilchen - große Wirkung.- *NAGRA informiert*, 31: 6-18.
- LEWAN, M. D. (1979): Laboratory classification of very fine-grained sedimentary rocks.- *Geology*, 6, 745-748.

- LLORET, A. & VILLAR, M.V. (2007): Advances on the knowledge of the thermo-hydro-mechanical behaviour of heavily compacted „FEBEX“ bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 701-715.
- MACEWAN, D.M.C. & WILSON, M.J. (1980): Interlayer and Intercalation Complexes of Clay Minerals. In G.W. Brindley, and G. Brown, Eds. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, p. 197-248. Mineralogical Society, London.
- MACQUACKER, J.H.S. & ADAMS, A.E. (2003): Maximizing information from fine-grained sedimentary rocks: an inclusive nomenclature for mudstones.- *J. Sed. Res.*, 73: 735-744.
- MEIER, L.P. & KAHR, G. (1999): Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper(II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, 47: 386-388.
- MIDTØMME, K., & ROALDSET, E. (1999): Thermal conductivity of sedimentary rocks: uncertainties in measurement and modelling. In A.C. Aplin, A.J. Fleet, and J.H.S. Macquaker, Eds. *Muds and Mudstones: Physical and Fluid-Flow Properties*, 158, p. 45-60. The Geological Society, London.
- MONTEIRO, S.N., SILVA, F.A.N., VIEIRA, C.M.F. (2006): Microstructural evaluation of clay ceramic incorporated with petroleum waste. *Applied Clay Science*, 33, 171-180.
- NAGRA (1991): Sedimentstudie - Zwischenbericht 1990 - Zusammenfassende Übersicht der Arbeiten von 1988 bis 1990 und Konzept für das weitere Vorgehen.- Technischer Bericht, 91-19: 18 S.; Baden, CH (NAGRA).
- NAGRA (2002): Projekt Opalinuston - Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse - Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle.- Technischer Bericht (NTB), 02-03: 659 S.; Wettingen, CH (NAGRA).
- NAUMANN, M. & PLISCHKE, I. (2005): Geomechanical Properties of Callovo-Oxfordian Argillites from the Neuse/Haute-Marne Underground Research Laboratory: rapport d'étude; R & D final disposal 9Y321407, BGR, Hannover, 71 p.
- NÜESCH, R., (1991): Das mechanische Verhalten von Opalinuston. PhD Thesis, ETH Zürich.
- O'BRIEN, N.R. & SLATT, R.M. (1990): *Argillaceous Rock Atlas*.- 141 S. New York (Springer-Verlag).
- PETLEY, D. N. (1999): Failure envelopes of mudrocks at high confining pressures.- In: Aplin, A. C., Fleet, A. J. & Macquaker, J. H. S. (Hrsg.), *Muds and Mudstones: Physical and Fluid-Flow Properties*. Geological Society Special Publication, 158: 61-71; London (The Geological Society).
- PICKARD, M.D. (1971): Classification of fine-grained sedimentary rocks.- *J. Sed. Petrol.*, 41: 179-795.
- PLÖTZE, M., KAHR, G., HERMANN, STENGELE, R. (2003): Alteration of clay minerals - gamma-irradiation effects on physicochemical properties. *Applied Clay Science*, 23, 175-202.
- POTTER, P.E., MAYNARD, J.B., PRYOR, W.A. (1980): *Sedimentology of Shale*. 306 p. Springer-Verlag, New York.
- PŘIKRYL, R., RYNDOVÁ, T., BOHÁČ, WEISHAUPTOVÁ, Z. (2003): Microstructures and physical properties of „backfill“ clays: comparison of residual and sedimentary montmorillonite clays. *Applied Clay Science*, 23, 149-156.
- PUSCH, R. (1992): Use of bentonites for isolation of radioactive waste products. *Clay Minerals* 27, 353-361.
- PUSCH, R. (1999): Microstructural evolution of buffers. *Engineering Geology*, 54, 33-41.
- PUSCH, R., BÖRGESSON, L., FREDERIKSSON, A., JOHANNESSON, L.-E., HÖKMARK, H., KARNLAND, O., SANDEN, T. (1995): *The buffer and backfill handbook*. – Technical Report 95-45, SKB, Clay Technology AB.
- PUSCH, R. & SCHOMBURG, J. (1999): Impact of microstructure on the hydraulic conductivity of undisturbed and artificially prepared smectitic clay. *Engineering Geology*, 54, 167-172.
- PUSCH, R. & YONG, R.N. (2006): *Microstructure of Smectite Clays and Engineering Performance*. 328 p, Taylor & Francis, London and New York.

- RAMOS-TEJADA, M.M., ONTIVEROS, A., VIOTA, J.L., DURÁN, J.D.G. (2003): Interfacial and rheological properties of humic acid/hematite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 268, 85-95.
- RAPP, H.U. & LAUFMANN, M. (1995): Siebabrasion und seine potentiellen Ursachen. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 18, 803-812.
- RICKERTSEN, N. (2006): mündliche Mitteilung.
- RIETVELD, H.M. (1967): Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22, 151-152.
- RÖSLER, H.J. (1991): *Lehrbuch der Mineralogie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- RUTHERFORD, D.W., CHIOU, C.T., EBERL, D.D. (1997): Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 45, 534-543.
- SAARENKETO, T. (1998): Electrical properties of water in clay and silty soils. *Journal of Applied Geophysics*. 40, 73-88.
- SAMMARTINO, S., BOUCHET, A., PRÊT, D., PARNEIX, J.C., TEVISSON, E. (2003): Spatial distribution of porosity and minerals in clay rocks from the Callovo-Oxfordian formation (Meuse/haute Marne, Eastern France) – implications on ionic species diffusion and rock sorption capability. *Applied Clay Science*, 23, 157-166.
- Scheffer, F. & Schachtschabel, P. (2002): *Lehrbuch der Bodenkunde*. 15. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin.
- SCHMIDT, P.F. (1994): *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. W. Bartz. (Hrsg.), Renningen-Malmsheim: expert-Verlag. 810.
- SCHNIER, H. (2004): Documentation of laboratory triaxial strength tests, FIKW-CT-2001-00132, p. 17. BGR, Hannover.
- SCHNIER, H. & STÜHRENBERG, D. (2006): LT Experiment: Strength tests on cylindrical specimens, documentation and evaluation (phase 8 & 9).
- SCHOONHEYDT, R.A. (1995): Clay mineral surfaces. In: Vaughan, D.J., & Patrick, R.A.D. (Editors): *Mineral Surfaces*. Chapman & Hall, London. 303-332.
- SCHWERTMANN, U. & NIEDERBUDDE, E.-A. (1993): Tonminerale in Böden: In: *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Jasmund, K. & Lagaly, G. (Hrsg.) – Darmstadt: Steinkopff.
- SUGITA, Y., FUJITA, T., TAKAHASHI, Y., KAWAKAMI, S., UMEKI, H., YUI, M., URAGAMI, M., KITAYAMA, K. (2007): The Japanese approach to developing clay-based repository concepts – An example of design studies for the assessment of seal strategies. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 23-41.
- STOW, D.A.V. & PIPER, D.J.W. (1984): Deep-water fine-grained sediments: history, methodology and terminology. - In: Stow, D.A.V. & Piper, D.J.W. (Hrsg.), *Geological Society, London, Special Publications*. 15, 3-14; Oxford (Blackwell).
- TABBAGH, A. & COSENZA, PH. (2007): Effect of microstructure on the electrical conductivity of clay-rich systems. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 154-160.
- TAUT, T., KLEEGERG, R., BERGMANN, J. (1998): The new Seifert Rietveld program BGMN and its application to quantitative phase analysis. *Mater. Struct.* 5-1, 57-64.
- TOUTELOU, H.A. (1960): Origin and use of the word "shale".- *Am. Jour. Sci.*, 258, 335-343.
- THURY, M. (1997): Das Felslabor Mont Terri.- *NAGRA informiert*, 31, 33-44.
- THURY, M., & BOSSART, P. (1999): The Mont Terri rock laboratory, a new international research project in a Mesozoic shale formation, in Switzerland. *Engineering Geology*, 52, 347-359.
- UFER, K., ROTH, G., KLEEGERG, R., STANJEK, H., DOHRMANN, R., AND BERGMANN, J. (2004): Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered structures with a Rietveld compatible approach. *Zeitschrift für Kristallographie*, 219, 519-527.
- UFER, K., STANJEK, H., ROTH, G., DOHRMANN, R., KLEEGERG, R., KAUFHOLD, S. (2008): Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method. *Clays and Clay Minerals*, submitted.

- VAN LOON, L. R. (2002): Anisotropic diffusion in layered argillaceous rocks: A case study with Opalinus Clay.- Workshop on clay microstructure and its importance to soil behaviour, Lund, Sweden, 197-213.
- WEBB, P.A. (2001): Volume and Density Determinations for Particle Technologists. Micromeritics Instrument Corp. 2/16/01.
- WEIGL, J., WALTNER, G., WEYH, E. (1977): Verschleißerscheinungen durch anorganische Füllstoffe bei der Herstellung von Papier – Ursachen und Meßmethoden. Wochenblatt für Papierfabrikation, 13, 500-510.
- WIGNALL, P.B. (1994): Black Shales.- Oxford Monographs on Geology and Geophysics, 30, 127 S. Oxford.
- YARIV, S., (1991): Differential thermal analysis (DTA) of organo-clay complexes. In: W. Smykatz-Kloss & S.S.J. Warne (Editors), Thermal Analysis in the Geoscience. Lecture Notes in Earth Science. Springer, Berlin, 328-351.
- YARIV, S. (2002): The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. Applied Clay Science, 24, 225-236.
- YONG, R.N. (2003): Influence of microstructural features on water ion diffusion and transport in clay soils. Applied Clay Science, 23, 3-13.
- YONG, R.N. & MULLIGAN, C.N. (2003): The impact of clay microstructural features on the natural attenuation of contaminants. Applied Clay Science, 23, 179-186.

8 Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des BGR Arbeitspaketes „Tonmineralogisch-organische Prozesse in Barriersystemen“ in Kooperation mit dem Geowissenschaftlichen Zentrum der Georg-August-Universität Göttingen.

Ich danke besonders Herrn Prof. Dr. Siegfried Siegesmund für die Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Bernhard Stribny möchte ich für die Übernahme des Korreferates danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Reiner Dohrmann und Herrn Dr. Stephan Kaufhold für die Anregung zu dieser Arbeit, die stetige Diskussionsbereitschaft und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Ich danke allen Kolleginnen und Kollegen aus dem Referat B4.21/L3.8 herzlich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und ihre Unterstützung bei den Arbeiten am Rasterelektronenmikroskop, den Laborarbeiten und Bildauswertungen.

Ich danke den Kollegen J. Gerardi, M. Naumann, I. Plischke, H. Schnier, O. Schulze und T. Spies aus B2 für die zur Verfügung gestellten Proben und die hilfreichen Diskussionen zum mechanischen Verhalten von Tonsteinen.

Den Kollegen aus den Referaten B4.15 und B4.11 danke ich für die Durchführung der chemischen Analysen (RFA, LECO) der Proben.

Ich danke Frau Prof. Dr. R. Heilbronner (Uni Basel) für Informationen und Anleitungen zur Durchführung der Bildanalyse.

Herrn Dr. Nils Rickertsen von S&B Minerals danke ich für die Durchführung der Abrasionsmessungen und die Informationen und Diskussionen zum Thema Abrasivität von Bentonitsuspensionen.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Andreas Gautschi von der Nagra für die Erlaubnis der Verwendung von Abbildungen.

Frau Dr. Katja Emmerich (Karlsruhe) danke ich für hilfreiche Tipps zur Durchführung und Interpretation der DSC-Messungen.

Ich möchte auch meiner Familie und meinen Freunden dafür danken, dass sie immer hinter mir standen und mich unterstützten.

Mein besonderer Dank gilt Kristian für seine Geduld und liebevolle Unterstützung.

9 Lebenslauf

Name	Martina Klinkenberg
Geburtstag	4. Mai 1977
Geburtsort	Würselen
Staatsangehörigkeit	deutsch

Berufstätigkeit

Februar 2004 bis heute:	Wissenschaftliche Angestellte bei der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) im Referat B 4.21 Technische Mineralogie / Sedimentologie
Oktober bis Dezember 2003:	Forschungsstipendium im Rahmen eines Networks of Excellence am Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences in Bratislava, Slowakei
Oktober 2002 bis März 2003:	Anstellung bei der BGR im Referat B 4.21

Studium

SS 2006 bis heute:	Promotionsstudium der Geowissenschaften an der Georg-August-Universität Göttingen
September 2003:	Diplom in Geologie
Oktober 1999:	Vordiplom
WS 1996/1997 – SS 2003:	Studium der Geologie an der RWTH Aachen

Schulausbildung

1996:	Abitur
1993 – 1996:	Mies-van-der-Rohe-Schule, Höhere Berufsfachschule für Technik -Gymnasiale Oberstufe-, Aachen
1987 – 1993:	Realschule der Stadt Würselen
1983 – 1987:	Katholische Grundschule, Würselen