

## **Bedeutung der Isothermenmessung an Tonen**

Ruth Haas  
Institut für Geotechnik  
Tonmineralogisches Labor  
ETH Zürich  
CH-8092 Zürich

### **1. Einleitung**

Quellfähige Tonminerale der Smektitgruppe sind als Gesteinskomponenten weit verbreitet. Oberflächennah verursachen sie Probleme in der Geotechnik, z.B. bei Rutschungen, und in grösseren Tiefen stellen die quellfähigen Tonminerale die Techniker vor Schwierigkeiten. Die Stabilität von Untertagebauten und Bohrlöchern kann in Frage gestellt werden. In allen Fällen spielt das an die Oberfläche der Tonminerale angelagerte Wasser eine entscheidende Rolle.

In grösseren Tiefen haben Tone und Tongesteine weniger adsorbiertes Wasser als oberflächennah. Oberflächennah sind 4 oder mehr Wasserschichten angelagert. Die Wasseranlagerung erfolgt dabei nur an den äusseren Oberflächen der Tonminerale bei den nicht quellfähigen und auch im Zwischenschichtraum bei den quellfähigen Tonmineralen. Bei 1 km Überlast ist das ganze angelagerte Wasser bis auf die zwei letzten Lagen weggepresst. Bei einer Überlagerung von 2-5 km wird das restliche Zwischenschichtwasser stufenweise abgegeben (Hall et al. 1986). Falls das Wasser nicht rasch genug entweichen kann, bildet sich durch die Überlast ein Porenüberdruck aus (Mann & Mackenzie, 1990), welcher die mechanischen Eigenschaften der Tongesteine in grosser Tiefe stark beeinflussen kann (Nüesch, in Vorb.). Porenüberdruck, wie er z.B. in Erdöl cap-rocks zu erwarten ist, hemmt ausserdem die Umwandlung von Smektit zu Illit/Smektit (Eberl et al., 1978).

Die Wasserabgabe ist ein reversibler Vorgang. Daher nehmen die Tonminerale bei Entlastung Wasser aus der Umgebung auf. Beim Bohrvorgang z.B. können quellfähige Anteile Wasser aus der Bohrlöchlflüssigkeit aufnehmen und das Bohrloch kann sich durch den Quellvorgang verengen. Im Tunnelbau ist das Quellphänomen wohlbekannt (Madsen & Nüesch, 1989).

### **2. Problemstellung**

Die Kenntnis des natürlichen Wassergehaltes von Tongesteinen in einer gewissen Tiefe ist Voraussetzung für thermodynamische Berechnungen in der Diagenese, sowie für Voraussagen bezüglich Rheologie von Tongesteinen in grösseren Tiefen und für Prognosen in der Geotechnik.

Der Umgebungsdruck bestimmt die Wassermenge, welche in Form von Wasserschichten an und in die Tonminerale eingelagert wird. Der natürliche Wassergehalt kann jedoch in den wenigsten Fällen direkt bestimmt werden, da z.B. durch Bohren mit Bohr- und Spüflösungen Wasser eingebracht wird.

Die Messung der Adsorption von Wasserdampf stellt eine wichtige indirekte Methode dar zur Bestimmung des minimal möglichen Wassergehaltes in diesen Tiefen. Diese Problemstellung wird an 5 natürlichen Tonen diskutiert.

### **3. Experimentelle Technik**

#### **3.1 Grundlegende Voraussetzungen**

- a) Prozesse, welche normalerweise unter geologisch hohen Drücken stattfinden, können experimentell unter Hochvakuum durchgeführt werden (Ceyer, 1990).
- b) 1g Wasser deckt als monokulare Schicht eine Oberfläche von  $3500\text{m}^2$  (Farrar, 1983).
- c) Der Schichtabstand der trockenen Smekтите wird durch Wasseranlagerung (bis 4 Wasserschichten) um ca. 1,0nm aufgeweitet. Die Wasseranlagerung erfolgt stufenweise von der ersten bis zur 4. Wasserschicht. Die Bindungsenergie des adsorbierten Wassers nimmt mit der zunehmenden Anzahl angelagerter Wasserschichten ab.
- d) Die absolut aufgenommene Wassermenge wird durch die Art und Menge der zur Verfügung stehenden Tonminerale und der austauschbaren Kationen bestimmt.

#### **3.2 Prinzip der Isothermenmessung**

Die Isotherme stellt das Gleichgewicht bei konstanter Temperatur zwischen Gasdruck in der Probenkammer und adsorbierter Gasmenge an der Probe dar. Die Isotherme wird bei verschiedenen Gaspartialdrücken gemessen. Aus den Datenpaaren Gasdruck/adsorbierter Gasmenge resultieren die Isothermen als Kurve. In dieser Arbeit stellt Wasserdampf die Gasphase dar.

Bei der Messung werden je nach Probenmaterial 0.25-1g Probe in eine Probenkammer eingebracht, evakuiert und sukzessive verschiedenen Wasserdampfspannungen bis zur Sättigung (z.B. bei  $20^\circ\text{C}$  23.37mb) bei gleichbleibender Temperatur ausgesetzt (Gerät McBaine Typ, siehe Gregg & Sing, 1982). Die dabei auftretende Gewichtsveränderung der Probe wird gravimetrisch gemessen, die Dampfspannungen bis zur Sättigung mit Drucksensoren aufgezeichnet.

Die Messung einer Adsorptionsisotherme beansprucht in der Regel 3 Wochen, da die Zeit bis zur Gleichgewichtskonstanz der Probe nach jeder Erhöhung des Wasserdampfdruckes bis zu 24 Stunden dauern kann und in der Regel zwischen 20 und 30 Messpunkte bestimmt werden.

### 3.3 Messbare Größen

Wasserdampfdruck und Temperatur sind veränderbare (einstellbare) Größen und werden mit der Gewichtszunahme aufgezeichnet. Der Wasserdampfdruck wird mit einer Differentialvakuumdruckmesszelle von Barocel gemessen. Die Temperatur wird über Thermostaten (Haake) mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  geregelt. Die Gewichtszunahme wird optisch über einen Nonius abgelesen mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.25\text{mg}$ , d.h. bei einer Probeneinwaage von  $250\text{mg}$  entspricht das  $\pm 1^\circ\text{oo}$ . Bei Wiederholung von Isothermenmessungen werden die Messdaten (Wasseraufnahme in Funktion von Druck) mit einer Genauigkeit von  $\pm 2.5\%$  (entspricht dem Fehlerbalken) reproduziert.

### 3.4 Berechenbare Größen

Neben verschiedenen thermodynamischen Größen, wie freie Energie, Entropie und Enthalpie der Wasseranlagerung (zusammenfassende Übersicht in Kahr et al. 1986), auf welche hier nicht eingegangen wird, kann aus der Isotherme der Quelldruck berechnet werden (Sposito, 1972). Bei Kenntnis der äusseren Oberfläche (aus BET) kann die innere Oberfläche abgeleitet und daraus auf den Smektitgehalt der Probe geschlossen werden.

Eine übliche Darstellungsform einer Isotherme ist Gew.% Wasser gegen den relativen Dampfdruck  $p/p_0$  (Abb. 1);  $[p]$  ist der gemessene Wasserdampfdruck,  $[p_0]$  der Sättigungsdampfdruck des Wassers bei der Messtemperatur  $T$ . Zur Unterscheidung der Anlagerung der 4 einzelnen Wasserschichten wird der Wassergehalt gegen den  $\log^2 p_0/p$  nach Dubinin & Radushkevich (Dubinin & Stoeckli, 1980) aufgetragen (Abb. 3).

## **4. Probenmaterial**

### 4.1 Probenvorbereitung

Zur Messung einer Isotherme werden Tone und Tongesteine mechanisch mit einem Mörser zerkleinert oder die Messung wird an einem Gesteins- oder Tonbruchstück durchgeführt. Aus Vergleichszwecken zu anderen Proben in dieser Arbeit wurde Opalit verwendet, ein mechanisch zerkleinerter Opalinuston (unterer Dogger).

Weiter werden die folgenden 4 Tone diskutiert (vgl. Tab. 1):

- a) Montigel (Handelsbez. für bayr. CaMg-Bentonit aus Bayern)
- b) Illit Massif Central (Frankreich)
- c) Illit Sarospatak (Frankreich)
- d) MX-80 (Wyomingbentonit; Handelsbez. für amerik. Na-Montmorillonit)

Die Proben a-d wurden von Kahr et al. (1986) und Krähenbühl et al. (1987) untersucht.

#### 4.2 Mineralogische Daten

Proben	% Ton	% Ionen	Quarz	Glim	Fdsp	Karb	Kao	Pyrit	Alz	arg. C
Montigel1)	86 (Smektit)	81 % Ca 38 % Mg	8,3	12-15	2-4	3,8	2	0	2-3	0,03
Illit MC2)	82	82 % Ca 18 % Mg			17	0,3				<0,1
Illit SP2)	91	74 % Ca 25 % Mg								
Opalinuston3)	55 (20% ML)	-	30	-	-	10	10	-	5	-
MX-801)	75 (Smektit)	88 % Na	15,2	<1	5-8	1,4	<1	0,3	2	0,4

Tab. 1: Mineralogische Zusammensetzung

1) aus Kahr et al., 1986

2) aus Müller-Vonmoos & Kahr, 1985

3) aus Nösch, in. Vorb.

Montigel und MX-80 bestehen hauptsächlich aus Montmorillonit (Kahr et al. 1986). Auch Opalinuston enthält quellfähige Schichten (Madsen & Müller-Vonmoos, 1985). Bei Illit SP wurden mittels XRD etwas quellfähige Schichten bestimmt (Müller-Vonmoos et al., in prep). Bei Illit MC hingegen wurden bisher keine quellfähigen Schichten nachgewiesen (Madsen, 1977, mündl. Mitt. Kahr). Jedoch zeigte Illit MC einen auffallend grossen Quelldruck (Bucher & Spiegel, 1984). Nach Bucher & Spiegel (1984) sind die Quelldrücke von Montigel und Illit MC ähnlich gross bei einer reduzierten Trockendichte von 1.2 bis 1.7 ( $Mg/m^3$ ), einem Wasserdruk von 0.6 bzw. 10  $N/mm^2$  und der Temp von 20-90°C. Erst bei grösseren Trockendichten (1.7-1.9) ist der Quelldruck von Montigel grösser als derjenige von Illit MC (z.B. bei reduzierter Trockendichte von 1.9  $Mg/m^3$ ; Montigel ca 35-40  $N/mm^2$ , Illit 20-25  $N/mm^2$ ).

#### 5. Resultate und Interpretation

##### 5.1 Opalinuston

In Abb. 1 sind die Adsorptionsisothermen von Opalinuston und zum Vergleich Literaturdaten dargestellt. Bei allen Proben handelt es sich um das Gesamtmaterial. Alle Proben wurden mit vergleichbaren Geräten gemessen.

Der Kurvenverlauf entspricht Typ II Isothermen (auch als S-shaped benannt), mit Ausnahme von MX-80 (Na-Bentonit). Der Isothermenverlauf wird durch die Art der angelagerten Zwischenschichtkationen (ein- oder mehrwertig) bestimmt und ergibt daher für jeden Ton einen typischen Verlauf (siehe Newman, 1987). Umgekehrt wird aus dem Isothermenverlauf auf die Wertigkeit der Zwischenschichtkationen geschlossen (vgl. MX-80 mit Montigel, Abb.1). Für den untersuchten Opalinuston wird daher ein zweiwertiges Zwischenschichtkation angenommen.

### 5.2 Bestimmung der inneren Oberfläche

Zur Bestimmung der inneren Oberfläche wurden alle Isothermen mit Ausnahme von MX-80 auf den Wassergehalt von Opalinuston bei Sättigung der zweiten Wasserschicht normiert (Abb. 2, Tab. 2). Die 2. Wasserschicht von Opalinuston ist bei einem relativen Dampfdruck  $p/p_0$  von 0.68 abgesättigt (siehe Abb. 3, Erklärung weiter unten). Bei derselben Wertigkeit der Zwischenschichtkationen sollte die 2. Wasserschicht beim gleichen  $p/p_0$  gesättigt sein. Da die verschiedenen Tone unterschiedliche Oberflächen aufweisen ist auch deren Wassergehalt verschieden gross. Um bei Sättigung der 2. Wasserschicht Überlagerung zu erzielen, wurden die Wassergehalte der anderen Tone um jenen Faktor dividiert, welcher bei einem  $p/p_0$  von 0.68 dem mehrfachen Wassergehalt des Opalinustones entspricht.

Auffallend ist in Abb. 2, dass die Isothermen bis zur Sättigung der 2. Wasserschicht meist deckungsgleich sind, aber bei höheren relativen Dampfdrücken  $p/p_0$  divergieren. Bei  $p/p_0 = 0.68$  sind an alle äusseren Oberflächen der Tonminerale 2 Wasserschichten angelagert. Nur bei den quellfähigen Tonmineralen dringt Wasser in den Zwischenschichtraum ein und je 2 gegenüberliegende innere Oberflächen teilen sich 2 Wasserschichten. Die Wasseraufnahme ist bis zur 2. Wasserschicht durch die Gesamtoberfläche (innere und äussere Oberfläche) der Tonminerale diktiert. Ab der 3. Wasserschicht kommt das Verhältnis äussere/innere Oberfläche zum Tragen. Je grösser die äussere Oberfläche, desto grösser ist die Wasseraufnahme bei gleichem relativen Dampfdruck  $p/p_0$  (siehe auch Tab. 2)

Die innere Oberfläche wird bei Kenntnis der äusseren Oberfläche folgenderweise berechnet:

$$W_{\text{tot}} = W_{A_d} + W_{I_m} \quad (1)$$

$W_{\text{tot}}$  = Gesamtwassergehalt bei 0.68  $p/p_0$  (gilt für 2-wertige Kationen)

$W_{A_d}$  = Wassergehalt der äusseren Oberfläche (Doppelschicht) bei  $p/p_0=0.68$

$W_{I_m}$  = Wassergehalt der inneren Oberfläche (Monoschicht) ( $p/p_0=0.68$ )

$$W_{A_d} = \frac{2 \cdot \text{BET} \cdot m^2 / g}{35m^2 / g} \quad (2)$$

BET = äussere Oberfläche

$35m^2/g = 1\%$  einer Monoschicht von 1 g Wasser (nach Farrar, 1963)

$$\text{Innere Oberfläche} = W_{I_m} \cdot 35m^2 / g \quad (3)$$

Aus (1), (2) und (3) resultiert

$$\text{Innere Oberfläche} = 35 \text{ m}^2/\text{g} \cdot w_{\text{tot}} - 2 \cdot \text{BET m}^2/\text{g} \quad (4)$$

Beispiel für Opalinuston:

$$\begin{aligned} w_{\text{tot}} \text{ bei } p/p_0 \text{ von } 0.68 &= 3.4 \% \text{ H}_2\text{O} \\ \text{äussere Oberfläche} &= 30 \text{ m}^2/\text{g} \\ \text{innere Oberfläche nach (4)} = 35 \text{ m}^2/\text{g} \cdot 3.4\% - 2 \cdot 30 \text{ m}^2/\text{g} &= 59 \text{ m}^2/\text{g} \end{aligned}$$

Mit dieser Formel lässt sich sehr einfach aus dem Wassergehalt bei Sättigung der 2. Wasserschicht und der äusseren Oberfläche (BET) die innere Oberfläche von Tonen bestimmen (Tab. 2). Dasselbe kann auch schon bei der Sättigung der 1. Wasserschicht erfolgen, die Resultate sollten sich entsprechen. Bei einer anderen Ionenform, z.B. Na-form (vergleiche Abb. 2) liegt die Sättigung der 2. Wasserschicht bei einem anderen  $p/p_0$  (bei MX-80 bei 0.84)).

Werden der Wassergehalt und der  $\log^2 p_0/p$  logarithmisch gegeneinander aufgetragen (nach Dubinin & Stoeckli, 1980), so zeigen sich für jede Wasserschicht typische Energiesprünge (Abb. 3). Massgebend für diese Energiesprünge sind der relative Dampfdruck  $p/p_0$  und die Wertigkeit der Zwischenschichtkationen und nicht der Wassergehalt der Probe. Bei Anwesenheit derselben Zwischenschichtkationen (z.B. wie hier CaMg) sind diese Energiesprünge bei demselben  $\log^2 p_0/p$  zu beobachten.

Probe	1 $w_{\text{tot}}$ bei $p/p_0=0.24$ 1. Schicht	2 $w_{\text{tot}}$ bei $p/p_0=0.68$ 2. Schicht	3 äussere Oberfl. ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) (BET)	4 innere Oberfl. ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 1.Schicht	5 innere Oberfl. ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 2.Schicht	6 totale Ober- fläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	7 % Smek- tite	8 $\Sigma \mu\text{m}$ (%) des Gesamt
Montigel	8.4	17	75 <sup>1)</sup>	438	418	493 <sup>2)</sup>	66 <sup>2)</sup>	71 <sup>2)</sup>
Illit Sarospatak	2.5	5	35 <sup>3)</sup>	105	95	130	15	91 <sup>3)</sup>
Illit Massif Cent.	3.9	8.5	115 <sup>3)</sup>	43	70	185	11	82 <sup>3)</sup>
Opalinuston	1.8	3.4	30 <sup>4)</sup>	66	60	90	9.5	55
MX-80						560 <sup>2)</sup>	76 <sup>2)</sup>	74 <sup>2)</sup>

Tab. 2: gemessene und aus der Isotherme abgeleitete Oberflächen, bzw. Smektitgehalte (aus 1. Wasserschicht Kolonne 1,4; aus 2. Wasserschicht Kolonne 2,5,7).

- 1) Krähenböhl & Stoeckli, 1987
- 2) Kahr et al., 1986
- 3) Müller-Vonmoos & Kahr, 1985
- 4) Madsen & Müller-Vonmoos, 1985

Auffallend in Tabelle 2 ist die Übereinstimmung der aus der 1. und 2. Wasserschicht berechneten inneren Oberflächen für Opalinuston, Montigel und Illit SP (Tab. 2, Kolonnen 1,2,4,5). Bei Illit MC hingegen weichen die bei der 1. und 2. Wasserschicht berechneten "inneren Oberflächen" voneinander ab. Da bei Illit MC bisher keine innerkristallin quellfähigen Schichten nachgewiesen wurden (Madsen, 1977, mündl. Mitt. Kahr), stellt sich nun die Frage nach deren Interpretation. Hier wird an die erstaunlich hohen Quelldrücke von Illit MC erinnert (Bucher und Spiegel, 1984). Diese bei ca. 15% Wassergehalt gemessenen Quelldrücke von 20-25N/mm<sup>2</sup> überschreiten osmotische Quelldrücke bei weitem (<4N/mm<sup>2</sup>). Bei Betrachtung von nur den gemessenen 115m<sup>2</sup> äusseren Oberfläche entsprechen aber 15% Wasser mehr als 4 Wasserschichten und somit dem osmotischen Bereich. Daher sind diese hohen Quelldrücke nicht allein durch äussere Oberflächen zu erklären und werden auf weitere wasserzugängliche Flächen zurückgeführt. Diese scheinen für Wasserdampf zugänglich zu sein, wurden aber mit Glycerol-Einlagerung (Madsen 1977) nicht erfasst. Die beiden Illite zeigen bei der Darstellung nach Dubinin-Raduskevich keine klaren Energiesprünge, im Gegensatz zu Opalinuston und Montigel. Daher ist die Sättigung der einzelnen Wasserschichten schlecht bestimmbar und es resultiert eine grosse Streubreite der berechneten "inneren Oberflächen".

Mit der Isotherme werden wasserzugängliche Flächen bestimmt. Bei quellfähigen Tonen wie z.B. Opalinuston und Montigel werden diese Flächen inneren Oberflächen von quellfähigen Tonmineralen zugeordnet. Bei den beiden Illiten gibt die Isotherme Hinweise auf weitere wasserzugängliche Flächen, deren Natur es noch abzuklären gilt.

### 5.3 Berechnung des Smektitgehaltes

Der Smektitgehalt des CaMg-Montmorillonit (Montigel) wurde auf die gemessene innere Oberfläche bezogen. Dieser Faktor (66%Smektit : 418m<sup>2</sup>/g = 0.158) kann bei bekannter innerer Oberfläche zur Bestimmung des Smektitgehaltes verwendet werden. Für Opalinuston wurden 9.5 % reiner Smektit berechnet. Aus XRD nach Einlagerung von Alkylammonium gehen 1:1 Illit-Smektit mixed layer hervor (Nüesch, in Vorb.). Werden die 9.5% auf 1:1 mixed layer umgerechnet, so erhält man einen Illit-Smektit mixed layer Gehalt von 19%. Madsen & Müller-Vonmoos (1985) bestimmten 19.5% offenen Illit bei einer 2:1 Wechsellagerung.

Da die berechneten Smektitgehalte für Illit SP und Illit MC auf die Berechnung der "inneren Oberflächen" beruhen (siehe Abschnitt 5.2), müssen auch diese Werte mit Vorsicht betrachtet werden.

#### 5.4 Quelldruckberechnung

Nach Sposito (1972) wird der Quelldruck für Montmorillonite bei einem Wassergehalt von mehr als 1gWasser/1gTon nach folgender Formel berechnet:

$$P_s = - \frac{RT}{M_w V_w} \ln(p/p_0)$$

$P_s$	Quelldruck MPa (N/mm <sup>2</sup> )
$R$	Gaskonstante
$T$	Temperatur
$p/p_0$	relativer Wasserdampfdruck
$M_w$	Molekulargewicht Wasser
$V_w$	Spez. Volumen des Wassers

1988 haben Bucher & Müller-Vonmoos am Beispiel von Montigel gezeigt, dass gemessene Quelldrücke und aus Adsorptionsisothermen berechnete Quelldrücke gut übereinstimmen. Bei der Berechnung des innerkristallinen Quelldruckes fließt die Messtemperatur der Isotherme in die Formel ein. Die Messtemperatur hat bei den Wasserdampf-Isothermen keinen wesentlichen Einfluss auf die Grössen Wassergehalt und relativen Dampfdruck (Kraehenbuehl et al., 1987). Damit sind relativer Dampfdruck und aufgenommene Menge Wasser die massgebenden Grössen zur Berechnung des Quelldruckes. Daher wird eine Isotherme, gemessen bei 20°C, auch für die Berechnung von Quelldrücken bei Temperaturen > 20°C angewandt, wie z.B. in grösseren Tiefen.

In Abb. 4 ist die Beziehung zwischen Wassergehalt und innerkristallinem Quelldruck von Opalinuston dargestellt. Für geologische und geotechnische Betrachtungen geben die erhaltenen Daten einen Anhaltspunkt über Menge und Bindungsform des an Tonoberflächen gebundenen Wassers (Schichtwasser) oder freien Porenwasser in einer bestimmten Tiefe. Voraussetzung dafür ist, dass der Umgebungsdruck der Bindungsenergie des adsorbierten Wassers gleichgesetzt werden kann. Dabei ergeben die berechneten Quelldrücke eine Gleichgewichtskurve zwischen gebundenem Schichtwasser und Porenwasser. Von 4 Wasserschichten an wird meist ein fließender Uebergang zum freibeweglichen Porenwasser beobachtet. Diese Beziehung erlaubt Mindestwassergehalte in gewissen Tiefen zu berechnen, unter Berücksichtigung von hydrostatischem und lithostatischem Druck (Nüesch, in Vorb.). Die Wassergehalte liefern die Voraussetzung für thermodynamische Berechnungen bei Mineralreaktionen und für das Deformationsverhalten von Tongesteinen.

### **6. Schlussfolgerungen**

Die Isotherme stellt eine zerstörungsfreie einfache Methode dar, um vielfältige Information über Tone zu erhalten. Sie ermöglicht unter anderem:

- 1) die Ermittlung der inneren Oberfläche, welche für Wasser zugänglich ist (unter der Voraussetzung erkennbarer diskreter Hydratisierungsstufen)
- 2) die vorliegende Wertigkeit der Zwischenschichtkationen der Smektitte zu bestimmen;
- 3) die Berechnung des reinen Smektitgehaltes, d.h. das Quellpotential; (unter der Voraussetzung erkennbarer diskreter Hydratisierungsstufen)
- 4) die Bestimmung des energetischen Zustandes des gebundenen Wassers;
- 5) Übergänge 1.,2.,3.,4. Wasserschicht sind sogar bei nur 10% innerkristallin quellfähige Tonminerale sichtbar;
- 6) die Berechnung des Quelldruckes in grösseren Tiefen;
- 7) die Berechnung des Wassergehaltes in grösseren Tiefen und daher bei der Entnahme von Bohrkernen die Rückrechnung auf Bergfeuchte im Originalzustand.

## ISOTHERMEN VERGLEICH

Adsorptionsisothermen des Gesamtmaterials

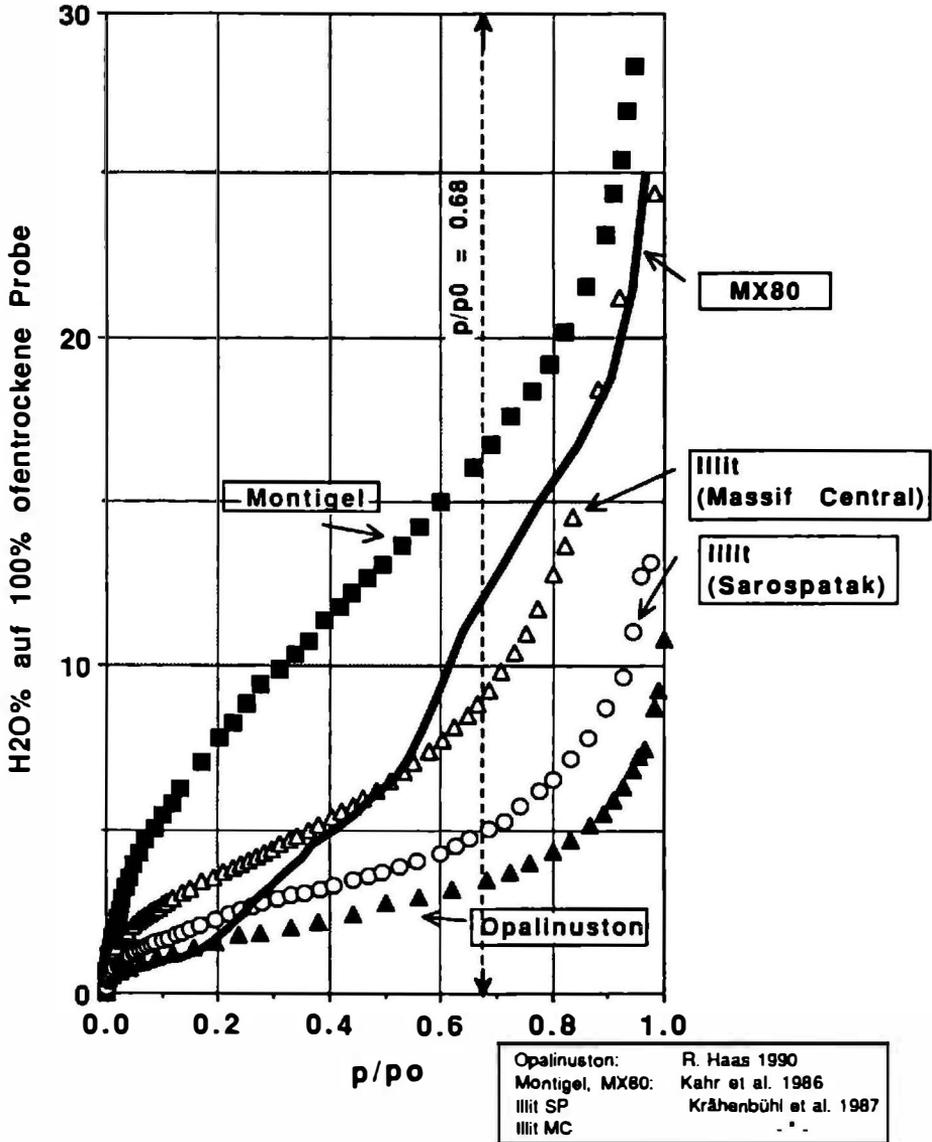


Abb. 1: Adsorptionsisotherme von Opalinuston und zum Vergleich Isothermen aus der Literatur. Alle Proben wurden mit vergleichbaren Geräten gemessen.

## ADSORPTIONSISOTHERMEN NORMIERT AUF DEN WASSERGEHALT VON OPALINUSTON

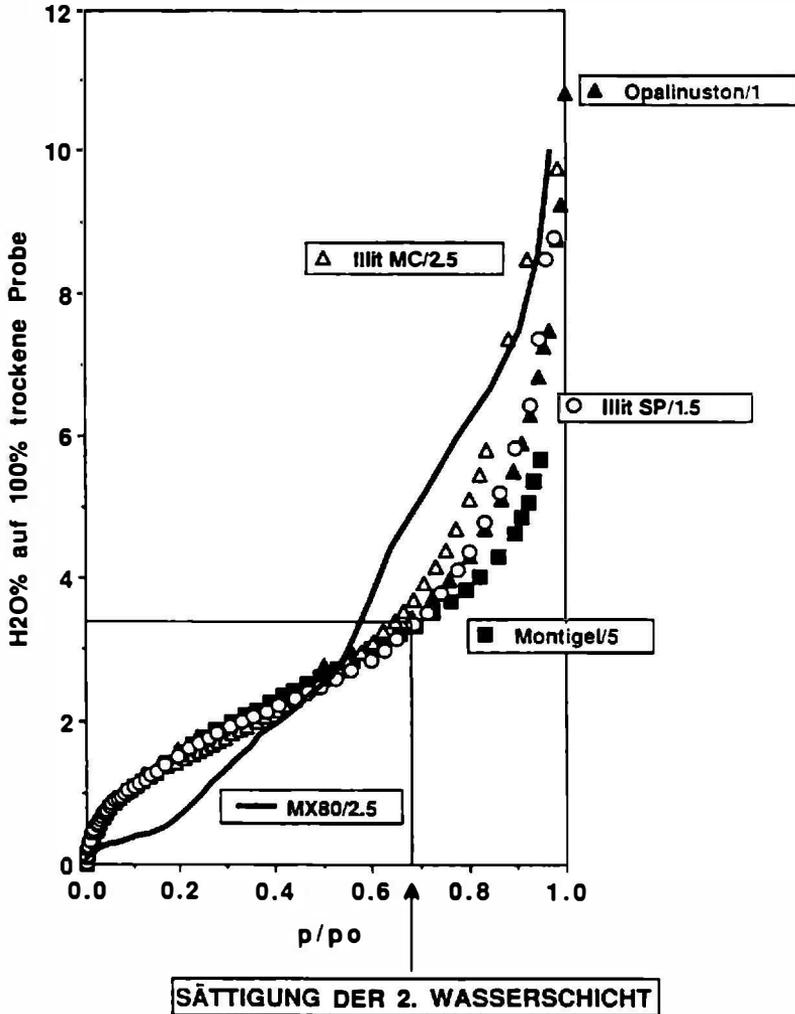


Abb. 2: Zur Bestimmung der inneren Oberfläche wurden alle Isothermen auf den Wassergehalt von Opalinuston bei Sättigung der zweiten Wasserschicht normiert. Der Normierungsfaktor ist bei den jeweiligen Tonen angegeben. Na-Mont (MX-80) hat eine vollbesetzte 2. Wasserschicht bei p/p<sub>0</sub> von 0.84. Dementsprechend wurde der Wassergehalt von Na-Mont durch den Faktor [H<sub>2</sub>O Na-Mont (MX-80) bei p/p<sub>0</sub>=0.84] / [H<sub>2</sub>O Opalinuston bei p/p<sub>0</sub>=0.68] dividiert. Dadurch ist das Abweichen des Schnittpunktes "Sättigung 2. ...

### DARSTELLUNG NACH DUBININ-RADUSHKEVICH (Dubinin & Stoeckli, 1980)

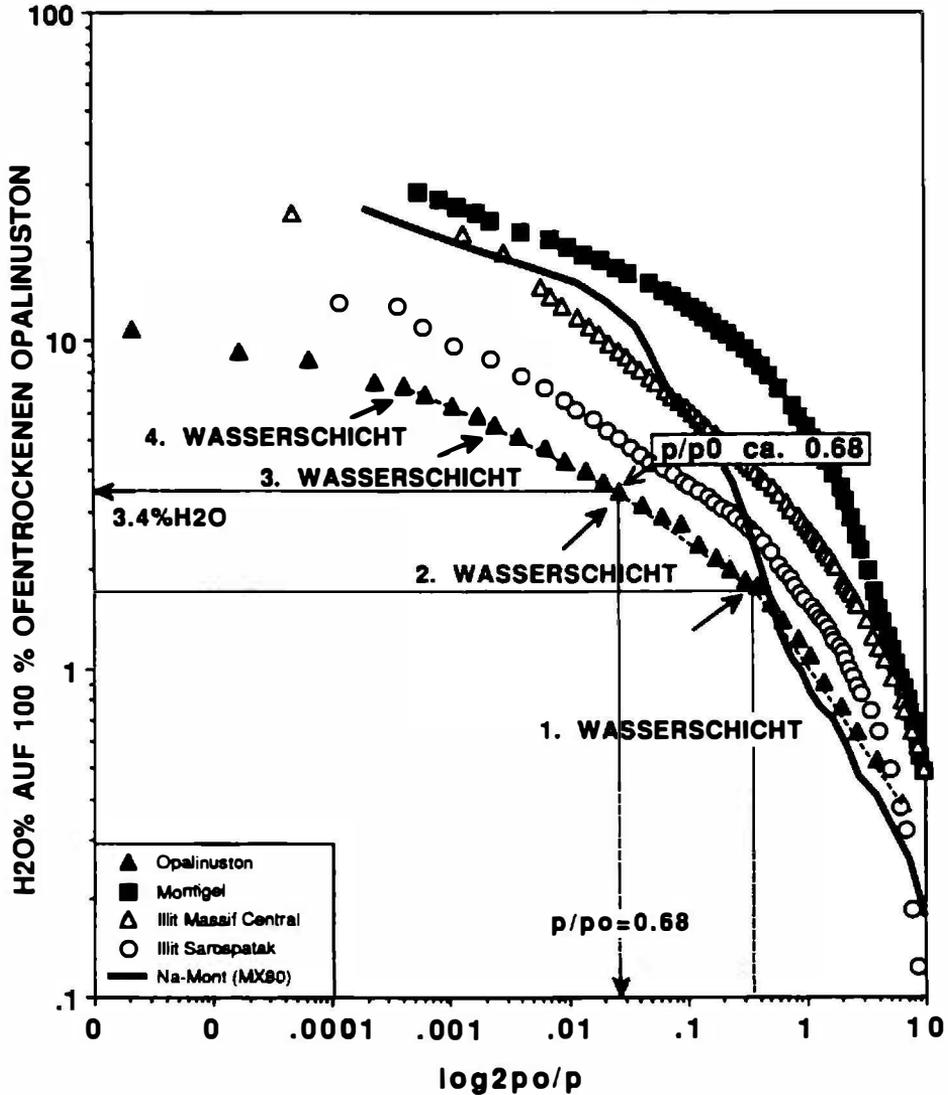


Abb. 3: Zur Unterscheidung der Anlagerung der 4 einzelnen Wasserschichten wird der Wassergehalt logarithmisch gegen den  $\log^2 p_0/p$  nach Dubinin & Radushkevich (Dubinin & Stoeckli, 1980) aufgetragen.

# QUELLDRUCKBERECHNUNG VON OPALINUSTON

(AUS INNERKRISTALLINER QUELLUNG)

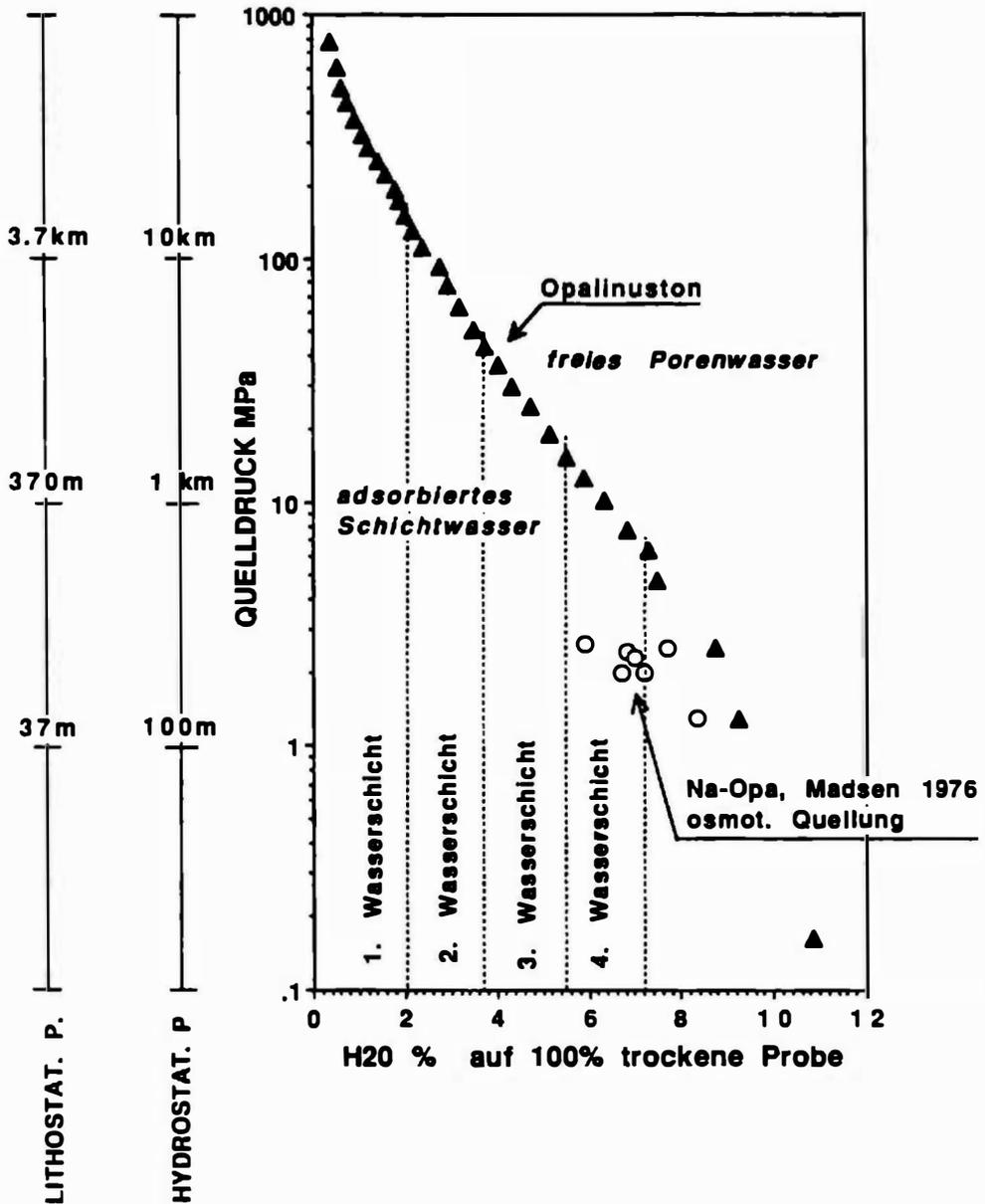


Abb. 4: Beziehung zwischen Wassergehalt und innerkristallinem Quelldruck von Opalinuston (Erläuterung siehe Text).

Literatur:

- Bucher, F., Müller-Vonmoos, M., 1988: Bentonit als technische Barriere bei der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle. Mitt. IGB 133, ETH Zürich, 51-64.
- Bucher, F., Spiegel, U., 1984: Quelldruck von hochverdichteten Bentoniten. NAGRA Baden, NTB 84-18, 1-53.
- Ceyer, S.T., 1990: New Mechanisms for chemistry at Surfaces. Science 249, 133-139.
- Dubinin, M.M., Stoeckli, H.F., 1980: Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. J. Colloid (and Interface) Science, 75, 34-42.
- Eberl, D.D., Whitney, G., & Khoury, H., 1978: Hydrothermal reactivity of smectite. Am. Min. 61, 401-409.
- Farrar, D.M., 1963: The use of vapour-pressure and moisture-content measurements to deduce the internal and external surface area of soil particles. J. Soil Science 14, 303-321.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982: Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed. Academic Press, London.
- Hall, P.L., Astill, D.M., & McConnell, J.D.C., 1986: Thermodynamic and structural aspects of the dehydration of smectites in sedimentary rocks. Clay Minerals, 21, 633-648.
- Kahr, G., Krähenbühl, F., Müller-Vonmoos, M., Stoeckli, H.F., 1986: Wasseraufnahme und Wasserbewegung in hochverdichtetem Bentonit. NAGRA Baden, NTB 86-14, 1-40.
- Krähenbühl, F., Sauvain, J.-J., Stoeckli, H.F., 1987: Thermodynamique du gonflement de systemes eau-bentonite, eau-métabentonite, eau-illite. NAGRA Baden, NTB 87-01, 1-27.
- Krähenbühl, F., Stoeckli, H.F., 1987: Influence du traitement aux ultrasons sur la surface BET d'argiles A 77 K. NAGRA Baden, NTB 87-0, 1-4.
- Madsen, F., 1977: Surface Area Measurements of Clay Minerals by Glycerol Sorption on a Thermobalance. Thermochimica Acta 21, 89-93.
- Madsen, F.T., Müller-Vonmoos, M., 1985: Swelling pressure calculated from mineralogical properties of a Jurassic Opalinus shale, Switzerland. Clays Clay Minerals 33, 501-509.
- Madsen, F.T., Müller-Vonmoos, M., 1989: The swelling behaviour of clays. Applied Clay Science 4, 143-156.
- Madsen, F.T., Nüesch, R., 1989: Quellende Gesteine, Quellmechanismen und die Bestimmung massgebender Quellparameter im Labor. In: Juradurchquerungen - aktuelle Tunnelprojekte im Jura. Schweiz. Ingenieur- und Architekten-Verein SIA, D 037, 31-42.

- Mann, D.M., & Mackenzie A.S., 1990: Prediction of pore fluid pressures in sedimentary basins. *Mar. Petr. Geol.* 7, 55-65.
- Müller-Vonmoos, M., Kahr, G., 1985: Langzeitstabilität von Bentonit unter Endlagerbedingungen. NAGRA Baden, **NTB 85-25**, 1-19.
- Müller-Vonmoos, M., Bucher, F., Kahr, G., Madsen, F., Mayor, P.-A., in prep.: Wechselagerung und Quellverhalten von Kalium-Bentoniten. NAGRA Baden, **NTB 8914/27**.
- Newman, A.C.D. (ed.), 1987: Chemistry of clays and clay minerals. Mineralogical Society Monograph no. 6, pp. 1-480.
- Nüesch, R., in Vorb.: Die mechanischen Eigenschaften von Opalinuston. unpubl. Diss. ETH Zürich.
- Sposito, G., 1972: Thermodynamics of swelling clay-water systems. *Soil Science* 114, 243-249.

G. Kahr, F.T. Madsen und R. Nüesch sei für die Durchsicht des Manuskriptes und anregender Diskussionen gedankt.