

Die Durchlässigkeit von Sedimentgefügen für anorganische
Elektrolytlösungen

Dietrich Heling und Volker Klapperich *)

I. Einleitung

Elektrolytlösungen gehen mit Tonmineralen Wechselwirkungen ein. Dadurch kann das Gefüge tonhaltiger Böden und somit vor allem die Durchlässigkeit des Bodens verändert werden. Bei der Beurteilung der Langzeitstabilität von tonigen Deponiedichtungen ist das Verhalten der Tone bei Einwirkung verschiedener Elektrolytlösungen wichtig.

Aus systematischen Untersuchungen der Resistenz von Tonmineralen ist bekannt:

Die Einwirkung von

S a l z e n : führt zu Kationenaustausch

S ä u r e n : führt zur bevorzugten Extraktion der Alkalimetalle, Erdalkalien, Eisen und Aluminium aus den Tonmineralen.

L a u g e n : führt zur bevorzugten Auflösung der Kieselsäure, wie es auch nach den Löslichkeitsdaten für SiO_2 in Abhängigkeit vom pH nach KRAUSKOPF (1951) zu erwarten ist.

Tab. 1: Einwirkungen von Elektrolyten auf Tonminerale

Die inkongruente Lösung von Phyllosilikaten ist auch durch frühere Lösungsversuche und Syntheseexperimente nachgewiesen worden.

Im allg. besitzen Smektite und smektithaltige Wechsellagerungsstrukturen die geringste, Kaolinite dagegen die größte Stabilität gegenüber Säuren und wahrscheinlich auch Basen. Illite nehmen eine

*) Institut für Sedimentforschung
Universität Heidelberg
D-6900 Heidelberg

Zwischenstellung ein, und Chlorite sind je nach Zusammensetzung (Fe-Gehalt) und Ordnungsgrad sehr unterschiedlich resistent.

Beim Einwirken eines Elektrolyten auf Tonminerale mit austauschfähigen Kationen stellt sich allgemein zunächst ein Kationenaustausch ein, mit dem bei quellfähigen Tonen eine Veränderung des Dispersionsgrades verbunden ist: Smektite mit Ca- oder Mg-Belegung werden bei Austausch des Ca/Mg gegen Na bis zu den Dreischichtverbänden herab dispergiert.

Bei Tonmineralen mit geringer Kationenaustauschkapazität ist die Veränderung des Basisabstandes durch den Austausch gering.

Bei längerer Einwirkung starker Säuren oder Laugen werden die Tonmineralstrukturen durch Extraktion einzelner Komponenten in Lösung zerstört.

In der vorgelegten Arbeit wurde die Permeabilität eines Bodens bei den Gefügeveränderungen als Folge der Einwirkungen für verschiedene Elektrolyte gemessen, um zu allgemein gültigen Aussagen über die Langzeitstabilität von tonigen Dichtungsbarrieren zu kommen.

II. Experimente

Die Durchlässigkeit eines tonigen Bodens aus verwittertem Löß und Keupermergeln mit 30% Tonanteil, bestehend aus 60% I/S, 30% I und 10% K wurde in Langzeitversuchen für folgende Permeate gemessen:

	H ₂ O		
Salzlösungen aus	1n NaCl	Säuren	1n H ₂ SO ₄
	1n KCl		1n HCl
	1n NH ₄ Cl		
	0,5n Al(NO ₃) ₃	Laugen	1n NaOH
	0,5n CuSO ₄		1n KOH
	0,01m Na ₄ P ₂ O ₇		

Tab. 2: Permeate der Durchflußversuche

Die Experimente wurden mit einer abgewandelten KD-Apparatur durchgeführt. Die Proben waren etwa bis zur Proctor-Dichte verdichtet. Die kumulativen Durchflußmengen erreichten bis zu 50 Porenvolumina. Die Durchlässigkeiten wurden aus der mit abgebildeter Apparatur (Abb. 1) gemessenen Durchflußgeschwindigkeit bei $i=500$ bestimmt. Randumläufigkeiten, wie bei MADSEN und MITCHELL (1989) beschrieben, können in einfachen KD-Apparaturen, wie sie hier verwendet wurden, überhöhte Fließgeschwindigkeiten vortäuschen. Da in Wiederholungsmessungen keine erheblichen Differenzen der Fließgeschwindigkeit und keine Unstetigkeitssprünge der Fließraten beobachtet wurden, dürften keine randliche Umläufigkeiten bei den Messungen aufgetreten sein.

Folgende Parameter wurden gemessen:

Die *Konzentrationen der tonmineralischen Hauptkationen* (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al und Si) wurden im ausfließenden Permeat in Abhängigkeit von der Durchflußmenge gemessen.

Die *strukturellen Veränderungen* der Tonminerale durch die Einwirkung der Permeate wurden anhand von XRD-Aufnahmen verfolgt.

Die Einwirkungen der Permeate auf das *Gefüge der Proben* wurden aus Messungen der BET-Oberflächen abgeleitet.

Die *Durchlässigkeiten* (kf-Werte) wurden unter Berücksichtigung der Probeabmessungen aus den Fließgeschwindigkeiten der Permeate bei $i=500$ berechnet.

III. Ergebnisse

Die Konzentrationen der extrahierten Kationen im ausfließenden Permeat sind in den folgenden Abbildungen gegen die kumulative Durchflußmenge in Vielfachen des Porenvolumens der Probe aufgetragen.

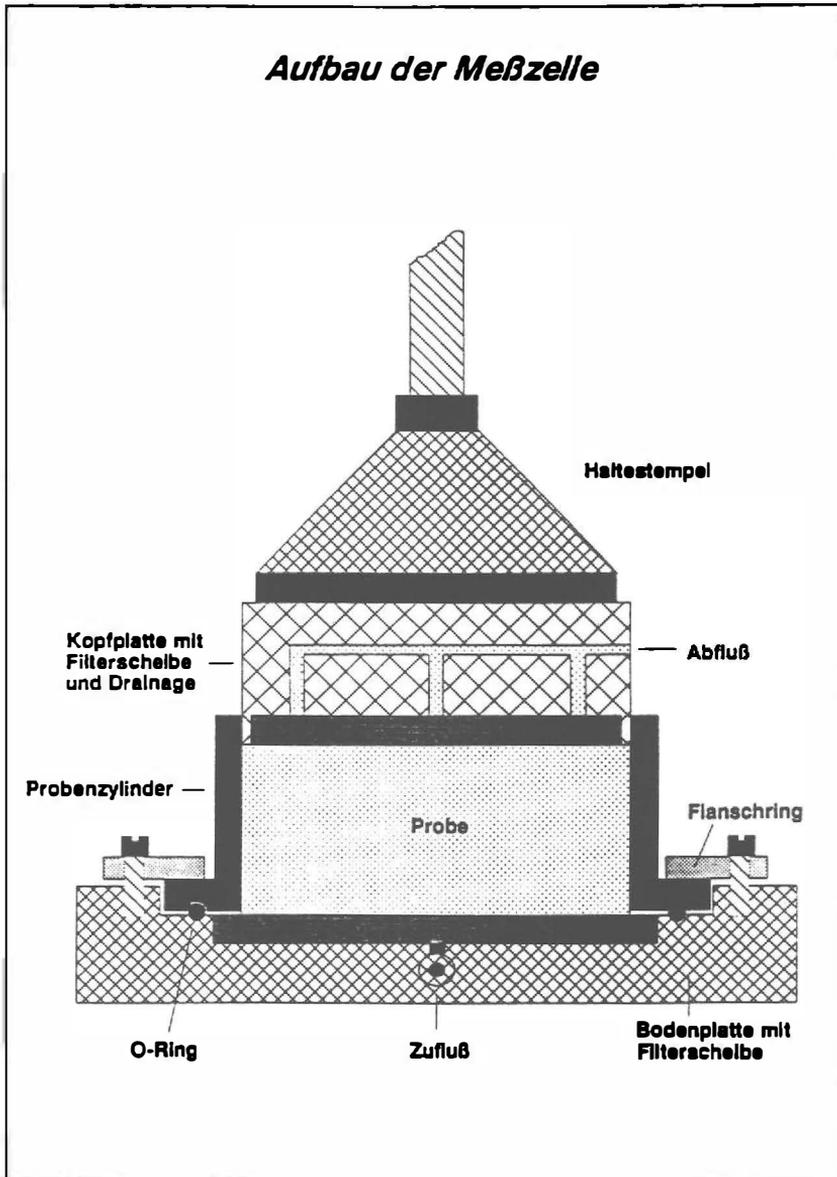


Abb. 1: Aufbau der Meßzelle

1. Permeat H₂O (Abb. 2)

Die Durchlässigkeit, ausgedrückt durch den kf-Wert, bleibt mit $2 \times 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$ über den Durchfluß von 5 Porenvolumina etwa konstant.

Die Konzentrationen von Na, K, Ca, und Mg im ausfließenden Permeat nehmen mit steigendem Durchfluß exponentiell ab. Diese Kationen dürften im natürlichen Zustand in der Porenlösung vorhanden sein, da Ca, Mg und etwas Na die Kationenbelegung der Smektite des Bodens im natürlichen Zustand sind. Ein kleinerer Teil kann durch Desorption von der Oberfläche der Tonminerale oder durch Austausch gegen H_3O^+ freigesetzt worden sein.

2. Permeat 1n-NaCl (Abb. 3)

Die Durchlässigkeiten für NaCl-Lösungen sind im Vergleich zum Fluß von reinem Wasser geringfügig erhöht.

Da auch am Ende des Versuches die Ca-Konzentration immer noch nicht auf Null gesunken ist, ist der Austausch von Ca^{2+} gegen Na^+ nach Durchfluß von 13 Porenvolumina des Permeats noch nicht abgeschlossen. Dasselbe gilt offenbar auch für Kalium. Der Austausch von K gegen das im Permeat angebotene Na läßt vermuten, daß der vorhandene Illit einen geringen Ordnungsgrad, bzw. aufgefiederte Kanten, besitzt.

3. Permeat 1n-KCl (Abb. 4)

Der kf-Wert für KCl ist fast gleich dem für NaCl und bleibt für den Fluß von 15 Porenvolumina hindurch konstant.

Ca und Mg werden für K viel rascher als gegen Na ausgetauscht. Ca und Mg sind nach 8 Porenvolumina, das weniger vorhandene Na bereits nach 5 Porenvolumina vollständig durch K ausgetauscht.

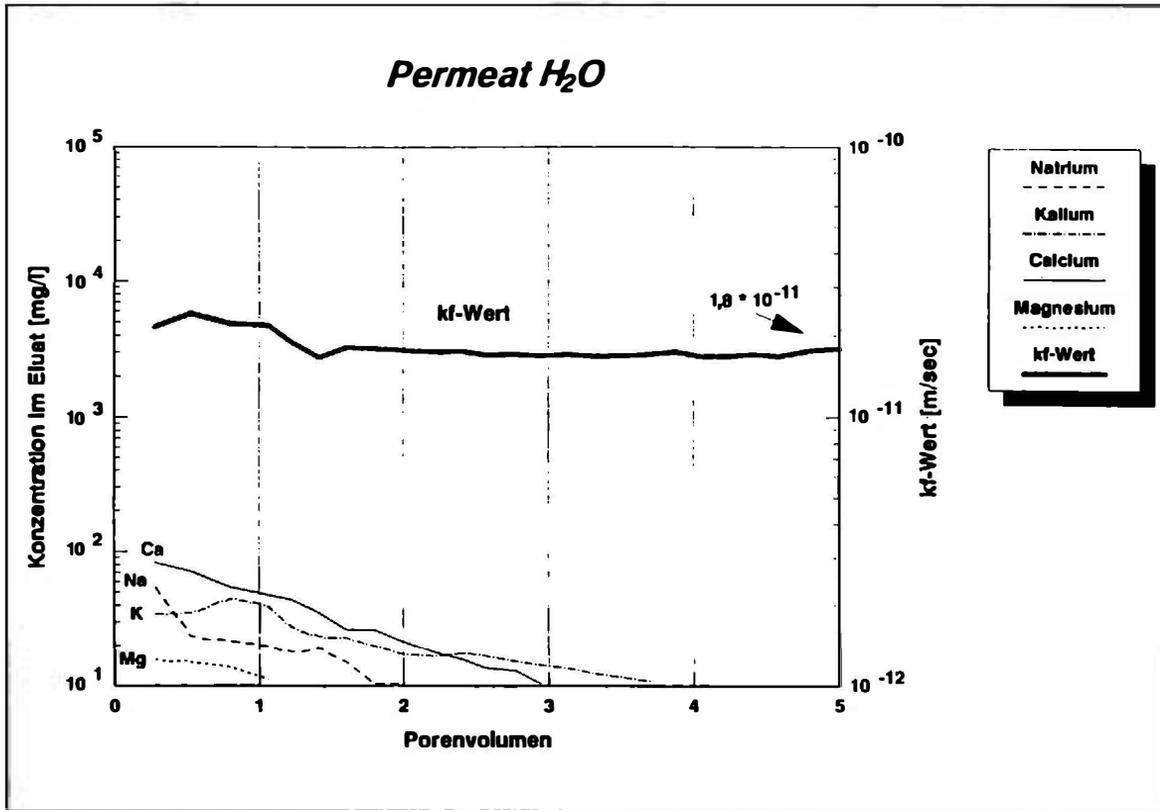


Abb. 2: Permeat H_2O

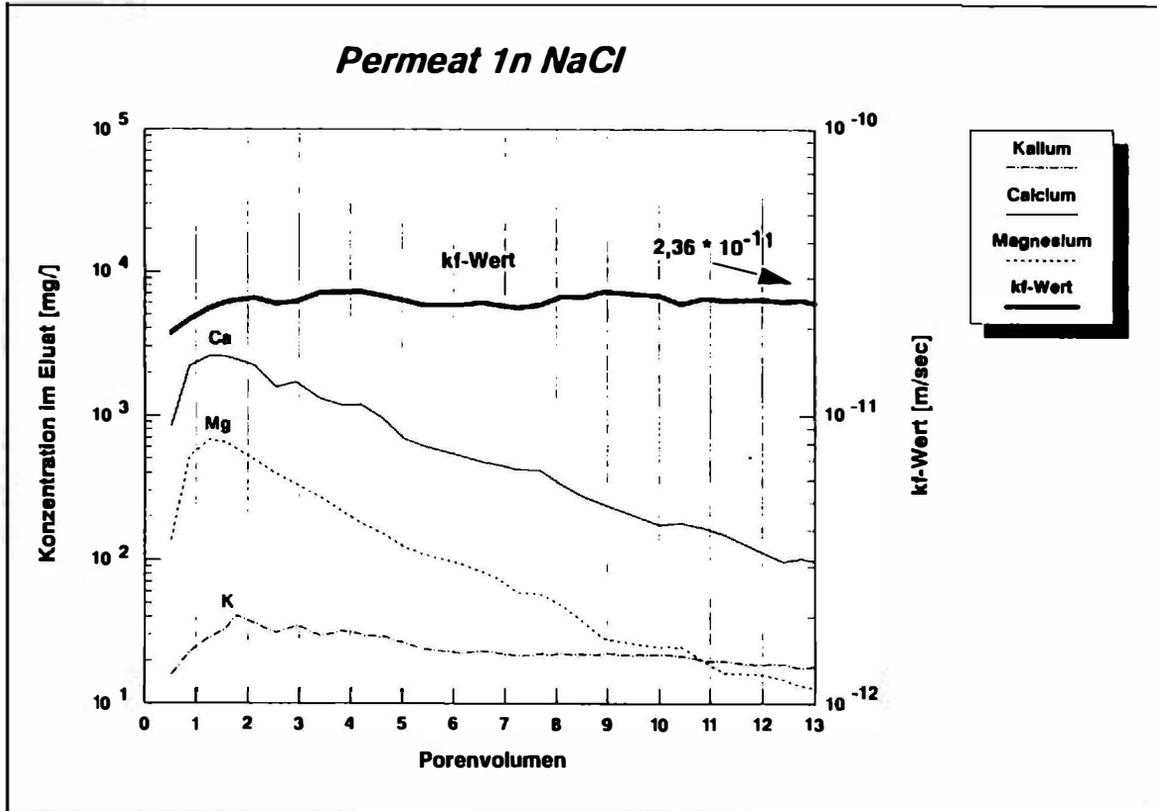


Abb. 3: Permeat 1n NaCl

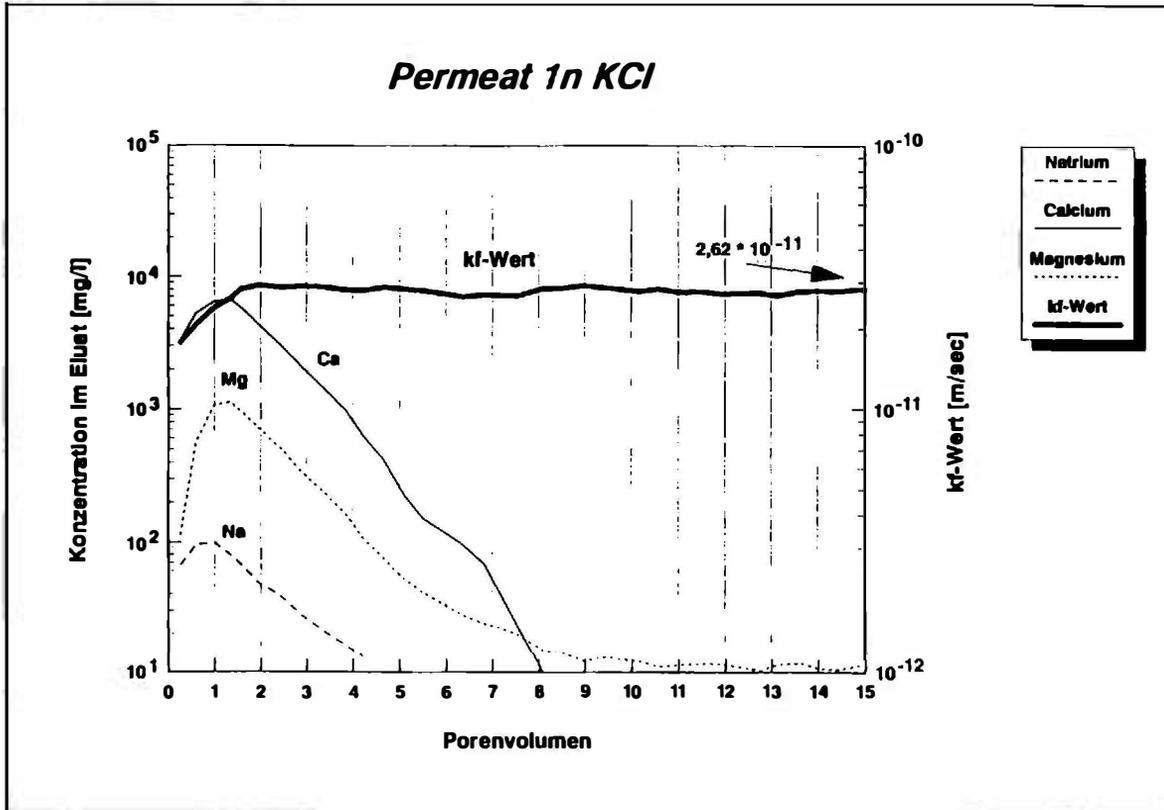


Abb. 4: Permeat 1n KCl

4. Permeat 1n- NH₄Cl (Abb. 5)

Ein ähnlich rascher Austausch der natürlichen Belegung, vornehmlich des Smektiten, wie bei K ist für das Ammonium-Ion zu beobachten, wo nach 4 Porenvolumina Durchfluß das Na, nach 6 Volumina das Mg, nach 7 das K und nach 9 das Ca gegen das NH₄-Ion ausgetauscht sind.

Auffällig ist die zwar geringe, aber konstant bleibende Si-Konzentration, die auf schwache Lösung der gering geordneten Tonminerale deutet.

Der Kf-Wert für NH₄Cl bleibt den ganzen Versuch hindurch nahezu konstant und ist fast gleich denen für die vorherigen Salzlösungen.

5. Permeat 0,5 n-Al(NO₃)₃ (Abb. 6)

Das Al-Nitrat wurde ausgewählt, um zu prüfen, ob sich bei Al-Zufuhr Tonmineralphasen neu bilden. XRD-Aufnahmen bestätigen diese Vermutung: Bei 14,3 Å erscheint nach der Aluminiumnitrat-Einwirkung ein Basisreflex, der zuvor nicht vorhanden war.

Kf-Wert und Austauschcharakteristik sind sehr ähnlich der für die Ammoniumchlorid-Lösung. Unterschiede bestehen in höheren Si- und K-Konzentrationen bei der Aluminiumnitrat-Lösung, die auf Lösungsvorgänge vornehmlich an den Illiten deuten.

6. Permeat 0,5 n-CuSO₄ (Abb. 7)

Der kf-Wert ist hier deutlich geringer als für die vorangegangenen Permeate.

Für Mg, K und Na wird Cu bis zum Durchfluß von 10, 7 bzw. 4 Porenvolumina bis annähernd zur Vollständigkeit ausgetauscht. Auflösung von Tonmineralen wird an den nur wenig abnehmenden Si- und Al-Konzentrationen deutlich.

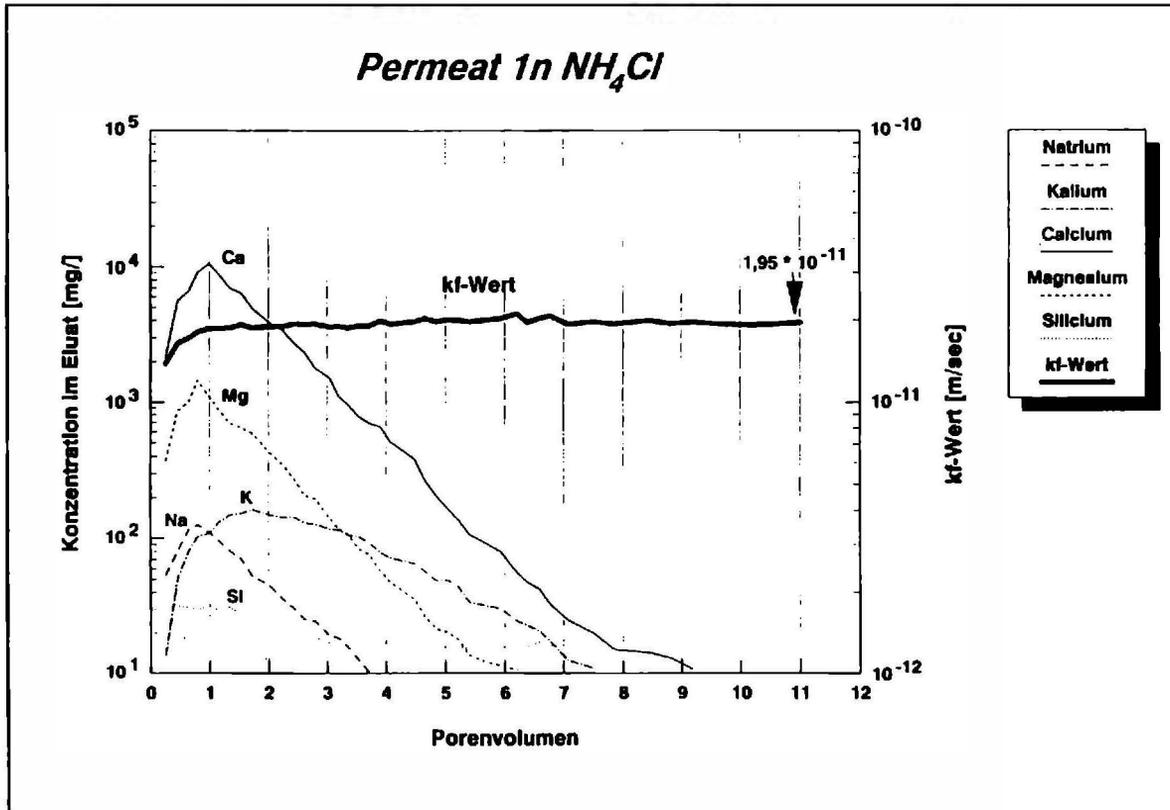


Abb. 5: Permeat 1n NH₄Cl

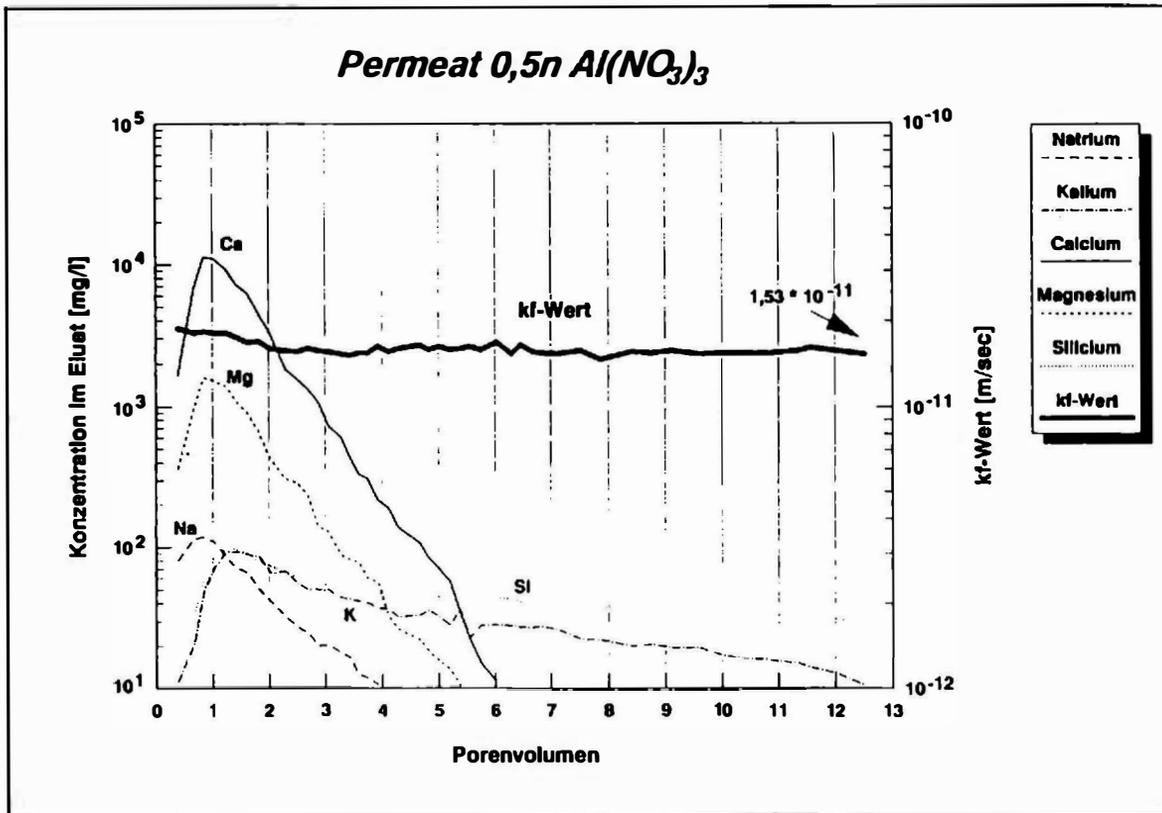


Abb. 6: Permeat $0,5n \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$

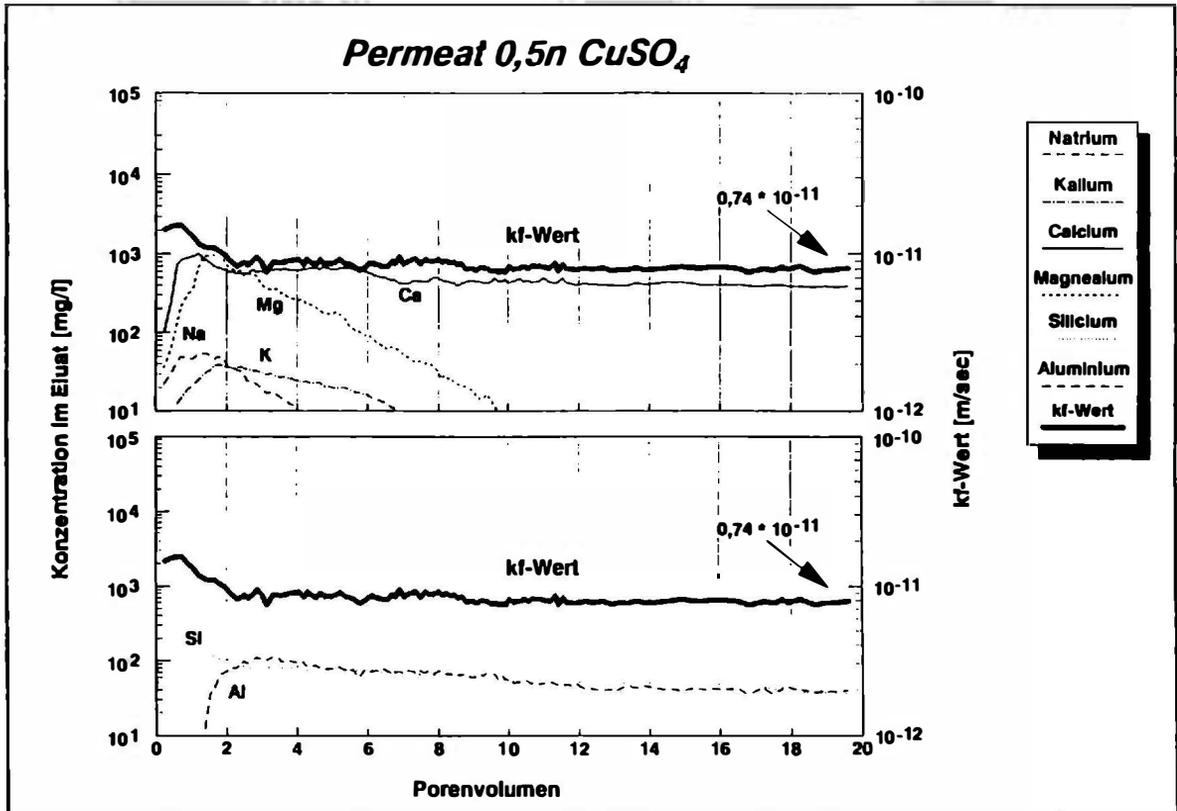


Abb. 7: Permeat 0,5n CuSO₄

Bemerkenswert ist die hohe Konzentration von Ca, die auch nach Durchfluß von 20 Porenvolumina nur geringfügig abnimmt. Es ist möglich, daß das Ca aus einer bei der Präparation nicht entfernten Kalkknolle stammt. Da die hier ausgeflossene Ca-Menge die in den vorangegangenen Versuchen durch Austausch gegen K freigesetzte, kumulative Ca-Menge weit übersteigt, ist es unwahrscheinlich, daß das gesamte im CuSO_4 -Permeat ausgeflossene Ca von Austauschpositionen der Tonminerale herzuleiten ist.

7. Permeat 0,01 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Na-Polymetaphosphat) (Abb. 8)

Die Konzentration des eingesetzten Elektrolyten war hier im Vergleich zu den bisher beschriebenen Versuchen weit geringer.

Der k_f -Wert nimmt nach Durchfluß von etwa 11 Porenvolumina von $1,5 \times 10^{-11}$ auf $5 \times 10^{-12} \text{ ms}^{-1}$ ab, d.h. das Gefüge wird wegen der starken Dispersion durch das Na-Phosphat undurchlässiger.

Die geringe, und mit dem kumulativen Durchfluß, rasch abnehmende Konzentration von Ca im Eluat zeigt, daß nur ein geringer Teil des austauschfähig gebundenen Ca gegen Na ausgetauscht wird. Das gilt in noch stärkerem Maße für Mg. Nach VAN OPLPHEN (1963) wird das Polymetaphosphat-Ion an den Kanten der Tonminerale adsorbiert, während das Na-Ion für den Austausch verfügbar ist.

8. Permeate in NaOH und in KOH (Abb. 9)

Der k_f -Wert ist gegenüber den vorangegangenen Permeaten unverändert.

Nach Durchfluß von 1 Porenvolumen steigen die Si- und Al-Konzentrationen steil an, zweifellos als Folge der Auflösung von Tonmineralen. Die Verläufe der Ca- und Mg-Konzentrationen sind typisch für Austauschreaktionen. Basische Eluate waren deutlich gelb-braun gefärbt. Der Eindampfrückstand war überwiegend röntgenamorph mit Spuren von kristallinen 14 Å Phasen und undeutlichen Reflexen im 17 Å-Bereich und darüber.

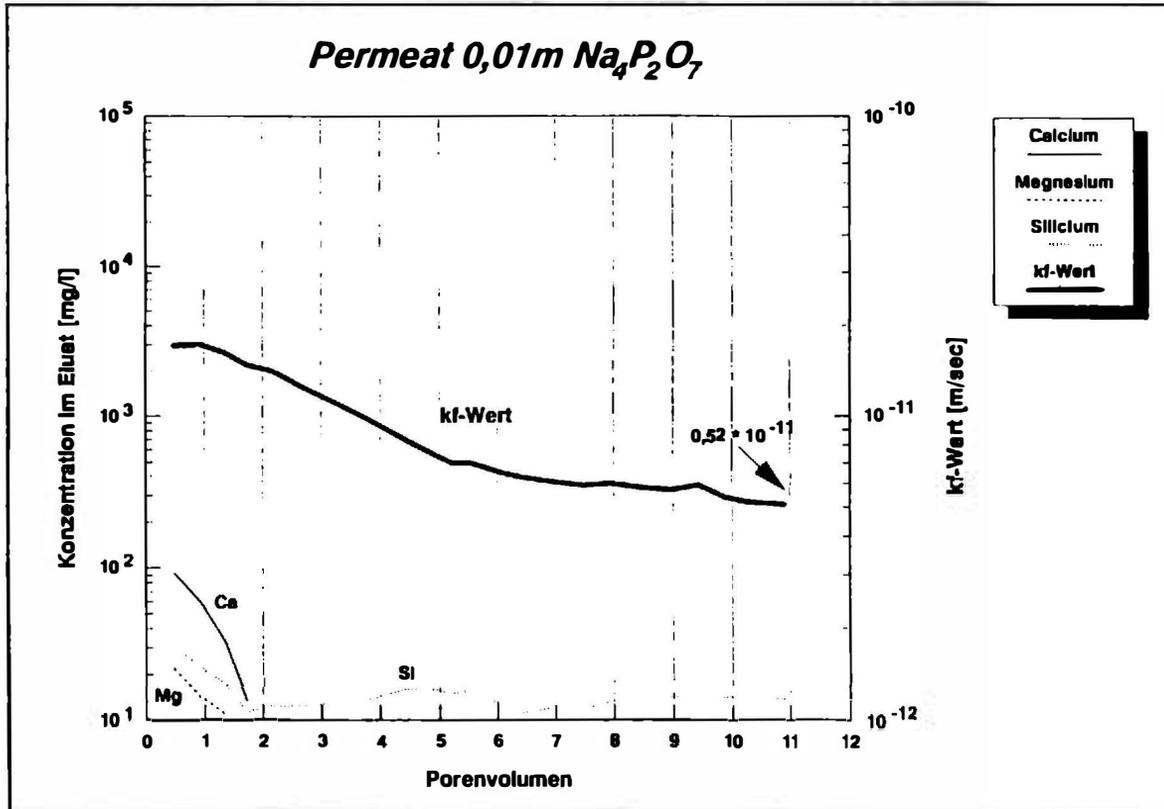


Abb. 8: Permeat 0,01m Na₄P₂O₇

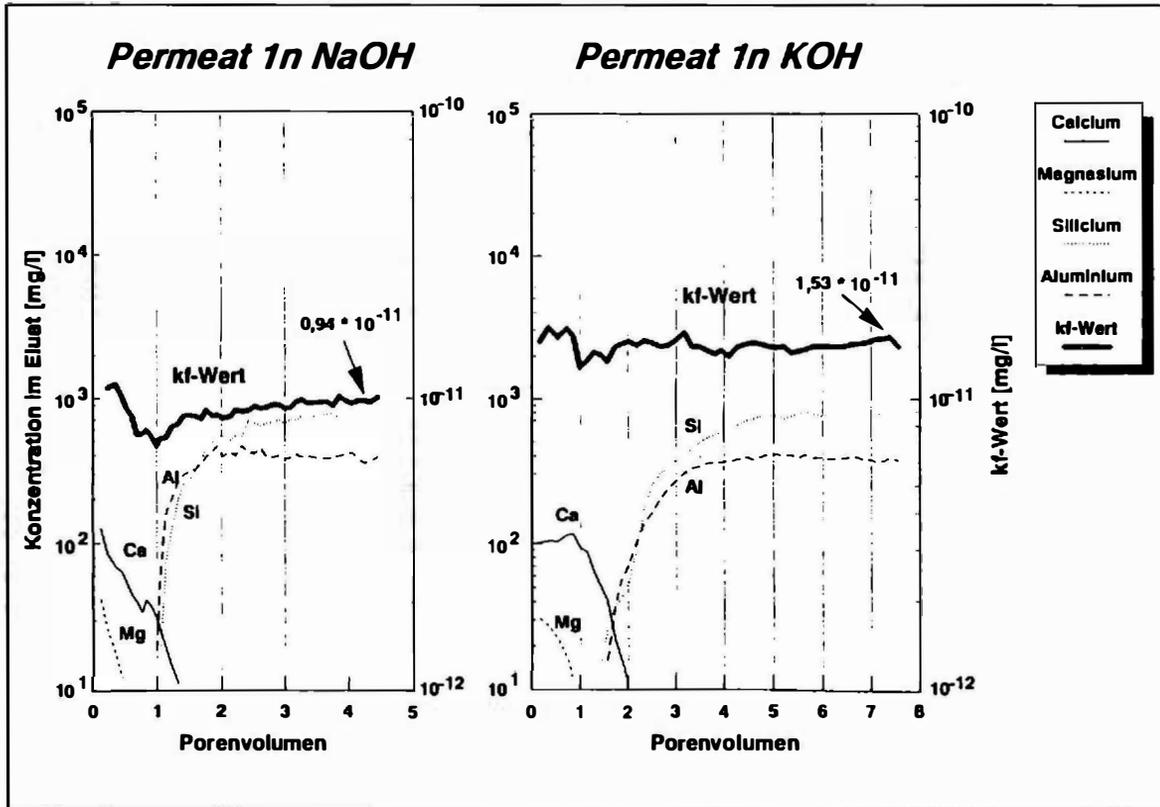


Abb. 9: Permeate 1n NaOH und 1n KOH

9. Permeat ln-H₂SO₄ (Abb. 10)

Der kf-Wert fällt von $2 \times 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$ nach 4 Porenvolumina Durchfluß auf $1 \times 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$, und steigt bei weiterem Durchfluß langsam wieder auf $2 \times 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$ an.

Die Kationen-Konzentrationen verhalten sich in Abhängigkeit von der durchflossenen Permeatmenge wie folgt: Die Na-, Ca- und, in geringerem Maße auch die K- und Mg-Konzentrationen, nehmen mit zunehmender Durchflußmenge ab. Dagegen bleiben die Si- und Al-Konzentrationen nach einem Anfangsmaximum annähernd konstant, d.h. Tonminerale werden aufgelöst. Die Maxima zu Beginn des Durchflusses können durch raschere Lösung der aufgeweiteten Ränder der Partikel verursacht werden. Bei der Fe-Konzentration ist die Konstanz weniger deutlich.

10. Permeat ln-HCl (Abb. 11)

Der kf-Wert nimmt über den Durchfluß von ca. 30 Porenvolumina annähernd konstant von 1×10^{-11} bis $2 \times 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$ zu.

Für die Si- und Al- sowie Mg- und K-Konzentrationen bestehen Ähnlichkeiten mit dem H₂ SO₄-Permeat, wodurch Lösungsvorgänge auch beim HCl-Permeat deutlich werden. Dagegen ist das Verhalten der Na- und Ca-Konzentrationen in Abhängigkeit vom kumulativen Durchfluß typisch für Kationenaustausch.

Die Na- und Ca-Konzentrationen nehmen nach Anfangsmaxima stark ab, d.h. diese Kationen werden gegen H⁺ ausgetauscht.

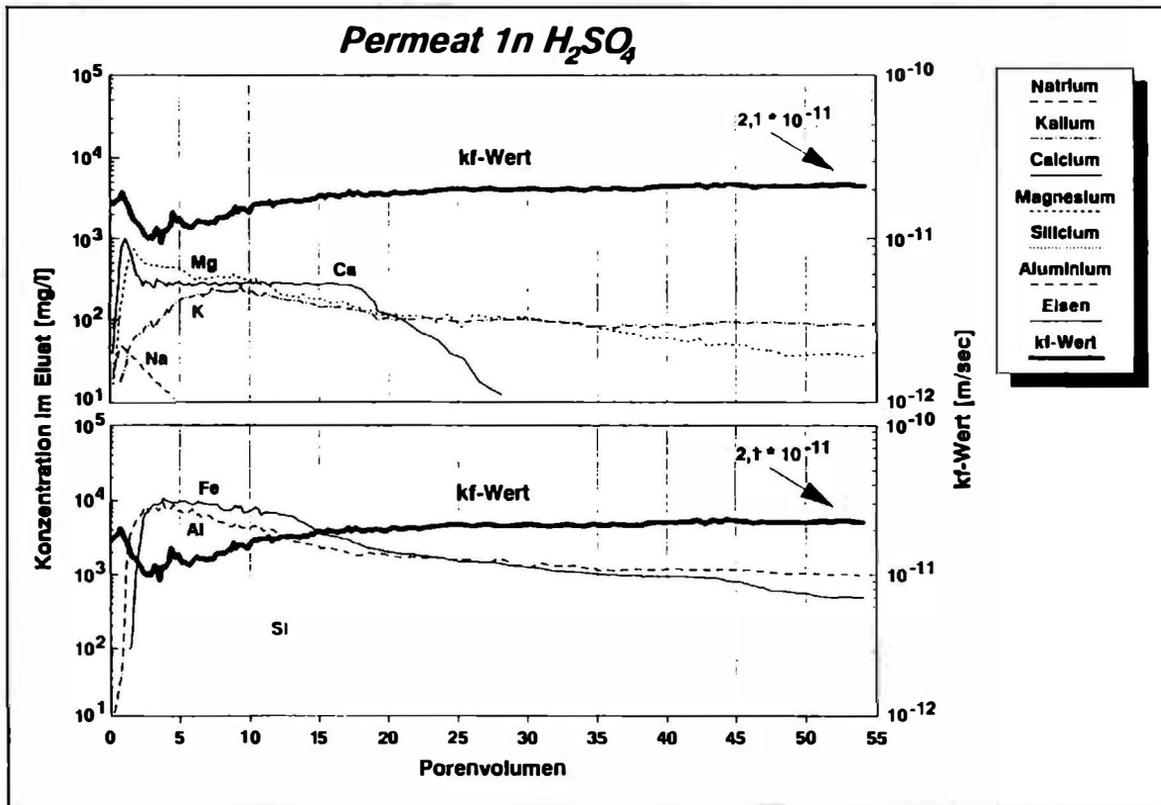


Abb. 10: Permeat 1n H₂SO₄

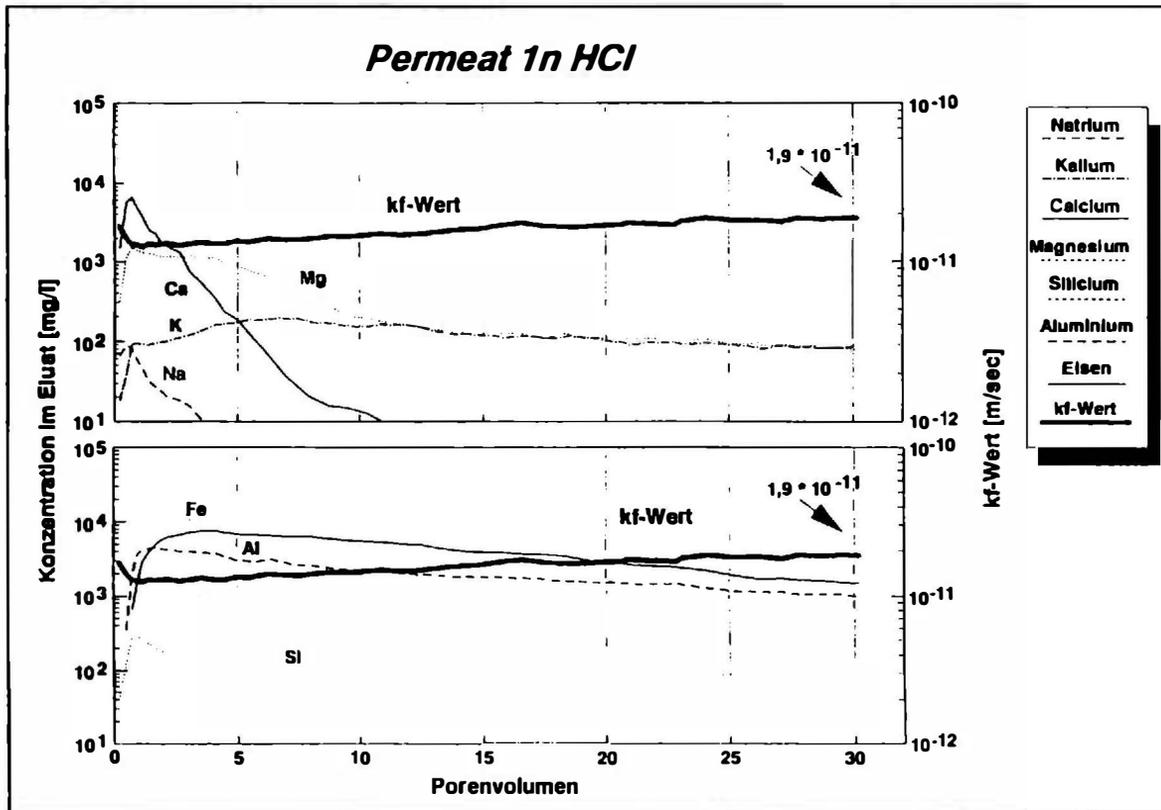


Abb. 11: Permeat 1n HCl

D i s k u s s i o n

Die Kationenkonzentrationen im Eluat aufgetragen gegen die Durchflußmenge ermöglichen, zwischen ausgetauschten Kationen und solchen, die aus dem Inneren der Tonmineralstrukturen stammen und in Lösung gingen, zu unterscheiden: Die Konzentrationen der ausgetauschten Kationen nehmen im Verlauf der Permeation exponentiell ab, und zeigen damit das Abklingen der Austauschvorgänge. Die Konzentrationen der aus den Strukturen der Tonminerale extrahierten Ionen bleiben dagegen annähernd konstant, zumindestens bis zum Erreichen der maximalen Durchflußmengen der hier beschriebenen Versuche. Durch diese Unterscheidung kann die Auflösung der Tonminerale durch Einwirkung von Elektrolytlösungen verfolgt werden.

Die Wechselwirkungen zwischen Tonmineralen und Salzlösungen sind vorwiegend durch Kationenaustausch gekennzeichnet. Bei Ammoniumchlorid, Aluminiumnitrat und noch deutlicher bei Kupfersulfat werden Tonminerale aufgelöst.

Laugen wirken stärker auflösend auf Tonminerale als Säuren. In Tabelle 1 werden die gemessenen Konzentrationen im Eluat für die beiden Säuren und Laugen verglichen:

Einfließendes Permeat	Stabilisierte Konzentrat. i. ausfließd. Permeat in mg/l	
	S i	A l
1n H ₂ SO ₄	1 x 10 ²	1 x 10 ³
1n HCl	1,5x 10 ²	4 x 10 ³
1n KOH	8 x 10 ²	4 x 10 ²
1n NaOH	8 x 10 ²	4 x 10 ²

Tab. 1: Si- und Al-Konzentrationen im ausfließenden Permeat
Säuren lösen Al stärker als Basen, Laugen lösen Si stärker als Säuren. Diese Folgerung aus den vorstehend geschilderten Permeationsversuchen bestätigen die Ergebnisse früherer systematischer Un-

tersuchungen der Löslichkeit von Tonmineralen (NUTTING, 1943, OSTHAUS, 1956).

Die Beobachtungen der Löslichkeiten der Tonminerale in Säuren und Laugen für die berichteten Versuche wurden ergänzt durch XRD-Aufnahmen der Fraktion < 2 µm des Bodens nach Durchströmung durch die verschiedenen Permeate. Die Ergebnisse der XRD-Aufnahmen sind in der Tabelle 4 - getrennt für die in dem untersuchten Boden enthaltenen Tonmineralarten - zusammengestellt.

	NaOH	KOH	NaCl	KCl	H ₂ SO ₄ /HCl
I/S	wird zerstört	wird zerstört	Na wird gegen Ca ausgetauscht d ₀₀₁ AB 10-14A d ₀₀₁ EG 17A	wird zu Illit	wird zerstört
ILLIT	Schwächung	Schwächung	keine Änderg.	höherer krist. Ordnungsgrad	Schwächung
7 A-Miner.	Schwächung	Zerstörung	keine Änderg.	keine Änderg.	Schwächung

Tab. 4: *Einwirkung verschiedener elektrolyt-haltiger Permeate auf folgende Tonminerale: Illit/Smektit-Wechselagerung I/S, Illit und 7 A-Minerale*

Das auffallendste Ergebnis der Versuche ist, daß die Durchlässigkeit kaum von den Kationenaustausch- und Auflösungsvorgängen beeinflusst wird. Die Durchlässigkeiten der Proben nach Stabilisierung der Wechselwirkungen zwischen Permeat und Tonmineralen sind in der Tabelle 5 aufgeführt:

Permeat	Durchlässigkeit kf-Wert in 10^{-11} m/s
H ₂ O	1,8
1n NaCl	2,5
1n KCl	3,0
1n NH ₄ Cl	2,0
0,5n Al(NO ₃) ₃	1,5
0,5n CuSO ₄	0,8
1n NaOH	1,0
1n KOH	1,8
1n H ₂ SO ₄	2,0
1n HCl	1,5

Tab. 5: k_f -Werte für verschiedene elektrolyt-haltige Permeate

Die k_f -Werte liegen sowohl für die Salzlösungen als auch für die Laugen und Säuren ziemlich gleichbleibend zwischen 1 bis 4×10^{-11} m/s. Die Streuungen der k_f -Werte sind durch die unterschiedlichen Viskositäten der verschiedenen Permeate bedingt, da die k_f -Werte bezogen auf Wasser aus der vereinfachten Darcy-Gleichung $k_f = v \times i$ berechnet wurden. Die Viskositäten der einzelnen, überwiegend aggressiven Permeate konnten aus technischen Gründen nicht bestimmt werden.

Es ist schwer vorstellbar, daß die an den gelösten Kationen im durchgeflossenen Permeat erkennbaren Lösungsvorgänge keine nennenswerten Gefügeveränderungen hervorgerufen haben sollten. Vermutlich setzt die Auflösung der Tonpartikel vor allem an den oft aufgeweiteten Rändern ein und dringt dann zum Zentrum der Teilchen vor. Daneben kann die Lösung natürlich auch von Rissen oder kristallographischen Fehlstellen ausgehen.

Sobald ein Teilchen randlich angelöst worden ist, kann es den Kontakt mit seinem Nachbarn und damit den Halt im Gefüge verlieren. Dann wird seine Lage vom Flüssigkeitsstrom innerhalb des Porenraumes verändert. Es wird dann entweder vor eine Engstelle im Porenwegsystem gespült werden und den Flüssigkeitsstrom dort hemmen, oder ausgeschwenmt werden, wie es bei der Permeation durch Laugen beobachtet wurde. Dann müßte eine deutliche Abnahme der Durchlässigkeit mit dem kumulativen Durchfluß, d.h. mit fortschreitender Auf- bzw. Anlösung die Folge sein. Diese Abnahme wird aber nicht beobachtet.

Andererseits schafft die Auflösung fester Tonminerale zusätzlichen Porenraum, der zur Vergrößerung der Permeabilität führen sollte. Es ist anzunehmen, daß sich das SiO_2 nicht molekular, sondern kolloiddispers zu einem Hydrosol löst. Da ein solches Sol weit höher viskos als das Permeat ist, könnte die Erhöhung der Durchlässigkeit (als Folge der Anlösung) durch Vergrößerung der Viskosität des Permeats kompensiert werden. Dadurch würde die Fließgeschwindigkeit herabgesetzt und der kf-Wert entsprechend zu niedrig berechnet werden.

Die BET-Oberflächen werden durch Tieftemperaturadsorption von Stickstoff gemessen. Nach Durchfluß der Salzlösungen sind sie nicht wesentlich von der Oberfläche im Normalzustand vor Durchströmung unterschieden. Dagegen sind sie nach Durchfluß von den Laugen deutlich niedriger und nach Durchfluß von Säuren deutlich höher als im Ausgangszustand. Die vorzugsweise Extraktion von SiO_2 , d.h. die Auflösung von Tetraederschichten durch Laugen, zerstört offenbar Oberflächen, die Extraktion von Al - als Folge der Auflösung von Oktaederschichten - dagegen vergrößert die Oberfläche.

Die gemessenen BET-Oberflächen sind in Tab. 6 angeführt

Permeat	k _f 10 ⁻¹¹ m/s	BET-Oberfl. m ² /g	Konz.i.ausfl.Permeat	
			10 ² mg/l Si ⁴⁺	Al ³⁺
H ₂ O	1,8	36,6		
1n NaCl	2,5	38,0		
1n KCl	3,0	38,7		
1n NH ₄ Cl	2,0	39,0		
0,5 Al(NO ₃) ₃	1,5	44,8		
0,5n CuSO ₄	0,8	38,1		
0,01 m Na ₄ P ₂ O ₇	0,5	37,2		
1n NaOH	1,0	18,9	8,0	4,0
1n KOH	1,8	21,9	8,0	4,0
1n H ₂ SO ₄	2,0	64,6	1,0	10,0
1n HCl	1,5	57,5	1,5	40,0

Tab. 6: k_f-Werte, BET-Oberflächen und Ausflußpermeat-Konzentrationen für die untersuchten Elektrolyte

Wenn diese Deutung zutrifft, ergibt sich daraus, daß für die Tieftemperaturadsorption von Stickstoff die Sauerstoffebenen der Tetraederschichten ausschlaggebend sind. Werden diese zerstört, so verliert der Ton an BET-Oberfläche. Werden dagegen die Oktaederschichten an- oder aufgelöst, so nimmt das Verhältnis von Tetraederschichten zu Oktaederschichten zu und damit auch die Spez. Oberfläche, d.h. die Oberfläche bezogen auf die Gewichtseinheit Ton.

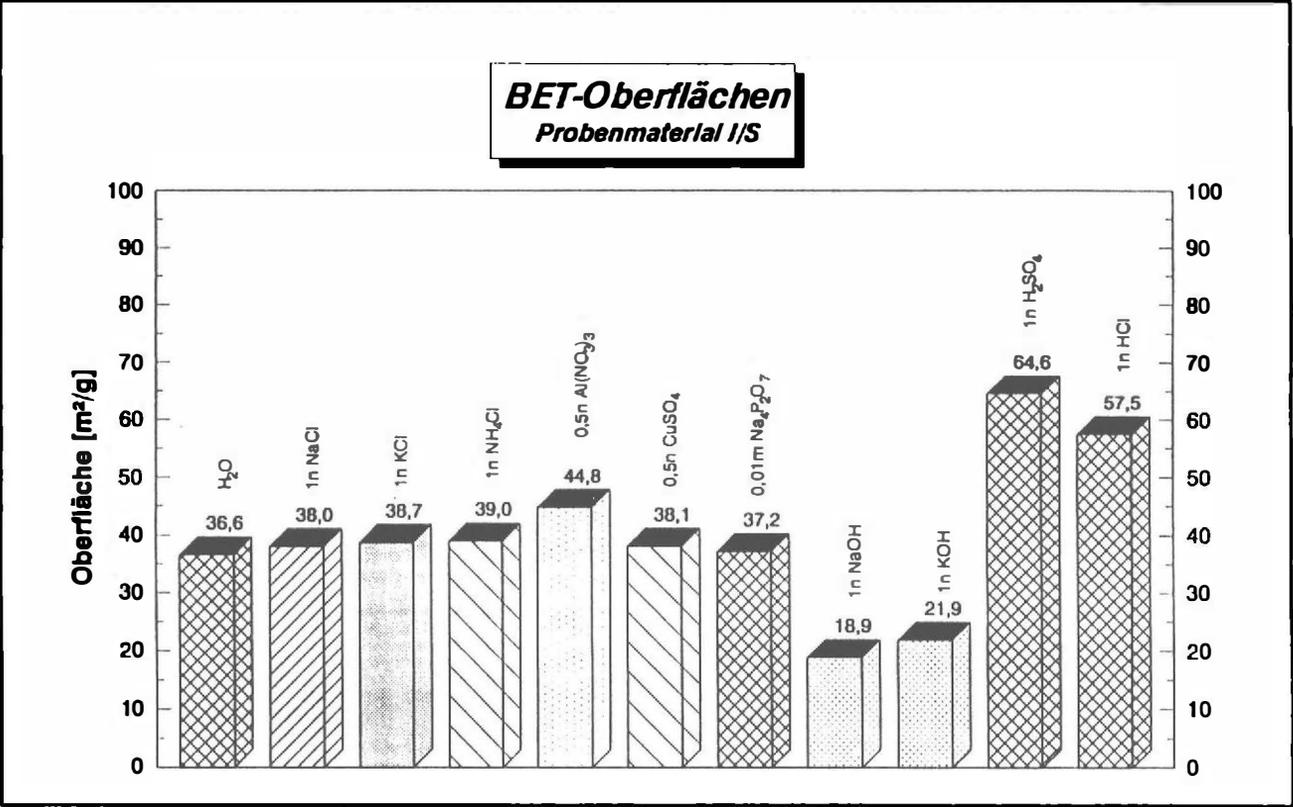


Abb. 12: BET-Oberflächen

Schl u ß f o l g e r u n g e n

Als wichtigste Aussage der vorstehend berichteten Permeationsversuche bleibt festzuhalten, daß die Durchlässigkeit nach Durchströmung des untersuchten Lößlehm Bodens von verdünnten Lösungen starker Elektrolyte (Salzen, Laugen und Säuren) trotz deutlicher Auflösung und Ausschwemmung der Tonminerale des Bodens nicht wesentlich verändert wird.

Als Grund hierfür wird vermutet, daß die Kieselsäure möglicherweise zu einem Gel gelöst wird. Da dessen Viskosität weit höher als die von Wasser ist, werden aus der gemessenen Strömungsgeschwindigkeit, bezogen auf Wasser, zu geringe k_f -Werte errechnet.

Eine andere Möglichkeit für die Konstanz der Permeabilität trotz Auflösung ist, daß der durch Auflösung freiwerdende Porenraum durch Kompaktion unmittelbar nach der Lösung wieder geschlossen wird. Die Probe kann um das durch Auflösung freigewordene Volumen durch den zur Erzeugung einer Fließbewegung aufgewendeten Druck von 1 bar verdichtet werden. Präzise Messungen der Probenmenge zu Beginn und nach Ende des Versuches könnten hierüber Aufschluß geben, dürften aber präparationstechnisch schwierig durchzuführen sein, da es sich um geringe Differenzen großer Mengen handelt.

Für die Verwendung von Ton als mineralische Basisbarriere in Depo-nien ergibt sich aus den Versuchen, daß die Durchlässigkeit auch smektithaltiger Dichtungsschichten nicht nennenswert durch Elektrolytlösungen vergrößert wird.

Literatur:

Krauskopf, K.B. (1956), Dissolution and Precipitation of Silica at Low Temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta* 10, pp.1-27.

Madsen, F.T. and Mitchell, J.K. (1989), Chemical Effects on Clay Hydraulic Conductivity and their Determination, *Mitteilungen des Institutes für Grundbau und Bodenmechanik*, Hrsg. Lang, H.J., *Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*, Nr.135.

Nutting, P.G. (1943), The Action of Some Aqueous Solutions on Clays of the Montmorillonite Group, *U.S. Geol. Surv., Profess. Paper 197F*, pp.219-235.

Van Olphen, H. (1963), An Introduction to Clay Colloid Chemistry, *Interscience Publishers*.

Osthaus, B. (1956), Kinetic Studies on Montmorillonites and Nontronite by the Acid Dissolution Technique, *Natl. Acad. Sci., Publ.* 456, pp.301-321.