

# **Angewandte Tonmineralogie im Tunnelbau – Möglichkeiten und Grenzen quantitativer Phasenanalyse**

**Reiner DOHRMANN, Kristian UFER und F. Michael MEYER**

## **1 Einleitung und Problemstellung**

Im Tunnelbau und bei unterirdischen Bauverfahren werden vielfach Bentonite eingesetzt. Ende des 19. Jahrhunderts gab es für Bentonite erste bedeutende Anwendungen im Baubereich bei vertikalen Bohrungen (Krampitz und Weinmann, 1999). Bereits zu dieser Zeit wurde das besondere Fließverhalten des Bentonits ausgenutzt, um Bohrklein nach Übertage zu fördern und um die Bohrlochwandung zu stabilisieren. Eine weite Verbreitung fand diese Anwendung durch den Ölbohrindustri boom in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts und durch die Ausführung von Schlitzwänden mit Bentonitsuspensionen (Veder, 1975) in den 50er Jahren.

Aus Japan stammt die Entwicklung einer Schildvortriebsmaschine mit flüssigkeitsgestützter Ortsbrust im Jahre 1967. Anfang der 70er Jahre wurde der Hydroschildvortrieb im Tunnelbau mit Bentonitsuspensionen Stand der Technik. Bei dieser Vortriebsweise wird das hereingewonnene Erdreich mittels einer Bentonitrübe nach Übertage gefördert. Neben dem Austragen des Bohrkleins sorgt die Trübe dafür, daß die Ortsbrust gestützt, der Zufluß von Grundwasser minimiert und die Reibung des Schildes und der Bohrwerkzeuge der Tunnelbohrmaschine (TBM) verringert wird. Die Regeneration der Bentonitrübe erfolgt mit einer speziellen Aufbereitungsanlage. Dabei wird das Erdreich abgetrennt und die gereinigte Bentonitsuspension vorzugsweise wieder in den Kreislauf gegeben. Eine Bentonitseparieranlage besteht aus Stangensizern zur Grobkornabtrennung, Hydrozyklonen mit unterschiedlichen Trennschnitten sowie Siebmaschinen zur Entwässerung.

Im Rahmen eines Gemeinschaftsprojektes des Lehr- und Forschungsgebietes Aufbereitung mineralischer Rohstoffe (AMR) und des Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre (IML) der RWTH Aachen in Zusammenarbeit mit der Schauenburg Maschinen- und Anlagenbau GmbH sowie der IBECO Bentonit-Technologie GmbH wurden Untersuchungen zur Optimierung einer solchen Anlage durchgeführt (Müller et al., 1999; Ufer, 1999). Zum einen wurden die Einflüsse verschiedener Anmachwässer auf die Qualität der Bentonitrübe und die Auswirkungen auf das Trennverhalten im Hydrozyklon untersucht. Weiterhin wurden Optimierungen der Kombination der Aggregate Hydrozyklon und Entwässerungssieb angestrebt. Ziel war es, eine geeignete analytische Methode zu entwickeln, mit der aufgrund vertragsrechtlicher Bedingungen seitens der industriellen Kooperationspartner Bentonitkonzentrationen von < 1 Gew.% (gemessen als Smektitgehalt) in dem abgetrennten Bohrklein bestimmt werden können. Die Einhaltung dieses Qualitätskriteriums ist unvermeidlich, um von Bentonitresten gereinigte Sandprodukte als Baumaterial einsetzen zu können. Aus den oben genannten Auflagen geht hervor, daß bei Verfehlung dieses Kennwertes das Material kostenintensiv deponiert werden muß.

Seit langer Zeit ist bekannt, daß der sichere Nachweis derartig geringer Konzentrationen an quellfähigen Tonmineralen ein sehr anspruchsvolles, wenn nicht unerreichbares Ziel darstellt (Ottner et al., 1996). Dies ist sicher eine wichtige und ernst zu nehmende Einschränkung bei der Betrachtung von Allgemeinfällen, das heißt bei der Analyse von typischen tonigen Sedimenten oder gar von Böden. Interessanter und daher im Bereich des realisierbaren ist jedoch die Analyse von nur einer Mineralart in einem isolierten technischen Prozeß (hier Technikumssimulation). Auf diese Randbedingungen wurde hier ein besonderer Schwerpunkt gelegt. Diese Studie soll daher aufzeigen, dass unter ganz definierten Bedingungen zum Beispiel bei einer Prozeßkontrolle die Ergebnisse zur quantitativen Tonmineralanalyse oder einer aus Eigenschafts-Messungen (z. B. Kationenaustauschkapazität) kalkulierbaren Kenngröße durchaus reproduzierbar und auch richtig sein können. Es soll ebenfalls gezeigt werden, dass solche Untersuchungen trotz aller berechtigter Einwände auch erfolgreich in der Praxis eingesetzt werden können. Es darf jedoch nicht daraus abgeleitet werden, dass prinzipiell jeder Ton oder Boden uneingeschränkt quantifizierbar sei.

## 2 Technikumssimulation einer Bohrgutaufbereitung

Im Rahmen des Projektes wurde die Technikumssimulation einer Bohrgutaufbereitung durchgeführt (Abb. 1). Dabei wurden mehrere Diplom- und Studienarbeiten (Ufer, 1999; Hütter, 1999, Steck et al., 1999) in enger Kooperation und an mehreren Standorten mit teilweise gemeinsamer analytischer Bearbeitung fertiggestellt. Ziel der dabei gewonnenen Erkenntnisse sollte die Optimierung der Hydrozyklon-Steuerung sein. Das Qualitätskriterium ist neben der Recyclingfähigkeit des Bentonits die Verwendbarkeit des Grobgutes (Sandprodukt aus dem Unterlauf des Hydrozyklons) als Baumaterial.

Zur Herstellung von mit Bohrklein belasteten Bentonitrüben wurden Suspensionen aus handelsüblichen Industrieprodukten hergestellt. Hierbei handelt es sich um Bentonite und repräsentativ für die Sandfraktion um einen Sand der Quarzwerke Frechen (Millisil, Korngröße (100-300  $\mu\text{m}$ )). Das Material wurde eingehend mineralogisch und kolloidchemisch charakterisiert. Von fundamentaler Bedeutung für die rheologische Stabilität der Trübe sind Art und Menge an Fremdionen. Zum Studium dieser Parameter wurden folgende Anmachwässer verwendet:

- Leitungswasser der Stadt Aachen,
- Aachener Leitungswasser, mit Salz künstlich zu Brackwasser vermischt,
- Aachener Leitungswasser, mit Huminstoffen befrachtet.

Bentonitsuspensionen weisen im täglichen Baustelleneinsatz eine gewisse Bandbreite im Bentonitanteil auf. Dieser Bereich wurde durch rheologische Voruntersuchungen und auf der Basis bekannter Praxiswerte erfaßt und eingegrenzt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Menge von 30, 40 und 50  $\text{g l}^{-1}$  Bentonit bei einer Sandmenge von etwa 250  $\text{g l}^{-1}$  für die Simulationen geeignet sind. Bei der Suspensionsherstellung wurde stets auf die Einstellung einer exakten Feststoffdichte von 1,16  $\text{g cm}^{-3}$  geachtet. Aufgrund unzureichender rheologischer Kennwerte wurde auf eine Mischung von 50  $\text{g l}^{-1}$  Bentonit mit Huminstoff-belastetem Wasser verzichtet. Insgesamt acht verschiedene Mischungen pro eingesetztem Bentonit (Handelsbezeichnung B 1 und HTX, IBECO) wurden

verwendet, also 16 Ansätze. Zur Trennung wurde der Hydrozyklon PC 75 der Firma Schauenburg benutzt (Müller et al., 1999).

Die aufbereitungstechnischen Untersuchungen wurden sowohl am AMR, als auch in Mannheim im Geotechnischen Labor der Firma IBECO durchgeführt. Parallel dazu wurde am IML die Analytik der quantitativen Smektitbestimmung so optimiert, dass Gehalte von < 1 Gew. % Bentonit in diesen künstlichen Mineralgemischen reproduzierbar und richtig nachgewiesen werden können. Dazu wurden 8 vollkommen verschiedene Verfahren systematisch auf ihre Eignung geprüft (Abb. 1).

#### Suspensions-Komponenten

- Bentonite
- HTX
- B1
- Quarzsand
- Millisil (100-300 $\mu$ m)
- Anmachwasser aus Leitungswasser
- rein
- salzhaltig
- huminstoffhaltig

#### Feststoff-Analytik

- KAK-basierend
- Methyleneblau
- Cu(II)Triethylentetramin
- Interkalation von
- n-Alkylammonium
- Polyvinylpyrrolidon (PVP)
- Oxidation
- Benzidin
- XRD
- Interner Standard
- Rietveld-basierende Berechnung (Siroquant)
- Korngrößenanalytik
- Siebung

#### Technikums-simulation

- Rheologietests
- Kugelharfe
- Marsh-Trichter
- Einstellung der Bentonitrüben
- Hydrozyklonversuche
- Nachschtung Entwässerungsschwingsieb
- Analytik, Optimierung und Bewertung

### Hydrozyklonstand

Legende Hydrozyklonstandskizze

- (1) Pumpensumpf 120 l
- (2) Panzerpumpe
- (3) Bypass
- (4) 2 m hohe Steigleitung
- (5) Hydrozyklon
- (6) Oberlauf
- (7) Unterlauf
- (8) Rundkanister
- (9) Manometer

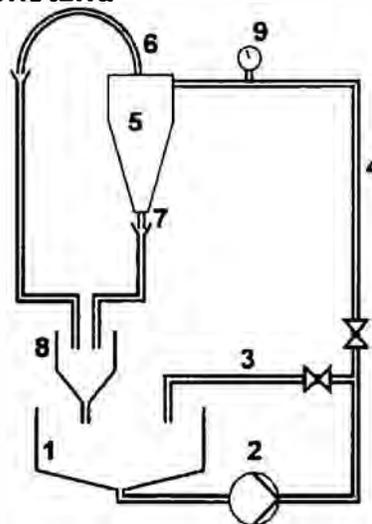


Abb. 1: Überblick über die Eingangsgrößen der beteiligten Komponenten, der eingesetzten Methodik, der im Technikum simulierten Verfahrensschritte und schematische Skizze des Technikumsstandes der Hydrozyklonanlage (aus Müller et al. 1999).

## 2.1 Quantitative Analyse von Bentonit

### Grundlagen

Die quantitative Tonmineralanalyse ist eine der anspruchsvollsten Aufgaben in der Tonmineralogie. Bisher ist dieses Ziel selbst unter Einsatz aller handhabbaren Techniken noch unerreicht. Grund hierfür ist die sehr vielfältige Zusammensetzung und Variabilität der die Tonfraktion aufbauenden Minerale, amorphen und organischen Substanzen. Die Strukturen der am besten bekannten quellfähigen Tonminerale sind nach wie vor mit modernen Einkristallmethoden nicht meßbar und daher sind die Ergebnisse aller röntgenographischen Beugungs-Verfahren letztlich nur relativ grobe Näherungen.

Lagerstättentone, wie Bentonite oder Kaoline, sind in der Regel dadurch gekennzeichnet, dass nur eine Tonmineralart stark angereichert ist. Durch diese vereinfachende, annähernd monomineralische Situation ist eine Kontrolle der unterschiedlichen Horizonte bezüglich ihrer Phasenanteile möglich. Werden Bentonite untersucht, so ist eine Mengenangabe der Smektiten nach Messung einer bestimmten Eigenschaft möglich (Kahr, 1998). Es existiert daher ein indirekter Weg zur Lösung der Frage der quantitativen Analyse. So konnten Dohrmann und Kaufhold (1998) mit einer Schnellmethode dieses Problem für den Bentonitbergbau durch Einsatz der in-situ Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes lösen. Es muss jedoch gewährleistet sein, daß diese Eigenschaftskennwerte nicht durch systematische Fehler verfälscht werden. In dieser Studie wurde ein definiertes System verwendet (Technikumssimulation), bei dem die eingesetzten Rohstoffe und Flüssigkeiten bekannt sind. Die Ausgangsstoffe konnten vorher gründlich charakterisiert werden. Nur dadurch konnte die hier beschriebene Genauigkeit realisiert werden.

Bentonite werden seit langer Zeit mit Hilfe der Kationenaustauschkapazität (KAK) quantifiziert. Diese stellt eine der wichtigsten Eigenschaften von Smektiten dar, dem Hauptbestandteil von Bentoniten. Dabei handelt es sich um die Fähigkeit, Kationen in Zwischenschichten und an äußeren Oberflächen reversibel auszutauschen. Die übrigen Minerale in einem Bentonit und in den hier angefertigten Mischproben haben eine bekannte bzw. vernachlässigbar (z. B. Quarzsand) geringe KAK. Aus einer solchen Kenngröße einer gemessenen Probe (z. B. Unterlaufprobe, Technikumssimulation) im Vergleich zum reinen Bentonit kann der Bentonitgehalt berechnet werden.

## 2.2 Methodik

### 2.2.1 Nomenklatur

Zu Beginn der Methodendiskussion ist es notwendig, auf die im folgenden verwendeten differenzierten Angaben hinsichtlich der Analyseergebnisse einzugehen. Zur Quantifizierung der Bentonite wurden mehrere verschiedene Analysemethoden getestet. Bei den Vorversuchen zur Beurteilung der Methodeneignung, hierbei war auch die spätere Anwendbarkeit zur online-Qualitätssicherung im Baustellenbetrieb zu hinterfragen, konnten die Ergebnisse stets als gemessener Bentonitgehalt bezeichnet werden. Dies ist z. B. in künstlichen Mischungen mit Quarz ausführlich untersucht worden.

Im Zusammenhang mit Analysen der Proben aus den Hydrozyklonversuchen ist hier jedoch zu beachten, dass es mineralogisch falsch ist, von „Bentonitgehalten,“ zu sprechen:

Korrekte Ergebnisansprache (Nomenklatur) als

Bentonitgehalt: Bei Vorversuchen mit reinem Bentonit bzw. Mischungen aus Bentonit und Quarz für Tests der Methoden zur Quantifizierung,

Kenngroße wie z. B. Cu-Komplex-Wert: Bei Proben, die im Hydrozyklon einer Trennung unterlagen.

Der Grund hierfür ist, dass nicht der Bentonit als technisch modifiziertes Gesteinspulver direkt quantifiziert wird. Es werden entweder eine Materialeigenschaft der im Bentonit vorwiegend enthaltenen Smektite (= Tonmineralgruppe) oder die ursprünglich enthaltenen Minerale (XRD) direkt analysiert. Eine sehr gut geeignete Eigenschaft ist beispielsweise die oben erwähnte KAK. Ebenso könnte auch die spezifische Oberfläche verwendet werden, jedoch ist deren exakte Erfassung mit größerem analytischen Aufwand verbunden. Wird also an einer Probe aus den Technikums-Hydrozyklonversuchen die Kenngroße KAK gemessen, so eignet sich diese zur Quantifizierung des Smektitgehaltes. Ist wie im vorliegenden Fall der Smektitgehalt des eingesetzten Bentonites bekannt, so kann daraus ein berechneter, extrapolierter Bentonitgehalt angegeben werden. Die Bezeichnung „extrapoliert,“ muss hier gewählt werden, da das Material Bentonit im Hydrozyklon einer Klassierung und damit einer Veränderung der Zusammensetzung unterliegt. Die Feinstbestandteile gelangen in den Oberlauf und grobe Bestandteile wie Quarz in den Unterlauf.

Es ist hingegen durchaus möglich, einen definierten Kennwert anzugeben, der prinzipiell die Bedeutung eines Bentonitgehaltes hat. Im Falle der Messung der KAK mit Cu(II)-Triethyltetramin wurde dazu die Bezeichnung Cu-Komplexwert eingeführt. Für die Interkalation von Polyvinylpyrrolidon (PVP) würde demgemäß bezüglich der Ergebnisangabe der Begriff PVP-Wert verwendet. Diese Vorgehensweise entspricht dem in der Bentonitindustrie üblicherweise verwendeten Methylenblauwert (das Methylenblau-Adsorptionsvermögen). Der Grund für diese Umschreibung liegt darin, dass häufig der sogenannte „Montgehalt,“ (= Anteil an Montmorillonit, ein Mineral aus der Smektitreihe) mit deutlich über 100 % angegeben werden müsste. Dies ist eine unsinnige Mineralmengenangabe und hinter dieser Zahl verbirgt sich lediglich die Nichtbeachtung kristallchemischer Unterschiede verschiedener Bentonite. So müsste korrekterweise auch die Schichtladung gemessen und in die Kalkulation aufgenommen werden. Damit würde eine Korrektur möglich. Dies ist jedoch mit einem nicht vertretbaren Aufwand verbunden und zur reinen Prozesskontrolle auch gar nicht notwendig (Kahr und Madsen, 1994). Bezeichnet man derartige Kontrollgrößen hingegen als Methylenblauwert so wird verdeutlicht, dass sie eine vergleichende Größe darstellt. Analog dazu entspricht also der Cu-Komplexwert dem aus der KAK der Probe im Vergleich zum Ausgangsbentonit berechneten idealisierten Bentonitanteil.

Die zur Quantifizierung verwendeten Verfahren werden im folgenden vorgestellt.

## 2.2.2 Beschreibung der Quantifizierungsmethoden

### Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eines der wichtigsten Analyseverfahren in der Mineralogie. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, Informationen über Art und Mengenanteile verschiedener kristalliner Phasen in einem Gemisch zu erhalten.

Die Röntgendiffraktometrie basiert auf dem physikalischen Prinzip, dass Röntgenstrahlen an den Netzebenen der Kristallstrukturen gebeugt werden. Eine solche Beugung kann geometrisch als Reflexion des Röntgenstrahles an einer Netzebene aufgefasst werden. Diese Reflexionen treten nur unter bestimmten phasenabhängigen Einfallswinkeln des Röntgenstrahles relativ zu einem Präparat auf. Trägt man diesen Einfallswinkel gegen gemessene Intensitäten der Reflexionen auf, so erhält man ein sog. Röntgendiffraktogramm. Mit Hilfe dieses Diffraktogrammes können Einzelphasen auch in Gemischen wie Bentoniten identifiziert und teilweise auch quantifiziert werden.

Für die quantitativen Untersuchungen an den Proben aus den Hydrozyklonversuchen wurde hier die Methode des inneren Standards (Klug und Alexander, 1974) und die Rietveld-Verfeinerung (Rietveld, 1967) verwendet.

Die Methode des inneren Standards beruht auf der Tatsache, dass zwischen dem Flächenverhältnis der Reflexe zweier Phasen und ihrem Mengenverhältnis ein linearer Zusammenhang besteht. Mischt man einer Probe mit unbekannter Zusammensetzung einen Standard zu, so kann durch Flächenverhältnisbildung und Vergleich mit vorher erstellten Kalibrierungsmessungen ein Mineralgehalt ermittelt werden.

Als innerer Standard diente Fluorit, der den zu untersuchenden Proben in einem bestimmten Mengenverhältnis zugemischt wurde. Anschließend erfolgt nach gründlicher Homogenisierung eine XRD-Pulverpräparation und Messung mit einer Schrittweite von  $0,03^\circ$  pro Schritt bei einer Messzeit von 3 Sekunden im Winkelbereich von  $19-58^\circ 2\theta$  (Siemens D 500, Cu Ka  $\alpha$ -Strahlung). Nach der Ausmessung geeigneter Reflexe mittels Flächenintegrationsanalyse wurde der Anteil an Quarz bzw. Smektit (hier die Reflexe (001) und (060)) anhand einer zuvor aufgestellten Kalibrationsfunktion ermittelt. Dies ist ein Standardverfahren am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der RWTH Aachen (Dohrmann und Echle, 1997). Die erreichbare statistische Genauigkeit liegt für die Quarzbestimmung bei 1,2-1,6 Gew.% (ermittelt an 15 Doppelpräparationen; für Einfachpräparationen an weit über 100 verschiedenen tonigen Materialien ergibt sich ein Wert von 2,2 Gew.%).

Bei der Rietveld-Methode handelt es sich ursprünglich um ein Verfahren zur Verfeinerung kristallographischer Strukturdaten aus Pulvermessungen. Da mehrere Phasen simultan verfeinert werden können und nur bekannte Phasen in den hier zu untersuchenden Gemengen vorliegen, kann mit dieser Methode auch ein Mineralgehalt ermittelt werden.

Die Software Siroquant ist bislang das einzige auf einem Rietveldalgorithmus basierende Programm, mit dem quellfähige Tonminerale zumindest vom Ansatz her quantifiziert werden können. Anstelle eines für Smektite und deren extreme Fehlordnung nicht vorhandenen Strukturvorschlags, welcher bei Rietveldberechnungen mittels least square-Verfeinerung generell benötigt wird, setzten die Programmierer dieser Software

sogenannte observed hkl-Dateien ein. Es kann bei dieser Vereinfachung allerdings nicht mehr von echter Rietveld-Berechnung gesprochen werden.

### **Kationenaustauschkapazität (KAK)**

Eine der herausragenden Eigenschaften der Tonminerale ist deren Fähigkeit Kationen so zu adsorbieren, dass sie jederzeit von einem geeigneten, im Überschuss zugegebenen Kation wieder desorbiert werden können. Die Menge an Kationen, die in dieser reversiblen Form umgetauscht werden kann, wird als Kationenaustauschkapazität (KAK) bezeichnet. Kristallchemische Ursachen hierfür sind: a) der diadoche Ersatz von Zentralkationen in den Bausteinen der Tonminerale, was diesen Anteil als vom pH-Wert unabhängig kennzeichnet, und b) die Ladung an den Rändern der Tonminerale. Zusammen mit dieser variablen, vom pH-Wert abhängigen Ladung erhält man die gesamte KAK eines Tonminerals, die wiederum in gewissen Schwankungsbereichen charakteristisch ist.

Seit Beginn des 20. Jahrhunderts war mit der Messung der KAK viele Jahrzehnte lang eine sehr aufwendige, zeitraubende Analytik verbunden. Die Cu(II)-Triethylentetramin-Methode (Meier und Kahr, 1999) erlaubt hingegen eine sehr schnelle Bestimmung der KAK durch eine einfache photometrische Differenzkonzentrationsbestimmung. Dazu wird der zu untersuchende Bentonit mit einer intensiv-blauen Cu(II)-Triethylentetramin-Lösung versetzt. Die gesamten von den Smektiten adsorptiv gebundenen Kationen werden gegen diese Cu(II)-Komplexionen equivalent ausgetauscht und somit die Lösung partiell entfärbt. Diese Entfärbung steht in einem linearen Zusammenhang mit der Abnahme der Cu(II)-Komplexionenkonzentration und damit mit der KAK, und kann durch eine einfache photometrische Messung quantifiziert werden.

Das Verfahren ist auch zur Quantifizierung von Smektitgehalten geeignet, sofern gewisse Randbedingungen erfüllt sind. Da hier stets dieselben Bentonite eingesetzt werden (Technikumssimulation), sind Schwankungen der Schichtladung und variierende Mengen begleitender Tonminerale (Illite, Chlorite, Kaolinite, Wechsellagerungsminerale) auszuschließen. Diese würden die Zuverlässigkeit der Ergebnisse negativ beeinflussen.

Details zur Methylenblau-Methode sowohl hinsichtlich der Analysevorschriften (Kahr und Madsen, 1994) als auch eine zusammenfassende Diskussion über deren Schwächen (Dohrmann, 1997) können der Literatur entnommen werden.

### **Interkalation organischer Verbindungen**

Organische Substanzen können zwischen die Schichten von quellfähigen und auch teilweise von in wässrigen Lösungen nicht quellfähigen Tonmineralen (z. B. Dimethylsulfoxid in Kaolinit) eingelagert (interkaliert) werden. Dabei sind sowohl geladene als auch ungeladene Moleküle verwendbar. Levy und Francis (1975) diskutierten eine röntgendiffraktometrische Methode zur Quantifizierung von Montmorilloniten, wobei die Steigerung der Basisreflexe durch Adsorption von Polyvinylpyrrolidon (PVP) an inneren Oberflächen von Montmorilloniten ausgenutzt wird.

Bei PVP handelt es sich um ein nichtionisches synthetisches Polymer, das als weißer Feststoff mit hygroskopischen Eigenschaften vorliegt. Das Molekül setzt sich aus der

kettenförmigen Aneinanderreihung der in Abbildung 2 dargestellten Baueinheit zusammen.

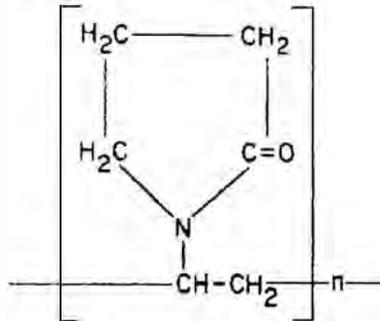


Abb. 2: Molekulare Struktur des PVP (nach Francis, 1973)

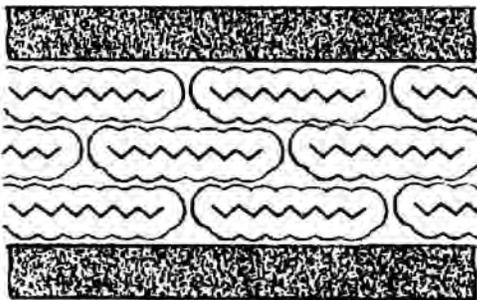


Abb. 3: Schematische Darstellung der drei PVP-Schichten in den Smektitzwischen-schichten, (aus Jasmund und Lagaly, 1993, verändert)

Das Molekulargewicht beträgt je nach Kettenlänge 10.000 bis 360.000 g/mol. PVP ist löslich in Wasser und mehreren organischen Lösungsmitteln. Genutzt wird es vor allem als Filmbildner oder Dispersant für Pigmente (Francis, 1973). Durch die Adsorption von PVP in den Zwischenschichten vergrößert sich der Basisabstand von Montmorillonit auf etwa 26 Å, während andere quellfähige Tonminerale sowie Vermikulit PVP nicht einlagern (Levy und Francis, 1975). Eine Einlagerung von PVP in kaolinitischen oder illitischen Tönen konnte mit konventionellen gravimetrischen Techniken nicht nachgewiesen werden (Francis, 1973).

Durch die Einlagerung wird die Intensität des Basisreflexes und damit die Nachweisempfindlichkeit des Smektites erhöht. Die Vergrößerung des Basisabstandes wird dadurch erklärt, daß sich drei PVP-Schichten mit einer geschätzten Dicke von 6 Å übereinander in die Smektit-Zwischenschichten einlagern (Francis, 1973; Abbildung 3).

Die Intensitätssteigerung kann durch einen Effekt erklärt werden, den Weiss et al. (1971) in Zusammenhang mit der Einlagerung von n-Alkylammoniumderivaten beschreiben. Danach kann die Intensitätserhöhung des (001)-Reflexes auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

Die Intensität eines Reflexes ist proportional zum Quadrat der Strukturamplitude ( $F(001)$ ), dem Lorentz- und Polarisationsfaktor (LP-Faktor) und dem Temperaturfaktor. Der LP-Faktor ist vom Beugungswinkel abhängig und nimmt zu, wenn dieser sich verringert. Wird nun der  $d$ -Wert des (001)-Reflexes durch Einlagerung einer organischen Substanz vergrößert, so verringert sich entsprechend dem Braggschen Gesetz der Beugungswinkel und der LP-Faktor steigt an und damit auch die Intensität des gesamten Reflexes.

Die zweite Ursache für die Intensitätssteigerung wird deutlich, wenn man die Strukturamplitude des (001)-Reflexes betrachtet:

$F(001) = \sum f_i \cos 2\pi z_i$  Die Summierung erfolgt über alle Atome  $i$  der Elementarzelle;

$f_i$  sind die Atomformfaktoren der jeweiligen Atomart  $i$  und  $z_i$  die Parameter in  $z$ -Richtung.

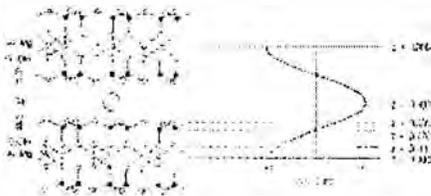


Abb. 4: Phasenbeziehungen der Atome eines Ca-Montmorillonits für die (001)-Interferenz (aus Weiss et al., 1971).

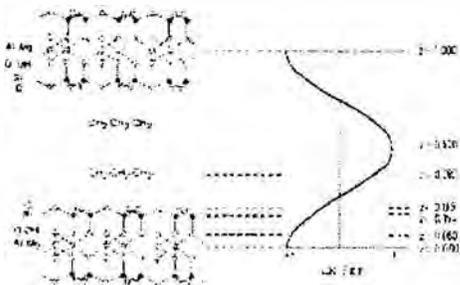


Abb. 5: Phasenbeziehungen der Atome eines Montmorillonits nach Einlagerung von  $n$ -Alkylammonium für die (001)-Interferenz (aus Weiss et al., 1971).

In Abbildung 4 sind zwei Schichten eines Ca-Montmorillonites entlang der  $z$ -Richtung skizziert. An der dargestellten  $\cos$ -Funktion lässt sich der Beitrag des  $\cos$ -Terms für jedes Atom erkennen. Die Atomformfaktoren von Mg, Al und O bzw. OH werden mit positiven Werten der  $\cos$ -Funktion, die Atomformfaktoren von Si, Ca und dem Ca zugewandten O dagegen mit negativen Werten der  $\cos$ -Funktion multipliziert: Wird nun allerdings Ca durch  $n$ -Alkylammonium ersetzt, so erhalten alle Atome außer die der Zwischenschicht positive Multiplikatoren aus der  $\cos$ -Funktion (Abb. 5).

Der zuvor negative Streubeitrag von fast der gesamten Tetraederschicht (das gilt für beide Tetraederschichten dieses 2 : 1-Tonminerals) bekommt nun ein positives Vorzeichen, d. h. die Intensität steigt stark an. Außerdem ist der Streubeitrag der Zwischenschicht (organisches Molekül) geringer als der der Ca-Ionen, weil die C- und H-Atome relativ kleine Atomformfaktoren haben. Das heißt, daß die Summation einen höheren Wert für F(001) liefert und damit die Intensität höher ist (Weiss et al., 1971).

Nach Levy und Francis (1975) ergeben sich als optimale Untersuchungsbedingungen folgende Parameter:

PVP : Ton-Verhältnis = 2 : 1

Reaktionszeit 24 Stunden

2 Waschvorgänge mit demineralisiertem Wasser

Wichtig ist, daß das PVP : Ton-Verhältnis 2 : 1 beträgt. Ist das Verhältnis kleiner als 2 : 1, reicht die PVP-Menge nicht aus, um alle Flächen zu bedecken. Wenn das Verhältnis allerdings größer als 2 : 1 ist, wird die äußere Oberfläche des Montmorillonits mit PVP belegt und damit die Reflexintensität reduziert (Levy und Francis, 1975).

Als weiteres Verfahren mit Einlagerung eines organischen Moleküls wurde das Tensid Tetradecylammoniumchlorid ausgewählt. Lagaly (1994) beschreibt dieses Verfahren sehr detailliert. Aus vorangegangenen Schichtladungsbestimmungen dieser Bentonite war bekannt, dass sich als Basisabstand der obere Grenzwert bei Erreichen der sogenannten bilayer-Anordnung dieser Tensidmoleküle von 17,6 Å einstellt. Die erwartete Intensitätssteigerung fußt auf der selben Argumentation wie die des PVP.

### Oxidation mit Benzidin

Mit Hilfe der Benzidin-Blau-Reaktion sollte versucht werden, Smektitgehalte quantitativ zu bestimmen. Wird Montmorillonit mit einer wäßrigen Benzidinlösung in Kontakt gebracht, so entsteht eine blaue Färbung, die beim Trocknen oder in saurer Lösung in Gelb übergeht (Solomon und Hawthorne, 1983). Diese Reaktion wurde zum qualitativen Nachweis von Smektiten genutzt. Es handelt sich hierbei um eine Oxidation des Benzidins zu dem farbigen Benzinblau-Radikal (Abb. 6).

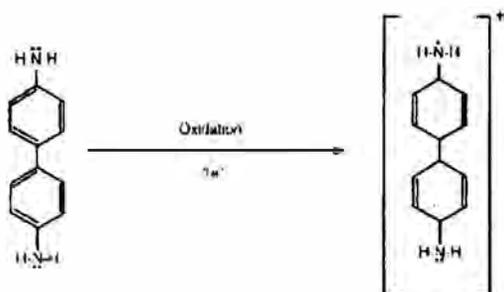


Abb. 6: Oxidation von Benzidin zu Benzidin-Blau (aus Lahav und Raziel, 1971).

Die Reduktion findet hierbei an Kationen des Smektiten statt. Nach McBride (1979) ist für die Benzidin-Blau-Reaktion nicht nur die Anwesenheit eines oxidierenden Partners nötig, sondern auch die einer Tonoberfläche, die das farbige Radikal adsorbiert und damit gegen weitere Oxidation schützt.

Eine sehr ausführliche Beschreibung diverser Nebenreaktionen und Einflüsse der Probenvorbereitung auf die ermittelten Ergebnisse gibt Ufer (1999).

### **Korngrößenanalytik**

Versuche zur Korngrößenanalytik wurden am AMR mit Hilfe konventioneller Siebtechniken durchgeführt (Hütter, 1999).

## **3 Ergebnisse**

### **3.1 Charakterisierung der Bentonite**

Die handelsüblichen sodaaktivierten Bentonite lagen pulverisiert mit einem für Baubentonite typischen Wassergehalt von etwa 9 Gew.% vor. Der Mineralbestand wird dominiert von Smektit, Muskovit, Illit, Chlorit (nur B 1), Quarz, Feldspat und Calcit. Akzessorisch treten beim HTX Kaolinit, Gips und Pyrit auf, beim B 1 Dolomit. Der Anteil an Smektit wurde aus der Kombination der Ergebnisse mehrerer Verfahren ermittelt. Dazu wurde neben den üblichen röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an verschiedenen Korngrößenfraktionen auch die Kationenaustauschkapazität, die chemische Zusammensetzung und die Schichtladung mit n-Alkylammoniumionen (Lagaly, 1994) der Kettenlängen 6-15 berücksichtigt. Aufgrund der unterschiedlichen Herkunft der Bentonite (HTX: Milos; B 1: Bayern) gab es beträchtliche Unterschiede hinsichtlich der Schichtladung: Bei dem Bentonit mit der Handelsbezeichnung HTX wurde diese mit 0,31 Ladungen pro Formeleinheit bestimmt, während der niedriger geladene B 1 nur 0,25 aufwies. Die KAK wies ebensolche Differenzen auf: (HTX: 91 meq/100 g; B 1: 66 meq/100 g). Auf der Grundlage dieser beiden Messwerte und der Annahme von etwa 20 % Kantenladung an den Rändern der Smektite (Vogt und Köster, 1978) konnte der Anteil dieser quellfähigen 2 : 1-Tonminerale berechnet werden. Da die neben den Smektiten vorhandenen Tonminerale sowohl eine sehr viel geringere KAK aufweisen, als auch nur in geringen Anteilen vorhanden waren, wurde der Smektitgehalt vereinfacht aus der gesamten gemessenen KAK berechnet. Der dadurch verursachte Fehler ist sicher in einer ähnlichen Größenordnung wie die vereinfachte Annahme von etwa 20 % Kantenladung. Interessant ist, dass trotz der großen Unterschiede hinsichtlich der KAK von ca. 50 % ein nur geringfügig höherer Smektitgehalt von 87 Gew.% für den Bentonit HTX im Vergleich zum B 1 mit 79 Gew.% kalkuliert wird. Diese beiden Werte sind nicht als Absolutgehalte, sondern als nach dem Stand der Forschung berechnete Anhaltswerte aufzufassen. Realistischer sollte ein Bereich angegeben werden, jedoch wären hiermit nur eingeschränkt die nachfolgenden Berechnungen der Proben aus den Technikumsversuchen durchführbar gewesen.

### 3.2 Vorversuche

Die Vorversuche zur Quantifizierung reiner Bentonite bzw. von Mischungen dieser mit Quarz waren nur teilweise befriedigend. Bei der Bewertung der Anwendbarkeit aller Verfahren zur Optimierung der Kombination der Aggregate Hydrozyklon und Entwässerungsschwingsieb für die Bentonitaufbereitung wurde festgestellt, dass einige entweder zu aufwendig sind oder dass die Ergebnisse nicht mit der erforderlichen Genauigkeit ermittelt werden können. Hierzu zählen die mit den beiden röntgendiffraktometrischen Methoden ermittelten Ergebnisse und auch die Einlagerung von Tetradecylammoniumionen und Polyvinylpyrrolidon, die Adsorption von Methyleneblau und die Oxidation mit Benzidin. Das Benzidin-Verfahren beispielsweise eignete sich trotz intensiv durchgeführter Kalibrierungsexperimente und Verfeinerungen hinsichtlich der Handhabung nicht, weil zu viele Nebenreaktionen und auch kolloidale Restbestandteile von Tonmineralen selbst nach starker Zentrifugierung sehr starke Störungen verursachten.

Es muß beachtet werden, dass die Röntgendiffraktometrie trotz der Nachteile hinsichtlich der Quantifizierung relevante qualitative Informationen ermöglicht. Die Differenzierung der Materialien im Aufbereitungsgang kann hiermit nachvollzogen werden und damit werden mögliche Fehlerquellen für weitere Analysen frühzeitig erkennbar.

### 3.3 Interkalation von PVP

Am Beispiel des PVP soll gezeigt werden, an welchen methodischen Problemen der Einsatz dieses Verfahrens scheiterte.

Die beiden Bentonitproben B1 und HTX wurden entsprechend den im Methodikteil beschriebenen Bedingungen mit Polyvinylpyrrolidon behandelt und röntgenographisch untersucht. Die Präparation der mit PVP belegten Proben auf Glas- und auf Keramikträgern erwies sich als ungeeignet, da sich beim Trocknen Risse bildeten und das Material abblätterte, sodaß eine röntgendiffraktometrische Untersuchung unmöglich war. Die Herstellung von Pulverpräparaten von mit PVP belegten Proben hingegen führte zu auswertbaren Messergebnissen.

In Abbildung 7 sind die beiden Diffraktogramme dieser Messungen dargestellt (schwarz: HTX mit PVP belegt; rot: B1 mit PVP belegt). Zur besseren Bewertung der Intensitätsveränderung des Basisreflexes durch die PVP-Behandlung sind ebenfalls die Diffraktogramme zweier Pulveraufnahmen der unbehandelten Bentonite dargestellt.

Der Vergleich der Diffraktogramme der mit PVP behandelten Bentonite und der unbehandelten Rohbentonite zeigt, dass durch eine Belegung mit PVP die Intensität des Basisreflexes nicht erhöht wird und somit auch die Nachweisempfindlichkeit nicht gesteigert wird. Die in Abbildung 7 nicht dargestellte hk-Bande bei ca. 4,48 Å ist zu Lasten der Basisreflexintensität stark erhöht. Die Halbwertsbreite des Basisreflexes ist ebenfalls stark erhöht. Dies läßt den Schluß zu, dass PVP zwar sicherlich theoretisch die Reflexintensität des Basisreflexes erhöht, aber gleichzeitig verhindert PVP auch die Ausbildung einer starken Vorzugsorientierung. Dieser zweite Effekt übertrifft den ersten bei weitem und bewirkt, dass die gewünschte Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit nicht erreicht wird. Die Ergebnisse zeigen, dass eine sichere

Quantifizierung sehr geringer Bentonitgehalte (bzw. PVP-Werte) mit diesem Verfahren nicht erfolgreich durchgeführt werden kann.

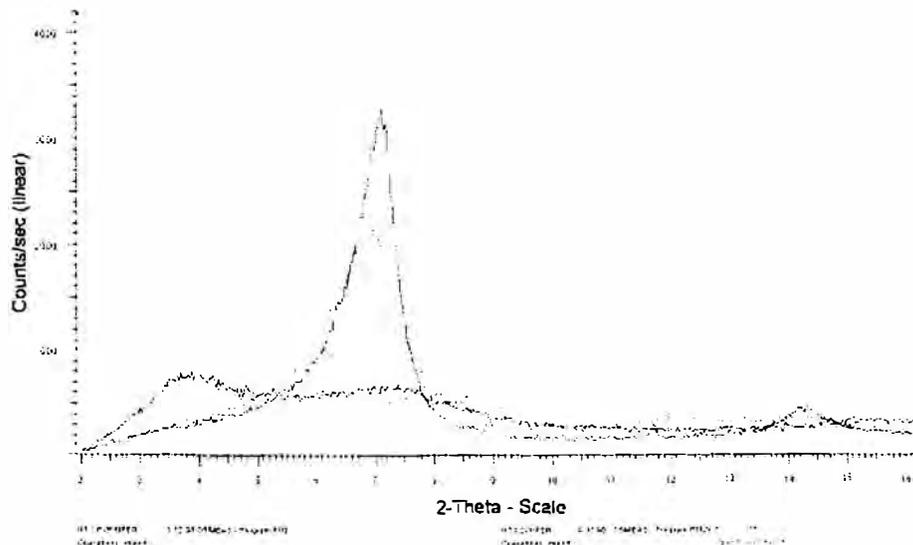


Abb. 7: Diffraktogramme (Siemens D 500, Cu-Strahlung) der mit PVP behandelten Pulverpräparate im Vergleich zu unbehandelten Präparaten (schwarz: HTX mit PVP behandelt, rot: B1 mit PVP behandelt, blau: HTX unbehandelt, grün: B1 unbehandelt).

### 3.4 KAK mit Cu(II)Triethyltetramin

Die Methode zur Bestimmung der KAK mit Cu(II)Triethyltetramin (hier vereinfacht als Cu-Komplex-Methode bezeichnet) erwies sich als sehr gut geeignet für die Zielsetzung des Projektes. Zu Beginn wurde für jeden Bentonit eine Kalibrierungsfunktion ermittelt. Dies erfolgte durch Variation der Feststoffmenge bei gleichzeitiger Fixierung aller weiteren Versuchsparameter. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens konnte dabei als sehr gut erkannt werden. Der statistische Fehler, die Standardabweichung des Analyseverfahrens (Köster, 1979), beträgt bei sehr geringen Bentonitanteilen von unter 2 Gew.% = 0,2 Gew.%. Neben diesem wichtigen Beweis der Zuverlässigkeit hinsichtlich der zufälligen Fehler musste zusätzlich die absolute Genauigkeit verifiziert werden.

Der Nachweis der Absolutgenauigkeit kann erbracht werden, wenn eine hohe Anzahl von Proben mit bekannten (eingewogenen) Bentonitgehalten mit dem verwendeten Verfahren quantifiziert wird (gemessene Bentonitgehalte) und die Ergebnisse anschließend gegeneinander aufgetragen werden. Diese Vorgehensweise ist in Abb. 8 zu erkennen.

Über einen weiten Konzentrationsbereich von < 1 bis etwa 32 Gew.% existiert ein streng linearer Zusammenhang zwischen dem theoretisch erwarteten und dem experimentell ermittelten Bentonitgehalt (ausgedrückt als gemessener Cu-Komplexwert).

In Anlehnung an Kapitel 2.2.1 ist es bei diesen Vorversuchen noch korrekt, die Messergebnisse als Bentonitgehalt anzugeben, da noch keine Klassierung mit dem

Hydrozyklon erfolgt war. Demgemäß ist nach derartigen Versuchen nur die Bezeichnung Cu-Komplexwert anstelle von Bentonitgehalt gültig. Die ermittelten Ergebnisse der Kalibrierung zeigen eindeutig, dass das Verfahren sehr gut reproduzierbar und richtig arbeitet.

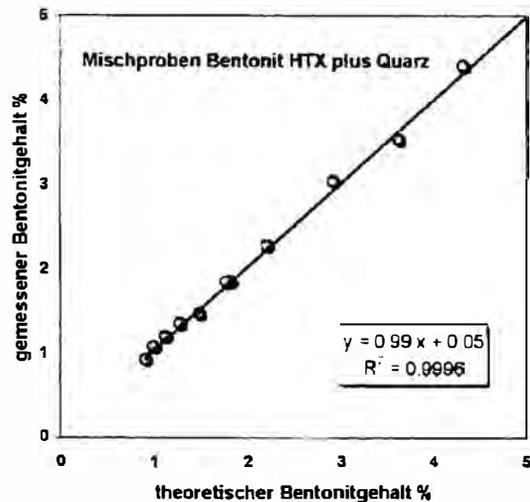


Abb. 8: Überprüfung der Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Bentonit-Quantifizierungsmethode am Beispiel des Bentonits HTX, Erläuterungen siehe Begleittext.

### 3.5 Hydrozyklonsteuerung

Auf der Basis der am IML entwickelten Analytik konnten die am AMR gefahrenen Hydrozyklonversuche nun einer Bewertung und Optimierung unterzogen werden. Insgesamt wurden 3 Anmachwässer mit je 2 Bentonitsorten und je 3 Bentonit-Feststoffkonzentrationen als eigenständige Technikumsversuche durchgeführt. Diese zeitraubenden Experimente wurden während des Laufes einer genau abgestimmten Beprobung unterzogen, mit dem Ziel, Artefakte durch unzureichende Homogenisierung auszuschließen. Das einheitliche Ergebnis aller Versuche war überraschend. Es zeigte sich, dass mit dem eingesetzten Hydrozyklon unabhängig von Bentonitart, Bentonitkonzentration und Anmachwasserart stets ein Cu-Komplexwert („Bentonitgehalt“) der Unterlaufproben (Sandprodukt) von etwa 1-2 Gew.% erreicht werden konnte. Damit war jedoch die geforderte Norm, ein sicheres Unterschreiten der 1 Gew.-%-Marke knapp verfehlt worden. Diese Einschätzung konnte allerdings nur durch die zuvor exakt ausgearbeitete Analytik getroffen werden. Die quantitative Bestimmung des Bentonitgehaltes erweist sich somit als ein sehr gut brauchbares Werkzeug zur Steuerung eines Hydrozyklons.

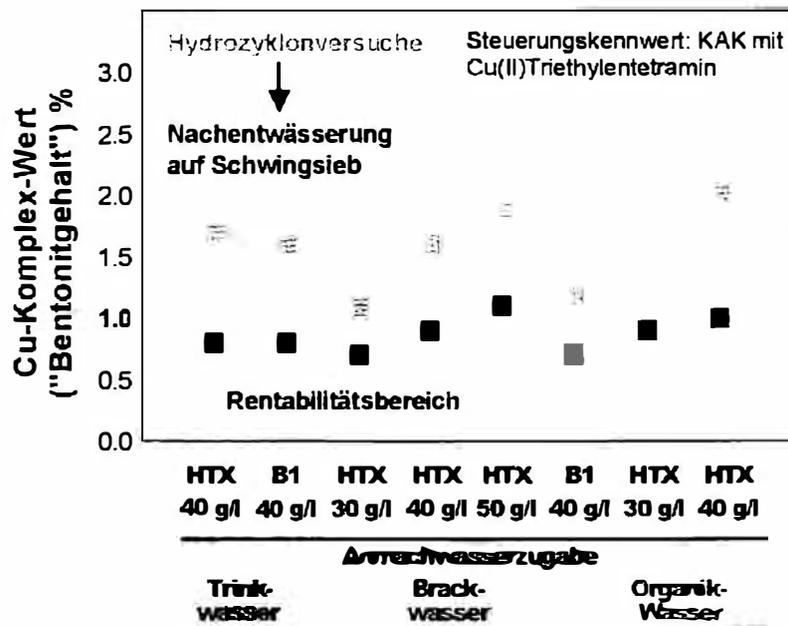


Abb. 9: Gegenüberstellung der Ergebnisse einiger Technikumsversuche und nochmalige Reduzierung des Bentonitgehaltes (gemessen als Cu-Komplexwert) durch Schwingsieb-Entwässerung.

Aus den ermittelten Ergebnissen wurde eine Nachbehandlung des Unterlaufproduktes mit einem Zusatzaggregat notwendig. Dies stellt jedoch keinen Mehrkostenaufwand für eine Baustellenanlage dar, da routinemäßig das Unterlaufprodukt über eine Schwingentwässerereinheit gegeben wird, bevor es die Anlage endgültig verlässt. Diese Technik wurde nun an einigen Unterlaufprodukten angewendet.

Die Unterlaufprodukte wurden ohne zusätzliche Bewässerung über einen Schwingentwässerer gegeben. Hierbei kam es im wesentlichen zu einem Abtropfen der Restfeuchte und damit auch des in der Flüssigkeit angereicherten Bentonits. Somit wurde eine Verringerung des Anteils an quellfähigen Tonmineralen erreicht. Es kam in den meisten Fällen zu einer Reduzierung auf weniger als 1 Gew.% (Abb. 9). Mit einer weiteren Besprühung mit Wasser ließe sich der Abtrennungsprozeß sicher noch deutlich steigern.

#### 4 Diskussion und Zusammenfassung

Diese Studie wurde mit dem Ziel durchgeführt, eine reale Baustellensituation zu simulieren und erste Erfahrungen für die Optimierung einer Bohrgutaufbereitung zu sammeln. Untersuchungsgegenstand war es, den Trennschnitt eines Hydrozyklons zur Aufbereitung von Bentonitrüben über die Analyse des Gehaltes an quellfähigen Tonmineralen (Smektite) zu steuern und zu optimieren. Von den Kooperationspartnern dieser Studie hatte die Mineralogie (IML) die Aufgabe, eine empfindliche Tonmineralanalytik auszuarbeiten und zur Verfügung zu stellen, mit deren Hilfe die Aufbereitung Mineralischer Rohstoffe (AMR) den Hydrozyklonstand steuern und optimieren konnte.

Im Analytik-Bereich dieses Projektes kamen verschiedenste Verfahren mit unterschiedlichen Messprinzipien zum Einsatz. Dabei wurde festgestellt, dass lediglich eine der ausgiebig getesteten Methoden die gewünschten Eigenschaften ausweist. Die Cu-Komplex-Methode (KAK-Bestimmung mit Cu(II)Triethylentetramin) liefert unter den genannten Rahmenbedingungen richtige und reproduzierbare Ergebnisse selbst für geringe Bentonitgehalte von unter 1 Gew.%. Die Handhabung ist unkompliziert und die kostengünstigen und standardlosen Analysen sind schnell durchzuführen. Der Aufwand für den Betrieb eines Photometers ist gering und die Messungen sind prinzipiell auch direkt auf der Baustelle in einem Container durchführbar.

Der Betrieb einer Aufbereitung erfolgt sinnvollerweise nicht alleine mit Hydrozyklonen, sondern es ist Stand der Technik, auch das Aggregat Schwingentwässerer nachzuschalten. Für die hier verwendeten Komponenten (Bohrgut) konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, eine dem Bentonitgehalt entsprechende Steuerungsgröße (hier Cu-Komplexwert) von unter 1 Gew.% im Unterlaufprodukt zu erreichen.

Es muss jedoch betont werden, dass die hier vorgestellten Ergebnisse für Technikumsversuche unter den genannten Rahmenbedingungen gültig sind. Im realen Baustellenbetrieb werden sich neue Probleme ergeben, die die Zuverlässigkeit der quantitativen Analytik sicher erschweren werden. Für die Praxis muss beachtet werden, dass mit großer Wahrscheinlichkeit Sedimente mit mehr oder weniger tonigem Anteil durchfahren werden. Dies wird eine direkte Auswirkung auf die Bohrgutzusammensetzung haben, sowohl was die rheologischen Eigenschaften als auch die mineralogische Zusammensetzung betrifft. Werden auf diese Weise Tonminerale eingeführt, so werden diese mit ihrer eigenen KAK die Analytik bis zu einem gewissen Grad beeinflussen. Da Smektite als Hauptbestandteile der Bentonite von den häufigen Tonmineralen die höchsten KAK-Werte aufweisen (70-130 meq/100 g), würden allerdings selbst moderate Illit- bzw. Chlorit- (KAK=15-40 meq/100 g) und hohe Kaolinitanteile (KAK=1-10 meq/100 g) die gemessenen Cu-Komplexwerte nicht stark (zu höheren Werten) modifizieren. Im Zweifelsfall würde dies dazu führen, dass bei der technischen Klassifizierung des Unterlaufproduktes ein eigentlich noch als Baustoff brauchbares Material als Abfall deklariert würde. Dies bedeutet, dass durch die angesprochene Fehlerquelle kein Risiko in der Hinsicht entstehen würde, dass ein technisch fragwürdiges Produkt für einen nicht geeigneten Verwendungszweck freigegeben würde. Um derartige Prozesse qualitativ exakt verfolgen zu können, ist der Einsatz von röntgendiffraktometrischen Methoden notwendig. Hiermit können die verschiedenen (Ton-) Minerale identifiziert und ihre Mengenanteile halbquantitativ abgeschätzt werden. Das größte Potential bietet hier die Anwendung der Rietveld-Methode (Kleeberg, 1996) und das Softwarepaket BGMN/AutoQuan der Firma Seifert mit Fundamentalparameteransatz. Hier ist eine Quantifizierung auch mit Hilfe von Fehlordnungsmoellen für nicht quellfähige Tonminerale ermöglicht. Für quellfähige Tonminerale existieren derartige Modelle bislang noch nicht.

Zusammenfassend ist herauszustellen, dass es durch den Einsatz mineralogisch-kolloidchemischer Analyseverfahren möglich ist, charakteristische Kennwerte zu liefern, die zur sicheren Steuerung und Optimierung eines Hydrozyklons verwendet werden können. Ein Leistungsmerkmal dieser Kombination stellt die mit Erfolg betriebene Nachschaltung der Bohrgutaufbereitung mittels Einsatz eines Schwingsiebes dar.

## Literatur

- DOHRMANN, R. (1997). Kationenaustauschkapazität von Tonen. Bewertung bisheriger Analysenverfahren und Vorstellung einer neuen und exakten Silber-Thioharnstoff-Methode. Diss. RWTH Aachen, AGB-Verlag Nr. 26, 234 S.
- DOHRMANN, R., ECHLE, W. (1997). Statistische Untersuchungen zur quantitativen Quarzanalyse in tonigen Sedimenten.- In: Wagner, J.F. [Hrsg.], Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe (DTTG), Trier, 63-71
- DOHRMANN, R., KAUFHOLD, S., (1998). Qualitätskontrolle von Bentoniten: Möglichkeiten und Grenzen einer neuen Schnellmethode zur Einstufung von Rohstoffqualitäten mit geoelektrischen in situ-Widerstandsbestimmungen.- In: HENNING, K.-H., Kasbohm, J. [Hrsg.], Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe (DTTG), Greifswald, 137-146
- FRANCIS, C.W. (1973). Adsorption of polyvinylpyrrolidone on reference clay minerals. *Soil Science* 115, 40-54
- HÜTTER, J. (1999). Untersuchung zum Trennverhalten von Bentonit/Sand-Suspensionen im Hydrozyklon. Diplomarbeit, AMR, RWTH Aachen, 76 Seiten
- KAHR, G. (1998). Methoden zur Bestimmung des Smektitgehaltes von Bentoniten. In: HENNING, K.-H., KASBOHM, J. [Herausgeber], Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe (DTTG), Greifswald, 163-172
- KAHR, G., MADSEN, F.T. (1994). Bestimmung des Kationenaustauschvermögens und der Oberfläche von Bentoniten, Illit und Kaolinit durch Methylenblauadsorption. In: KOHLER, E.E. [Hrsg.], Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe (DTTG), Regensburg, 154-164
- KLEEBERG, R. (1996). Quantitative Röntgenphasenanalyse an schichtsilikathaltigen Gesteinen mit der Rietveld-Methode - Probleme, Erfolge und Grenzen. In: WOLF, D., STARKE, R., KLEEBERG, R. [Hrsg.], Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe (DTTG), Freiberg/Sachsen, 127-137
- KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. (1974). X-ray Diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous Materials. Wiley-Interscience, New York
- KÖSTER, H.M. (1979). Die chemische Silikatanalyse: Spektralphotometrische, komplexometrische und flammenspektrometrische Analysenmethoden. Springer Verlag, 196 S.
- KRAMPITZ, H., WEINMANN, A. (1999). Bentonit für Tunnelbau und unterirdische Bauverfahren. Ein Handbuch für die Baupraxis. Herausgeber IBECO Bentonit-Technologie GmbH, Mannheim
- LAGALY, G. (1994). Layer charge determination by alkylammonium ions. In CMS Workshop Lectures Volume 6, Layer charge characteristics of 2:1 silicatic clay minerals, A.R. MERMUT, ed., The Clay Minerals Society, Boulder, CO, 1-46
- LEVY, R., FRANCIS, C.W. (1975). Interlayer adsorption of polyvinylpyrrolidone on montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 50, 442-450.
- McBRIDE, M.B. (1979): Reactivity of adsorbed and structural iron in hectorite as indicated by oxidation of benzidine: *Clays Clay Min:* 27, 224-230

- 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 Clay Min.* 47, 386-388
- MÜLLER, W., DOHRMANN, R., MOCZURAD, J. (1999). Auswirkungen verschiedener Wasserqualitäten auf die Trennung von Bentonit-/Sandsuspensionen im Hydrozyklon.- *Freiberger Forschungshefte A 850* 1999, 285-295
- OTTNER, F., SCHWAIGHOFER, B., MÜLLER, H. W. (1996). Quantitative Tonmineralanalyse - Phantasie, Philosophie oder Realität? *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie. Teil I, Allgemeine, angewandte, regionale und historische Geologie, Sedimentologentreffen 09.-15.05.1996, Wien, 5/6*, 561-572
- RIETVELD, H.M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.* 22, 151-152
- SOLOMON, D.H., HAWTHORNE, D.G. (1983). *Chemistry of pigments and fillers.* Wiley, New York
- STECK, A., OERKERMANN, H., SCHIFFERS, A. (1999). Untersuchung zur Trennung von synthetischen Bentonit/Sandgemischen im Hydrozyklon und Entwässerungssieb. Gemeinsame Studienarbeit, AMR, RWTH Aachen
- UFER, K. (1999). Optimierung eines Hydrozyklons zur Bohrgut-Aufbereitung: Quantitative Smektitanalyse als Qualitäts- und Steuerungsmerkmal. Diplomarbeit am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der RWTH Aachen
- VEDER, C. (1975). Die Schlitzwandentwicklung, Gegenwart und Zukunft. *Österreichische Ingenieur Zeitschrift, Heft 8*, Wien
- WEISS, A., LAGALY, G., BENEKE, K. (1971). Steigerung der Nachweisempfindlichkeit von quellfähigen Dreischichttonmineralen in Gemengen. *Z. Pflanzenern. Bodenk.* 129, 193-202

Autoren:

Reiner DOHRMANN, Dr. Diplom-Mineraloge  
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)  
D - 30655 Hannover, Stilleweg 2  
r.dohrmann @ bgr.de

[früher: Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre, RWTH Aachen]

Kristian UFER, Diplom-Mineraloge  
Institut für Kristallographie, RWTH Aachen  
D - 52066 Aachen, Jägerstraße 17-19

F. Michael MEYER, Univ.Prof. Dr. Diplom-Mineraloge  
Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre, RWTH Aachen  
D - 52056 Aachen, Wüllnerstr. 2