

## Interpretation von Ionenaustauschvorgängen beim Einsatz von Salzen zur Verfolgung unterirdischer Wasserwege durch Sedimentuntersuchungen

H. P. LEDITZKY (Graz)

### 1. Einleitung

Im Rahmen des von der Abteilung für Hydrogeologie der Technischen Universität Graz abgehaltenen Post-Graduate-Training-Kurses 1977 wurde auch ein Tracerversuch im Lurbachsystem nördlich von Graz durchgeführt.<sup>1</sup> Hierbei wurden am 10. September 1977 zwischen 13.30 Uhr und 16.30 Uhr neben Lycopodiumsporen und Urain auch NaCl und KCl in die Lurbachschwinde eingespeist.

Bei der Kontrollstation Hammerbachquelle trat das Maximum des  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$  Outputs am 13. 9. um 16 Uhr auf. Zu diesem Zeitpunkt war die  $\text{K}^+$ -Konzentration gegenüber den Normalwerten nur unbedeutend erhöht. Sie erreichte erst am 19. 9. um 16 Uhr, also mit einer Verzögerung von sechs Tagen, ihren Höhepunkt.

Da für dieses Phänomen keine hydrologische Erklärung gefunden werden konnte, wurden Ionenaustauschvorgänge innerhalb der umspülten Höhlensedimente vermutet. Diese Annahme wurde noch durch die Tatsache verstärkt, daß zur Zeit des Versuches die Lurgrotte durch vorangegangene Unwetter, bei denen große Mengen von Feinsedimenten abgelagert wurden, völlig vermurt war.

### 2. Allgemeines zum Kationenaustausch

Verantwortlich für einen Kationenaustausch von Sedimenten können die in ihnen vorhandenen organischen Substanzen und mineralischen Komponenten sein. Von den letzteren sind wiederum die Tonminerale, die vorwiegend in den Feinstfraktionen der meisten Lockersedimente auftreten, von überragender Bedeutung.

Nach R. E. GRIM (1968, aus G. MATTHESS, 1973) können Kationen von Tonmineralen auf folgende Weise adsorbiert werden:

- a) An Fehlstellen entlang den Rändern der Alumosilikatstrukturen, vorzugsweise auf Bruchflächen. Diese Bindungsform findet sich vor allem bei Kaolinit und Halloysitmineralen und bei gut kristallisierten Chloriten. Sie macht bei Montmorillonit und Vermiculit etwa 20% der Kationenaustauschkapazität aus.
- b) Zum Ausgleich von Ladungsungleichgewichten, die bei der Substitution des 4wertigen Siliziums durch 3wertiges Aluminium in der Tetraederschicht des Gitters einiger Tonminerale und des 3wertigen Aluminiums durch Ionen geringerer Wertigkeit, besonders durch Magnesium in der Oktaederschicht, entstehen. Die austauschbaren Kationen finden sich in diesem Fall meist auf den basalen Spaltflächen der schichtigen Tonminerale. Diese Bindungsart bewirkt ungefähr 80% der Austauschkapazität der Montmorillonite und Vermiculite und kann in schlecht kristallisierten Illiten und Chloriten von gewisser Bedeutung sein.

<sup>1</sup> Eine Beschreibung der hydrogeologischen Verhältnisse findet sich in H. BATSCHKE et al. (1967).

- c) Durch Ersetzen des Wasserstoffes von Hydroxylgruppen, die sich entlang von Bruchkanten bei allen Tonmineralen finden. Besonders wichtig ist dieser Vorgang bei Kaolinit und Halloysit wegen der Anwesenheit einer Hydroxylschicht auf einer Seite der basalen Spaltebene.

Unter den Tonmineralen läßt sich nach ihrer Ionenaustauschkapazität, darunter versteht man den Betrag an austauschbaren Ionen in mval/100 g fester Substanz bei einem pH-Wert von 7,0, folgende Rangordnung aufstellen (R. E. GRIM, 1968):

Kaolinit	3– 15
Halloysit 2H <sub>2</sub> O	5– 10
Halloysit 4H <sub>2</sub> O	40– 50
Chlorit	10– 40
Illit	10– 40
Vermiculit	100–150
Montmorillonit	80–150

Aus dieser Aufstellung ist die große Bedeutung von Montmorillonit und Vermiculit als Ionenaustauscher klar ersichtlich. Diese beiden Minerale kommen in unseren Böden allerdings meist nur als Produkte eines Verwitterungsprozesses vor, der seinen Ausgangspunkt bei Glimmermineralen hat. Nach U. SCHWERTMANN (1962) weisen diese sekundären Minerale gegenüber „echten“ Montmorilloniten und Vermiculiten allerdings geringere Ionenaustauschkapazitäten auf.

Durch Kornzerteilung, Entkalisierung und Ladungsabnahme können neben Illit, Vermiculit und Montmorillonit noch eine große Zahl von Übergangs- und Wechsellaagerungsmineralen als Verwitterungsprodukte auftreten. Sie alle sind ebenfalls in der Lage, Kationen zu adsorbieren.

An Hand des Beispiels Lurgrotte soll nun geklärt werden, inwieweit diese Tonminerale für das hier aufgetretene Phänomen des Ionenaustausches verantwortlich gemacht werden können.

### 3. Tonmineralogische Untersuchungen

Für die Bestimmung des Tonmineralgehaltes wurden fünf Proben von feinklastischen Sedimenten („Höhlenlehmen“) aus dem Bereich der Lurgrotte ausgewählt. Probe Nr. 6 stammt aus völlig verwitterten Phylliten aus dem Einzugsgebiet des Lurbaches.

#### 3.1. Untersuchungsmethode

Für die röntgenographische Untersuchung des Tonmineralbestandes wurden jeweils Fraktionen <2 $\mu$  abgetrennt, in denen die für den Kationenaustausch verantwortlichen Tonminerale gehäuft auftreten. Was die Kubatur der Höhlensedimente anbelangt, so kann naturgemäß keine exakte Aussage gemacht werden. Erfahrungen bei künstlichen Aufschlüssen nahe der Hammerbachquelle zeigten jedoch, daß es sich um tausende Kubikmeter handeln muß.

Die Beseitigung der organischen Substanzen und der störenden, leicht löslichen Eisenverbindungen erfolgte in Anlehnung an O. P. MEHRA und M. L. JACKSON (1960) durch eine Behandlung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na-Citrat, Na-Hydrogenkarbonat und Na-Dithionit.

Für eine Identifizierung der 3-Schicht-Tonminerale, in diesem Fall der Glimmerabkömmlinge, ist ihre Fähigkeit, Kationen zu absorbieren, von entscheidender Bedeutung, da damit eine Veränderung der Abstände der einzelnen Schichtpakete ver-

bunden sein kann. Diese Tatsache spiegelt sich bei röntgendiffraktometrischen Aufnahmen in einer Lageveränderung der Basisreflexe wider und wurde auch von zahlreichen Autoren zu einer Art Trennungsgang für Tonminerale ausgebaut (z. B. H. DÜMLER und D. SCHRÖDER, 1965).

Daher wurden von den Tonfraktionen durch Aufpipettieren einer Suspension auf keramische Plättchen orientierte Texturpräparate hergestellt. An diesen wurden Expansions-, Kontraktions- und Erhitzungstests durchgeführt, um an Hand der dabei auftretenden Lageveränderungen der Basisreflexe auf den Charakter der Tonminerale schließen zu können.

### 3.2. Durchgeführte Untersuchungen

a) Kontraktionstest:

Das Sediment wurde 12 Stunden in einer 1n KCl-Lösung geschüttelt, ausgewaschen und bei 50° C getrocknet.

b) Expansionstest:

Das Sediment wurde 12 Stunden in einer 1n MgCl<sub>2</sub>-Lösung geschüttelt, ausgewaschen und bei 50° C getrocknet.

c) Reversibilitätstest:

Das bereits mit KCl behandelte Sediment wurde 2 Stunden in einer 1n MgCl<sub>2</sub>-Lösung geschüttelt, um zu prüfen, ob das bereits adsorbierte K<sup>+</sup> durch Mg<sup>++</sup> wieder austauschbar ist.

d) Hitzebehandlung:

Das Präparat wurde jeweils 2 Stunden im Muffelofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt.

e) Quellung:

Zur Prüfung auf das Vorhandensein von quellfähigen Tonmineralen wurden die Mg<sup>++</sup> belegten Präparate 12 Stunden über Äthylenglycol bei 80° C aufbewahrt.

Auf Grund dieser Untersuchungen können die Tonminerale wie folgt identifiziert werden:

Illit: 10Å bei b,

Vermiculit: 14Å bei b, e, 10Å bei a,

Montmorillonit: 17Å bei e, 14Å bei b, 10Å bei a,

Kaolinit: 7,2Å bei a, b, e, Verschwinden des Reflexes bei d 550° C,

Chlorit: 14Å bei a, e, und d 550° C.

### 3.3. Der Tonmineralbestand der Sedimente der Lurgrotte

*Illit*: Ist in allen untersuchten Proben reichlich vertreten und durch seinen 10Å-Reflex charakterisiert, der bei allen Behandlungen in seiner Lage unverändert bleibt.

*Vermiculit*: Meist ist nur ein Teil des 14Å-Reflexes bei den Mg<sup>++</sup> belegten Präparaten durch eine K<sup>+</sup>-Behandlung auf 10Å kontrahierbar, d. h., daß der Vermiculit-reflex durch den eines weiteren 14Å-Minerals überlagert wird.

*Montmorillonit*: Bei den mit Mg<sup>++</sup> belegten und mit Äthylenglycol gesättigten Präparaten tritt eine geringfügige Verringerung des 14Å-Reflexes zugunsten eines unscharfen und breiten Reflexes bei ca. 17Å auf.

*Mixed - Layer Mineral*: Nach K<sup>+</sup>-Belegung tritt ein unscharfer Reflex bei 26–27Å auf, der sich nach Äthylenglycolbehandlung auf den Bereich von 27–30Å erweitert. Es handelt sich hierbei um ein nicht näher bestimmbares Wechsellagerungsmineral, vermutlich vom Typ Illit/Montmorillonit.

*Chloritisches Übergangsm Mineral:* Nach  $K^+$ -Belegung bleibt ein Teil des  $14 \text{ \AA}$ -Reflexes erhalten. Erst durch Erhitzen auf  $400^\circ \text{ C}$  läßt sich das diesen Reflex verursachende Mineral auf  $10 \text{ \AA}$  kontrahieren. Es handelt sich somit weder um Chlorit, dessen  $14 \text{ \AA}$ -Reflex sich nach der Hitzebehandlung eher verstärken müßte, noch um Vermiculit, der ja durch  $K^+$ -Behandlung auf  $10 \text{ \AA}$  kontrahierbar ist, sondern um ein chloritisches Übergangsm Mineral.

*Chlorit:* Nach der Hitzebehandlung bei  $400^\circ \text{ C}$  kann ein kleiner Reflex im Bereich von  $14 \text{ \AA}$  verbleiben, d. h. daß neben dem chloritischen Übergangsm Mineral noch ein weiteres  $14 \text{ \AA}$ -Mineral vorhanden ist. Da dieser Peak beim Tempern auf  $550^\circ \text{ C}$  erhalten bleibt, kann es sich hierbei nur um Chlorit handeln.

*Kaolinit:* Ist durch einen Reflex bei  $7,2 \text{ \AA}$  nachzuweisen, der nach Erhitzen auf  $550^\circ \text{ C}$  verschwindet.

*11,3 \AA*-Mineral: Beim unbehandelten ebenso wie bei den Ionenbelegten und mit Äthylenglycol gesättigten Präparaten tritt ein Reflex bei  $11,3 \text{ \AA}$  auf. Er gehört zu einem Glimmerabkömmling, der erst durch eine Hitzebehandlung bei  $400^\circ \text{ C}$  auf  $10 \text{ \AA}$  kontrahierbar ist.

Die Proben 1–5 (Höhlenlehme aus der Lurgrotte) unterscheiden sich in ihrem Tonmineralbestand praktisch nicht. Mengenmäßig überwiegen Illit, Kaolinit und Vermiculit. Daneben kann das chloritische Übergangsm Mineral von größerer Bedeutung sein. Hingegen sind Montmorillonit, das Mixed-layer-Mineral und Chlorit, wenn überhaupt, dann nur in geringsten Mengen vorhanden.

Bei der Probe 6 (verwitterter Phyllit aus dem Einzugsgebiet des Lurbaches) überwiegen Illit, das  $11,3 \text{ \AA}$ -Mineral, Kaolinit und Vermiculit. Wiederum treten geringe Mengen von Montmorillonit und dem Mixed-layer-Mineral auf, hingegen fehlt das chloritische Übergangsm Mineral vollständig.

#### 4. Der Einfluß der Tonminerale auf den Ausgang des Tracerversuches

Wie aus den Röntgenaufnahmen hervorgeht, sind in den die Lurgrotte auskleidenden Sedimenten Tonminerale vorhanden, die  $K^+$  absorbieren können und deren Abstände der Schichtpakete durch eine  $K^+$ -Behandlung kontrahierbar sind. Es sind dies Vermiculit, Montmorillonit und das Mixed-layer-Mineral, wobei mengenmäßig der Vermiculit die größte Rolle spielt.

Der bei Vermiculit durch eine  $K^+$ -Behandlung von  $14 \text{ \AA}$  auf  $10 \text{ \AA}$  verschiebbare Reflex läßt sich, wie die durchgeführten Reversibilitätstests zeigen, mittels einer nachträglichen  $Mg^{++}$ -Belegung wieder auf  $14 \text{ \AA}$  erweitern (Fig. 1, 2, Kurven a, b, c). Dies bedeutet, daß das adsorbierte  $K^+$  durch  $Mg^{++}$  wieder austauschbar ist.

Eine Kontraktion des Vermiculites mit  $Na^+$  war, wenn überhaupt, dann nur in sehr beschränktem Umfang möglich. In den untersuchten Proben war sie röntgenographisch nirgends mit Sicherheit nachweisbar.

Durch die so im Labor gewonnenen Erkenntnisse läßt sich das eingangs besprochene Phänomen des Ionenaustausches beim Salzungsversuch in der Lurgrotte durchaus erklären. Im Gegensatz zu  $Na^+$  wird  $K^+$  vor allem von dem im Sediment gehäuft auftretenden Vermiculit adsorbiert. Da dieser aber reversibel kontrahierbar ist, wird nach Durchgang des  $K^+$ , also wenn wieder ein Überschuß an 2wertigen Ionen zur Verfügung steht, das adsorbierte  $K^+$  wiederum abgegeben. Tatsächlich trat auch bei der Kontrollstation Hammerbachquelle der  $K^+$ -Peak gegenüber dem  $Na^+$ - und dem  $Cl^-$ -Peak mit einer Verzögerung von sechs Tagen auf (Fig. 3).

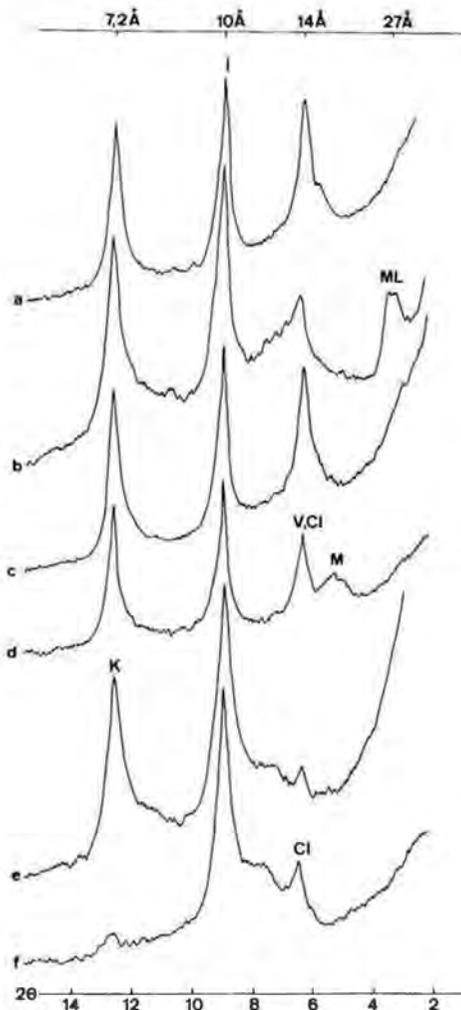


Fig. 1: Röntgendiagramme der Probe 3.

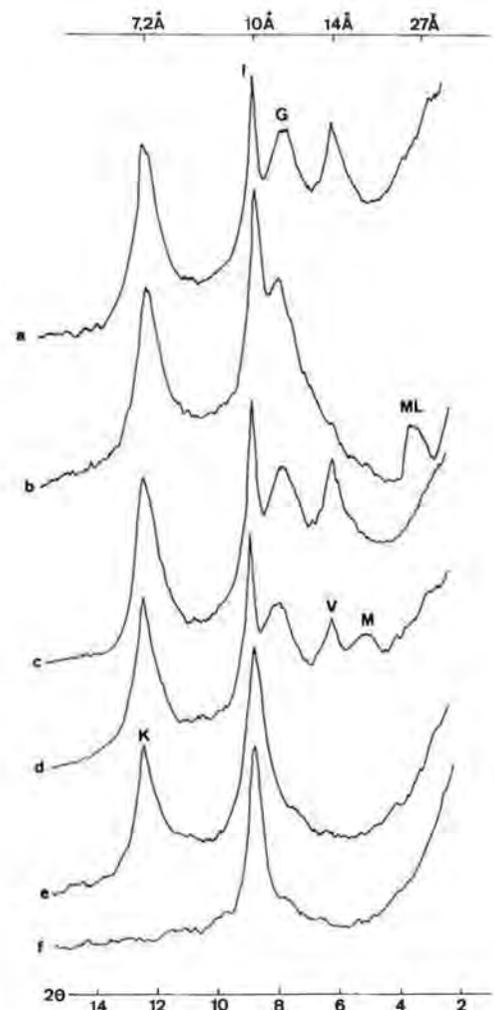


Fig. 2: Röntgendiagramme der Probe 6.

a) mit  $Mg^{++}$ -Belegung; b) mit  $K^+$ -Belegung; c) Reversibilitätstest; d) Sättigung mit Äthylenglycol; e) Hitzebehandlung  $400^\circ C$ ; f) Hitzebehandlung  $550^\circ C$ ; I = Illit, K = Kaolinit, V = Vermiculit, M = Montmorillonit, ML = Mixed-layer-Mineral, G = Glümmerabkömmling  $11,3\text{\AA}$ , Cl = Chlorit.

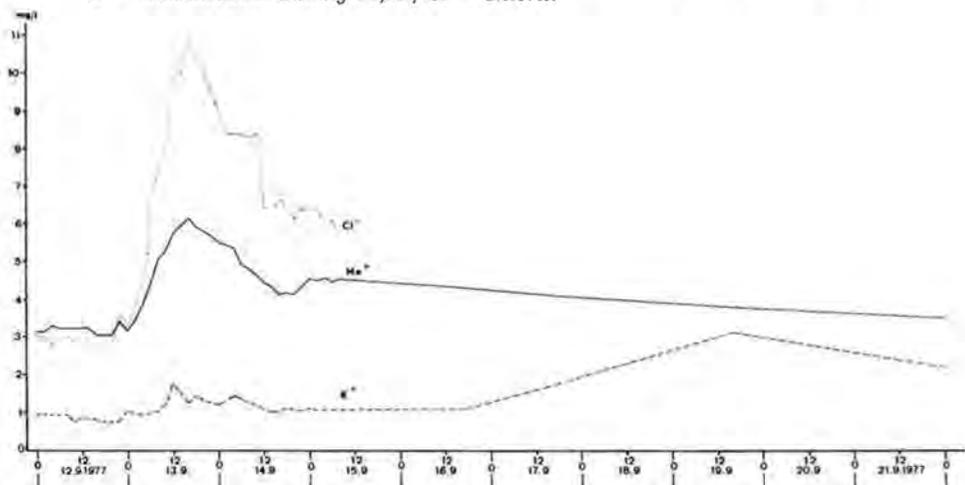


Fig. 3: Durchgangskurve der Salztracer im Luggertensystem beim Versuch 1977.

## 5. Schlußfolgerungen

An Hand dieses Beispiels wird klar ersichtlich, daß bei der Verwendung von Salztracern dem umflossenen Sediment oder Gestein eine nicht zu vernachlässigende Bedeutung zukommt. Allerdings müssen erst weitere Untersuchungen in Verbindung mit Tracerversuchen zeigen, inwieweit auf Grund des Tonmineralbestandes Prognosen über den Ausgang einer Salzeinspeisung erstellt werden können, und in weiterer Folge, ob der Tonmineralgehalt in einem Untersuchungsgebiet nicht überhaupt entscheidend für den Einsatz von bestimmten Tracern sein kann.

## Zusammenfassung

Bei der im Herbst 1977 in der Lurgrotte (Steiermark) durchgeführten Einspeisung von KCl und NaCl trat  $K^+$  gegenüber  $Na^+$  und  $Cl^-$  erst mit einer Verzögerung von 6 Tagen wieder aus. Um dieses Phänomen zu erklären, wurden die in den Höhlensedimenten enthaltenen Tonminerale röntgenographisch untersucht. Hierbei zeigte sich, daß vor allem Vermiculit für die hier stattgefundenen Ionenaustauschvorgänge verantwortlich zeichnet, da er in der Lage ist,  $K^+$  zu adsorbieren und nach Durchgang des Tracers wieder abzugeben.

## Literatur

- BATSCHKE, H., et al.: Ergebnisse der vergleichenden Markierungsversuche im Mittelsteirischen Karst 1966. Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 18/19, 331-404, Graz 1967.
- DÜMMLER, H., 2. SCHRÖDER, D.: Zur qualitativen und quantitativen röntgenographischen Bestimmung von Dreischicht-Tonmineralen in Böden. - Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 109, 35-47, 1965.
- GRIM, R. E.: Clay Mineralogy. - 596 S., New York (McGraw-Hill), 1968.
- MATTHIES, G.: Die Beschaffenheit des Grundwassers. - 324 S., Berlin (Gebrüder Bornträger) 1973.
- MEHRA, O. P., JACKSON, M. L.: Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium carbonate. - Proc. 7. Nat. Conf. Clays Clay Min., S. 317, 1960.
- SCHWERTMANN, U.: Eigenschaften und Bildung aufweilbarer (quellbarer) Dreischicht-Tonminerale in Böden aus Sedimenten. - Beitr. z. Min. u. Petr., 8, 199-209, 1962.

## Summary

In autumn 1977, a trace experiment was carried out in the area of the Central Styrian Karst. For this experiment sodium and potassium chloride was injected in the Lurbach sinkhole. Examinations of collected water samples of the output showed, that the output of potassium had a delay of 6 days in comparison to the output of sodium and chloride.

For giving an explanation of this phenomenon, the clay minerals of the cave sediments of the Lurgrotte were analysed with an X-ray plant. These radiographic examinations showed, that above all the vermiculite is responsible for ion exchange processes, because it is able to absorb potassium and to give it back to the groundwater after the passing of the tracer.

Anschrift des Verfassers: Dr. H. P. LEDITZKY, Institut für Baugeologie der Technischen Universität Graz, Technikerstraße 4, A-8010 Graz.