ETH zürich

ETH Library

Die geotechnische Bedeutung des Dehydroxylierungsverhaltens quellfähiger Tonminerale

Doctoral Thesis

Author(s):
Emmerich, Katja

Publication date:
2000

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-003851030

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH Nr. 13508

Die geotechnische Bedeutung des Dehydroxylierungsverhaltens quellfähiger Tonminerale

ABHANDLUNG
Zur Erlangung des Titels
DOKTORIN DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
Katja Emmerich
Dipl.-Mineralogin, Universität Leipzig

geboren am 30.5.1973
von Deutschland

Angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr.-Ing. P. Amann, ETHZ, Referent
Prof. Dr. Dr. h.c. G. Lagaly, Universität Kiel, Koreferent
Dr. G. Kahr, ETHZ, Koreferent

2000

Zusammenfassung

Bentonite (smectithaltige, quellfähige Tone) werden heute als adsorbierende Abdichtmaterialien in Deponiebarrieren, zur Einkapselung von radioaktiven Abfällen in Endlagern sowie zur Sanierung von Altlasten eingesetzt. Sie dienen dabei dem Rückhalt und der Immobilisierung von Schadstoffen insbesondere von Schwermetallen. Der effektive Einsatz dieser Tone setzt die Kenntnis der möglichen Wechselwirkungen und Reaktionen zwischen Tonbarriere und Schwermetallen, insbesondere auch Hydrolysevorgänge, im feucht-warmen Milieu voraus. Quellfähige Tonminerale (Smectite) können sich unter diesen Bedingungen in nichtquellfähige Tonminerale (Glimmer und Chlorite) umwandeln. Diese Umwandlungen werden durch Wanderungen von Kationen in der Tonmineralstruktur verursacht. Dabei können zwei Mechanismen unterschieden werden. Einerseits wandern adsorbierte Schadstoffionen (Cu^{2+}, Zn^{2+}) bzw. Protonen in die Silicatstruktur, andererseits können Ionen (Mg^{2+}, Al^{3+}) aus den 2:1 Schichtpaketen in die Zwischenschicht und an die Kanten der Tonminerale gelangen. Die Veränderungen der Kristallstruktur äußern sich in einem veränderten Dehydroxylierungsverhalten der Tonminerale und haben möglicherweise eine Änderung ihrer umweltgeotechnischen Eigenschaften zur Folge, was aus den Ergebnissen rheologischer Untersuchung vermutet werden kann.

Das Dehydroxylierungsverhalten der Tonminerale wurde mittels thermischer Analyse (Thermogravimetrie gekoppelt mit Emissionsgasanalyse) verfolgt und die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass man mit dieser Methode bereits geringe Veränderungen in der Tonmineralstruktur sichtbar machen kann.

Um die in der Struktur der quellfähigen Tonminerale ablaufenden Prozesse aufzuklären, erschien die Wahl eines reinen cis-vakanten (cv) Modellmontmorillonits zweckmäßig, bevor die gewonnenen Erkenntnisse auf die komplexen Systeme der natürlichen Bentonite übertragen werden können.

Aus einer Anzahl getesteter Bentonite erwies sich der Bentonit von Linden (Bayern) als der geeignetste. Aufgrund seines hohen Smectitgehaltes konnte der Montmorillonit relativ einfach abgetrennt werden und der Einfluss der Akzessorien auf die untersuchten Smectittransformationen ausgeschlossen werden.

Durch die Untersuchung des Dehydroxylierungsverhaltens verschiedener homoionischer Formen des Modellmontmorillonits nach thermischer Behandlung und nach Behandlung mit Wasserdampf im Autoklaven konnten folgende Aussagen bewiesen werden (schematische Darstellung siehe Abbildung A).

Kleine Schwermetallkationen (Cu^{2+}, Zn^{2+}) wandern vor Erreichen der Dehydroxylierungstemperatur von der Zwischenschicht auf freie Positionen in der Oktaederschicht (Hofmann-Klemen-Effekt), wodurch die Dehydroxylierungstemperatur um 20-40 K absinkt.

Größere Alkali- und Erdalkaliionen (Na^{+}, Ca^{2+} und Sr^{2+}) beeinflussten die Dehydroxylierungstemperatur des Ausgangsmontmorillonits in geringerem Maße, da sie nicht in die Oktaederschicht wandern können.

Wurden die dehydroxylierten Montmorillonite einer Wasserdampfatmosphäre ausgesetzt, konnten sie den größten Teil ihrer strukturellen Hydroxylgruppen zurückgewinnen.

Während der natürliche Montmorillonit und seine homoionischen Formen mit einem Dehydroxylierungspeak zwischen 625-685 °C in Abhängigkeit von der Kationenbelegung der Zwischenschicht das typische Verhalten eines cv Montmorillonits zeigte, dehydroxylierten die rehydroxylierten Proben zwischen 470 und 500 °C. Dieses Verhalten ist typisch für trans-vakante (tv) 2:1 Schichtpakete.

Die Umwandlung des cv Smectits in die tv Varietät durch Dehydroxylierung und anschließende Rehydroxylierung wurde nicht durch die in die Struktur eindringenden Schwermetallionen eingeschränkt.

Die rheologischen Eigenschaften beider Varietäten des Montmorillonits unterschieden sich aufgrund der Umwandlungsbedingungen stark und die Quellfähigkeit des Materials ging durch die Bildung einer seladonitähnlichen nichtquellfähigen Glimmerstruktur teilweise irreversibel verloren.

Nach der Dampfbehandlung der schwermetallbelegten Proben wurde eine erhebliche Verschiebung oktaedrischer Magnesiumionen auf austauschbare Zwischenschichtplätze beobachtet. Mit fortschreitender Hydrolyse sank der pH-Wert in den Proben und die freigesetzten Protonen fanden Zugang in die Oktaederschicht, aus der sie die Magnesiumionen verdrängten.

Die Umladung der Kanten der Tonmineralblättchen sowie die Freisetzung der koagulierend wirkenden Magnesiumionen bewirkten eine deutliche Veränderung der rheologischen Eigenschaften der unter feucht-warmen Bedingungen gealterten Montmorillonite.

Wurden die Montmorillonite vor der Dampfbehandlung nicht ausgeheizt, so blieb ihre Quellfähigkeit erhalten. Die Viskosität der Montmorillonitsuspensionen

sank nach Durchlaufen eines Maximums, wobei sie bei moderaten Temperaturbedingungen auch nach 6 Monaten noch höher war als die des Ausgangsmaterials.

Ein in Feldversuchen unter Endlagerbedingungen gealterter Bentonit zeigte eine ähnliche Entwicklung des rheologischen Verhaltens wie die untersuchten Montmorillonite. Zusätzlich wurde bei diesem Bentonit eine Erhöhung der Dehydroxylierungstemperatur beobachtet, die auf die Ausbildung nichtquellfähiger chloritischer Schichten hinwies. Ein Verlust der Quellfähigkeit trat nicht auf.

Die Beobachtungen zeigten, dass Kupferionen und Zinkionen, die am Montmorillonit auf austauschbaren Plätzen gebunden waren, zu erheblichen Mengen durch Wasserdampfbehandlung irreversibel in die Kristallstruktur des Montmorillonits eingebaut wurden, wobei die chemischen und physikalischen Eigenschaften des quellfähigen Bentonits nicht negativ beeinflusst wurden. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, Wasserdampf zur Sanierung kontaminierter Böden oder zum Recycling reaktiver Wände, in denen modifizierte Bentonite als Adsorber enthalten sind, einzusetzen.

Auch wenn keine bodenmechanischen Versuche mit den gealterten Materialien durchgeführt werden konnten, da sie nur in Labormengen von 0.5-1 g vorlagen, so lassen die rheologischen Versuche vermuten, dass sich das bodenmechanische Verhalten verändern wird.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass die thermische Analyse (Thermowaage gekoppelt mit einem Massenspektrometer) eine sehr sensitive Methode ist, um Veränderungen der Tonmineralstruktur, die durch eindringende Schwermetallionen bei erhöhten Temperaturen sowie während Hydrolysevorgängen im feuchten Milieu hervorgerufen werden, zu erkennen, bevor Änderungen der bodenmechanischen Eigenschaften offensichtlich werden.

Da die Ergebnisse der Langzeitfeldversuche unter Endlagerbedingungen erst in 5 Jahren zur Verfügung stehen, kann der Beweis der verschiedenen Mechanismen der Tonmineralalterung und ihre Auswirkungen auf das bodenmechanische Verhalten erst dann endgültig erbracht werden.

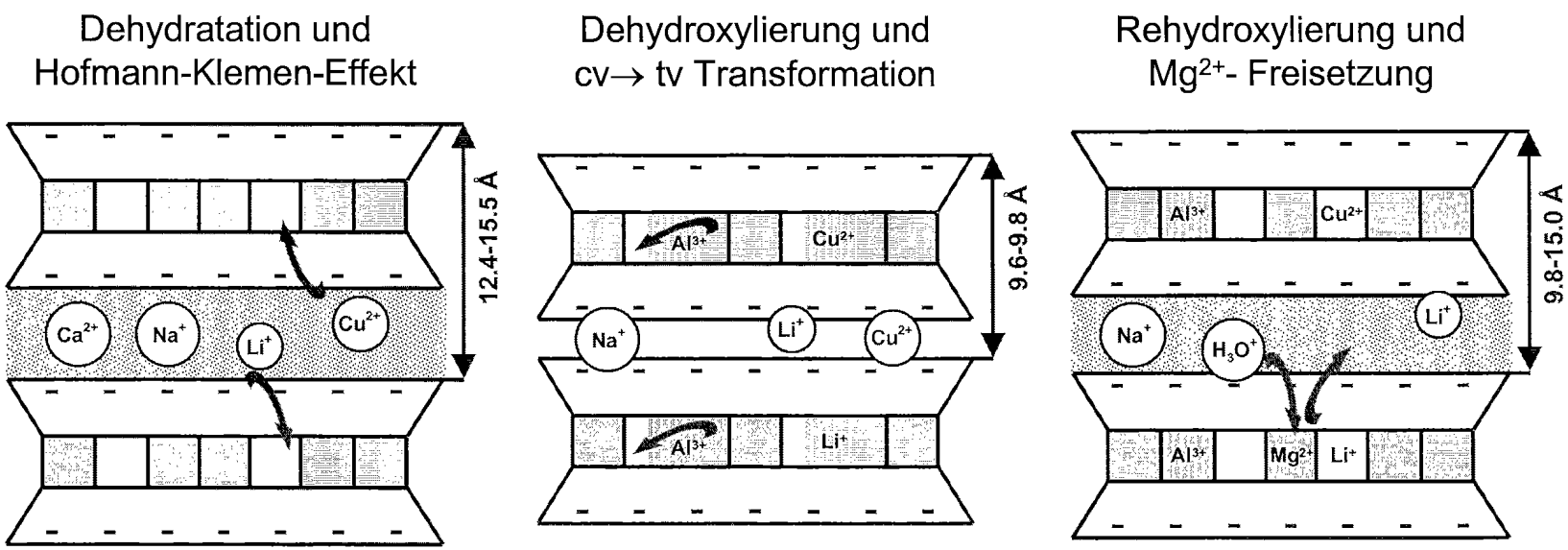

Abbildung A Schematische Darstellung der Transformation eines cis-vakanten Montmorillonits in die trans-vakante Varietät durch De- und Rehydroxylierung in Abhängigkeit von den Zwischenschichtkationen.

Summary

Today bentonites (containing smectite as swellable clays) are used as sealing material in deposit liners, for encapsulation of radioactive waste and for remediation of hazardous waste. Thereby contaminants especially heavy metals are retained and immobilized. Knowledge about possible interactions and reactions between the barrier and the heavy metals, especially knowledge about hydrolyzes in a moist and warm medium are necessary for an effective application of the clay. Swellable clay minerals (smectites) can be transformed into non-swellable clay minerals (micas or chlorites). These transformations are caused by migration of cations into the structure of clay minerals. Thereby two mechanism can be distinguished. On the one hand adsorbed ions of contaminants (Cu^{2+}, Zn^{2+}) and protons migrate into the 2:1 layers. On the other hand ions located in the 2:1 layers (Al^{3+}, Mg^{2+}) move into the interlayer or to the grain edges. These changes of the crystal structure are connected with changes of the dehydroxylation behavior and as a consequence the geotechnical properties could change. This assumption is suggested by the results of rheological investigations.

The dehydroxylation behavior of the clay minerals was investigated in a thermobalance linked to a mass spectrometer for the analysis of evolved gases during thermal analysis. The results of the present work shows, that this method is suitable to detect only small changes in the clay mineral structure.

Choosing a pure cis-vacant (cv) montmorillonite as a model to investigate the occurring processes seemed to be expedient. Afterwards the results could be applied to the complex systems of natural bentonites.

The bentonite from Linden (Bavaria) appears to be the most suitable bentonite for this purpose after testing several bentonites. The montmorillonite could be easily separated because of the high content of smectite in the clay. In that way, the influence of accessories on the transformation of the smectite could be excluded.

The results of the investigations of the dehydroxylation behavior of different homoionic forms of the model montmorillonite after thermal treatment and steam treatment provide the following knowledge.

Small interlayer cations (Cu^{2+}, Zn^{2+}) migrated into octahedral positions (Hofmann-Klemen-effect) before dehydroxylation started. Thereafter the dehydroxylation temperature decreased ~20-40 K.

The larger interlayer cations (Na^{+}, Ca^{2+} and Sr^{2+}) did not cause significant changes of the dehydroxylation temperature of the cv montmorillonite.

Dehydroxylated montmorillonites regained many of the hydroxyl groups by treatment under water steam.

The initial montmorillonite and its homoionic forms showed one dehydroxylation peak between 625-685 °C which is typical for a cis-vacant dioctahedral smectite. The rehydroxylated samples dehydroxylated between 470-500 °C which is characteristic for trans-vacant layers.

Hence, the transformation of the cv smectite into the tv variety by dehydroxylation and subsequent rehydroxylation was not restricted by the migration of heavy metal ions.

Both varieties differed in their rheological properties because of the transformation conditions and they lost their swellability because of developed non-swellable celadonite-like structures.

A considerable movement of octahedral Mg^{2+} to interlayer positions was observed after steam treatment of the heavy metal saturated montmorillonites. Ongoing hydrolyzes caused a decrease of the pH value in the samples and the generated protons got access to the octahedral sheet where the Mg^{2+} were displaced.

The umladung of the grain edges as well as the release of coagulating Mg^{2+} are responsible for tremendous changes in rheological properties of the altered montmorillonites.

In contrast, the montmorillonites maintained their swellability after steam treatment without previous heat treatment. The viscosity of these montmorillonite suspensions decreased after passing a maximum and remained at higher values than the viscosity of the starting material. These properties were also observed after a six month treatment under steam.

A bentonite which was altered under disposal field test conditions showed a similar development of the rheological properties. Thereby the dehydroxylation temperature increased. The formation of chloritic sheets was assumed, but no loss in swellability was observed.

These results suggest, that interlayer Cu^{2+} and Zn^{2+} could be irreversibly integrated in the crystal structure and that the chemical and physical properties of the swellable bentonite were not negatively influenced by steam treatment.

Hence, water steam could be used for remediation of contaminated soils or modified bentonites that have been used in reactive walls.

Soil mechanical investigations could not be performed, because only samples of 0.5-1 g were available. However, the rheological investigations indicate changes of the soil mechanical properties.

The results also show that thermal analysis performed in a thermobalance linked to a mass spectrometer is suitable to detect changes in the clay mineral structure caused by migrated heavy metal ions before changes of the soil mechanical properties could be measured.

The results of the long term field test will be available in five years. Therefore more detailed information about suggested mechanisms of clay mineral alteration and its influence on the mechanical properties of the material are expected after this period.