



# **TECHNISCHER BERICHT 93-25**

**Wechselwirkung von  
abgebundenem Zement mit  
verdichteten Bentoniten:**

**Quelldruckversuche mit anschliessenden  
mineralogischen Untersuchungen**

April 1993

F. Bucher, G. Kahr, F.T. Madsen, P.A. Mayor

Institut für Geotechnik der ETH Zürich



# **TECHNISCHER BERICHT 93-25**

**Wechselwirkung von  
abgebundenem Zement mit  
verdichteten Bentoniten:**

**Quelldruckversuche mit anschliessenden  
mineralogischen Untersuchungen**

April 1993

F. Bucher, G. Kahr, F.T. Madsen, P.A. Mayor

Institut für Geotechnik der ETH Zürich

Der vorliegende Bericht wurde im Auftrag der Nagra erstellt. Die Autoren haben ihre eigenen Ansichten und Schlussfolgerungen dargestellt. Diese müssen nicht unbedingt mit denjenigen der Nagra übereinstimmen.

"Copyright (c) 1993 by NAGRA, Wettingen (Schweiz). / Alle Rechte vorbehalten.

Das Werk einschliesslich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung ausserhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung der Nagra unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Uebersetzungen, Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen und Programmen, für Mikroverfilmungen, Vervielfältigungen usw."

## ZUSAMMENFASSUNG

Mischungen der Bentonite MX-80 und Montigel mit bis zu 20% abgebundenem Zement und synthetischem Portlandit wurden in Quelldruckapparaturen 4 bis 16 Wochen bei Raumtemperatur und 50 °C quellen gelassen. Dabei zeigte sich, dass die Beimischung von Zement, sei es Portland-Zement (PC) oder sulfatresistenter Zement (Sulfacem), zum Bentonit eine deutliche Erhöhung der Quelldrücke gegenüber den Quelldrücken von reinen Bentoniten verursachte. Die reinen abgebundenen Zemente haben einen sehr geringen Quelldruck. Die Aenderung des Wasser/Zement-Faktors von 0.2 auf 0.4 und die Temperaturerhöhung von Raumtemperatur auf 50°C haben keinen grossen Einfluss auf die Quelldruckwerte. Quelldruckversuche mit anschliessend erlaubter Quelldeformationen zeigten, dass dann das Quellvermögen der Zement-Bentonit-Proben gegenüber reinen Bentoniten reduziert war.

Die Proben erschienen nach dem Ausbau relativ hart und wenig quellfähig. Röntgenographische Untersuchungen dieser Materialien zeigten keine Bildung neuer kristalliner Phasen oder starke Veränderungen des Peakspektrums der Tonminerale. Auch aus der Thermoanalyse, gekoppelt mit der Gasanalyse der entstehenden Gase, konnten keine zusätzlich ausgeprägten Thermoreaktionen beobachtet werden. Auffällig in der Thermoanalyse war, dass bei längerer Versuchsdauer in den Quelldruckapparaturen die Zersetzung des Portlandits nicht mehr sichtbar war. Dies wurde auch durch das Verschwinden der Portlandit-Peaks in den Diffraktometerkurven bestätigt. Das Kationenaustauschvermögen war bei den Quelldruckproben leicht erhöht, und bei den austauschbaren Ionen dominierte das Calciumion.

Vermutlich werden die Smektit-Teilchen der Bentonite und die Zementhydrate der abgebundenen Zemente durch Calciumaluminathydrate verkittet, wie dies aus zusätzlichen Untersuchungen mit Transmissions-Elektronenmikroskop-Aufnahmen und mit der analytischen Transmissions-Elektronenmikroskopie (ATEM) beobachtet werden konnte.

Die beobachteten Reaktionen der abgebundenen Zemente mit den Bentoniten könnten sich prinzipiell ungünstig auf ein Versiegelungskonzept auswirken, bei denen Wechselwirkungen zwischen Bentonit und Zementstein/Beton möglich sind. Jedoch wäre es noch zu prüfen, inwieweit die Versuchsergebnisse, die stark durch die gewählten harten Randbedingungen des Zumischens von Zement, geprägt sind, auf reale Verhältnisse des Kontaktes von Bentonit-Zementstein/Beton übertragen werden können.

**SUMMARY**

Mixtures of the two bentonites MX-80 and Montigel with up to 20% hydrated cement and synthetic portlandite were left to swell in swelling pressure apparatus for 4 to 16 weeks at ambient temperature and at 50°C. These experiments showed that the addition of cement, be it Portland cement (PC) or sulphate-resistant cement (Sulfacem), to the bentonite resulted in a significant increase in swelling pressures compared with the swelling pressures of pure bentonites. The pure hydrated cements have a very low swelling pressure. Changing the water/cement ratio from 0.2 to 0.4 and increasing the temperature from ambient to 50°C had no significant influence on swelling pressure values. Experiments which subsequently allowed swelling deformation to take place showed that the swelling capacity of the cement-bentonite samples was reduced compared with that of pure bentonites.

Following completion of the experiments and removal from the apparatus, the samples appeared to be relatively hard and to have a low swelling capability. Radiographic investigations of these materials did not reveal any formation of new crystalline phases or marked changes in the peak spectrum of the clay minerals. Thermal analysis, coupled with analysis of generated gases, did not indicate any marked thermal reactions. What was noticeable in the thermal analysis was that, with longer test times in the swelling pressure apparatus, the degradation of the portlandite was no longer visible. This was confirmed by the fact that the portlandite peak disappeared in the diffractometer curves. The cation exchange capacity of the swelling pressure samples showed a slight increase and the exchangeable ions were dominated by calcium.

Presumably the smectite particles of the bentonites and the cement hydrates are cemented by calcium aluminate hydrates; this has been observed in investigations with transmission electron microscopy and analytical transmission electron microscopy (ATEM).

The observed reactions of hydrated cements with the bentonites could, in principle, have a negative effect on a repository sealing concept where there is the possibility for interactions between bentonite and hydrated cement/concrete. However, it still remains to be clarified to what extent the experimental results, which were strongly affected by the boundary conditions applied when adding cement, can be applied to real conditions where bentonite is in contact with hydrated cement/concrete.

**RESUME**

On a laissé gonfler des mélanges de bentonites MX-80 et Montigel avec jusqu'à 20% de ciment hydraté et de portlandite synthétique, durant 4 à 16 semaines à température ambiante et à 50°C, dans des dispositifs d'essais de pression d'expansion. Ces essais ont montré que l'on atteignait des pressions de gonflement nettement supérieures pour des mélanges de ciments et bentonites, que cela soit avec un ciment Portland (PC) ou un ciment résistant mieux aux sulfates (Sulfacem), qu'avec des bentonites pures. Les ciments hydratés purs ne présentent qu'une très faible pression de gonflement. Une variation du rapport eau/ciment entre 0.2 et 0.4 et une élévation de température de l'ambiance à 50°C n'ont que peu d'effet sur la valeur de la pression de gonflement. Des essais de pression de gonflement, suivis par la libération des déformations dues à l'expansion, ont alors montré que la capacité d'expansion des échantillons de ciment-bentonite était inférieure à celle des bentonites pures.

A l'issue des essais les échantillons paraissaient relativement durs et peu enclins au gonflement. Des examens de ces matériaux à l'aide de rayons X ne révélèrent pas d'apparition de nouvelles phases cristallines ou d'importantes modifications du spectre des pics des minéraux argileux. De même l'analyse thermique, associée à l'analyse des gaz produits, n'a pas mis en évidence de réactions thermiques additionnelles significatives. Les analyses thermiques ont montré que, lors de tests prolongés dans le dispositif d'essais de pression de gonflement, la désintégration de la portlandite n'était plus visible. Cela a aussi été confirmé par la disparition des pics de portlandite dans les courbes de diffractométrie. La capacité d'échange de cations des échantillons soumis aux essais de pression de gonflement a été quelque peu augmentée et parmi les ions échangeables ceux du calcium dominaient.

On présume que les particules de smectite des bentonites et les hydrates de ciments ont été mastiqués par des hydrates d'aluminates de calcium, ainsi qu'on a pu l'observer lors d'investigations complémentaires à l'aide de prises de vues avec un microscope électronique à transmission et avec la microscopie électronique de transmission analytique (ATEM).

Les réactions que l'on a observées entre ciments hydratés et bentonites pourraient en principe s'avérer défavorables pour un concept de scellement où les interactions entre bentonite et pierre de ciment/béton sont possibles. Il faudrait toutefois examiner dans quelle mesure les résultats de ces essais, fortement influencés par les conditions limites draconiennes d'apport de ciment de mélange, peuvent être extrapolés aux conditions réelles d'un contact entre bentonite-pierre de ciment et béton.

INHALTSVERZEICHNIS	SEITE
ZUSAMMENFASSUNG	I
SUMMARY	II
RESUME	III
INHALTSVERZEICHNIS	IV
1 EINLEITUNG	1
2 KURZE EINFÜHRUNG IN DEN ZEMENT-CHEMISMUS	2
3 MATERIAL UND METHODEN	2
3.1 Mischung von Bentonit mit Zement und Portlandit	2
3.2 Quelldruckversuche	3
3.3 Kationenaustauschvermögen	5
3.4 Austauschbare Kationen	6
3.5 Thermoanalytische Untersuchungen	6
3.6 Mineralidentifikation mit Röntgendiffraktometrie	6
4 RESULTATE	7
4.1 Quelldruckversuche	7
4.1.1 Versuche an reinem Zement	7
4.1.2 Versuche mit Portlandzement und Bentonit	8
4.1.3 Versuche mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und ges. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung	8
4.1.4 Versuche mit 20% Sulfacem	10
4.1.5 Versuche mit 10% Sulfacem und zugelassener Quelldeformation	11
4.1.6 Versuche mit einem Interface Bentonit-Zement	11
4.1.7 Einfluss des Wasser/Zement-Faktors	12
4.1.8 Einfluss der Temperatur	13
4.2 Kationenaustauschvermögen und austauschbare Ionen	15
4.3 Thermoanalyse kombiniert mit Gasanalyse	17
4.4 Phasenanalyse mit Röntgendiffraktometrie	17
4.5 Untersuchungen am British Geological Survey	19
5 ZUSAMMENFASSUNG DER RESULTATE	30
5.1 Quelldruckversuche	30
5.2 Mineralogische Analysen	31
6 SCHLUSSFOLGERUNGEN	31
7 LITERATURVERZEICHNIS	33

## 1 EINLEITUNG

Bei der Verfüllung eines zukünftigen Endlagers für radioaktive Abfälle mit Bentonit, wie es von der Nagra vorgesehen ist, werden auch Betonkonstruktionen verwendet. Dadurch stellte sich die Frage nach den chemischen Wechselwirkungen zwischen Bentonit und Zement.

In der zur Verfügung stehenden Literatur sind zwar qualitative Hinweise zur Reaktion von Zement mit Ton vorhanden, aber keine spezifischen Untersuchungen über die Veränderungen an den Tonen selbst. Ebenso ist die Reaktion von Portlandit (Calciumhydroxid) und Kalk (Calciumoxid) zur Stabilisierung von Böden und Tonen vielfach beschrieben worden, jedoch wurden die Veränderungen an den Tonen kaum untersucht. Wenn sie doch untersucht wurden, dann meist unter hydrothermalen Bedingungen, d.h. bei höheren Wassergehalten und hohen Temperaturen. Solche Reaktionen lassen sich nicht auf die verdichteten Bentonite bei den relativ niederen Wassergehalten übertragen.

BALDAR & WHITTIG (1968) beschreiben Zeolit als übliches Verwitterungsprodukt von Tonmineralen in Böden unter alkalischen Bedingungen. HILT & al. (1961) fanden in einem Bentonit-Kalk-Wasser-System eine kristalline Phase ähnlich dem Tetracalciumaluminiumhydrat ( $4 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3 13 \text{ H}_2\text{O}$ ).

Die Untersuchungen der chemischen Wechselwirkungen zwischen abgebundenem Zement und den Bentoniten MX-80 und Montigel sollen mögliche mineralogische Veränderungen der Bentonite erkennen lassen.

In diesem Bericht werden Mischungen der Bentonite MX-80 und Montigel mit bis zu 20% abgebundenem Zement und synthetischem Portlandit beschrieben, die in Quelldruckapparaturen 4 bis 16 Wochen bei Raumtemperatur und 50 °C quellen gelassen und anschliessend auf ihre mineralogischen Veränderungen hin untersucht wurden. Für das ganze Programm wurden bewusst sehr hohe Zementanteile gewählt, um einen möglichen Einfluss des Zementes auf den Bentonit in nützlicher Frist nachweisen zu können. Die Wasser-Zementfaktoren (w/z) wurden unter der Annahme tief gehalten, dass ein Zement mit tiefem w/z-Faktor eher zu einer Reaktion mit dem Bentonit fähig ist.

Für die mineralogischen Untersuchungen der Proben nach dem Ausbau der Quelldruckversuche wurden drei Analysemethoden verwendet:

- Die Röntgen-Diffraktometrie zur Erkennung von Mineral-Umwandlungen und Mineral-Neubildung.
- Die Thermoanalyse kombiniert mit der Analyse der entstehenden Gase für Strukturveränderungen in den Tonmineralen.
- Das Austauschvermögen und die austauschbaren Ionen zur Untersuchung der Oberflächenveränderungen an den Tonmineralen.

Von den Quelldruckproben nach 11 Wochen Versuchsdauer wurden zwei Proben, sowie unbehandeltes Referenzmaterial zur weitergehenden mineralogischen Analyse an den British Geological Survey geschickt.

Die in diesem Bericht erhaltenen Resultate sind nicht direkt auf die Endlagerverhältnisse übertragbar, da anzunehmen ist, dass die Zement-Ton-Reaktionen in der Nähe eines Interface Zement/Bentonite nur sehr langsam erfolgen werden. Geschwindigkeit und Reichweite der Reaktion könnten, wenn überhaupt möglich, nur durch langzeitige Versuche (über mehrere Jahre) im Labor untersucht werden.

## **2 KURZE EINFUEHRUNG IN DEN ZEMENT-CHEMISMUS**

Zemente entstehen aus der Mischung von Wasser und den im Hochofen hergestellten Klinkermineralien. Diese bestehen aus hochbasischen Verbindungen von Kalk mit Kieselsäure (Di- und Tricalciumsilicate), mit Tonerde (Calciumaluminate) und mit Eisenoxiden (Mischphasen aus Calciumferrate und -aluminate). Mit Wasser bildet sich ein wasserbeständiges Hydratationsprodukt aus einem Gemisch von Calciumsilikat, -aluminat und -aluminatferrat-hydraten, welches eine innig verwobene, harte Masse bildet und als CSH-Gel bezeichnet wird. Bei der Bildung des CSH-Gels entsteht Portlandit (Calciumhydroxid), welcher dann mit Silikaten wieder zu CSH-Gel reagieren kann oder sich langsam unter Aufnahme von Kohlendioxid in Calcit (Calciumcarbonat) umwandelt. Das CSH-Gel ist relativ feinkörnig und unregelmässig aufgebaut, so dass es fast röntgenamorph erscheint (TAYLOR, 1990).

## **3 MATERIAL UND METHODEN**

### **3.1 Mischung von Bentonit mit Zement und Portlandit**

Es wurde ein handelsüblicher Portlandzement und ein sulfatresistenter Zement (Sulfacem) mit einem Wasser-Zement-Verhältnis von 0.4, resp. 0.2, angewandt. Nach einer Abbindezeit von mindestens 20 Tagen wurde das abgebundene Material gebrochen, gemörsert und durch Siebung die Korngrösse kleiner 250  $\mu\text{m}$  gewonnen. Diese abgebundenen und pulverisierten Zemente wurden zu 20 Gewichtsprozent (bei 3 Proben nur 10%) mit den lufttrockenen Bentoniten MX-80 oder Montigel vermischt und im Stahlring für die Quelldruckapparatur statisch verdichtet (BUCHER et al. 1982) Die gleiche Vorbehandlung wurde auch für die Versuche mit Portlandit ausgeführt, indem 20% Calciumhydroxid (Fluka AG)

mit den Bentoniten vermischt, verdichtet und in die Quelldruckapparaturen eingebaut wurde.

### 3.2 Quelldruckversuche

Das Programm der Quelldruckversuche wurde unter Berücksichtigung folgender Punkte mit Vertretern der Nagra festgelegt :

- Um einen Vergleich mit den Quellverhalten von reinen Bentoniten (Streuband der Quelldrücke) zu ermöglichen, sollten die Versuche bei verschiedenen Bentonittrockenraumgewichten durchgeführt werden.
- Um den Einfluss von Portlandit auf das Quellverhalten zu untersuchen, werden Versuche mit einem Anteil von 20 Gewichtsprozent  $\text{Ca(OH)}_2$  und solche mit einer Calciumhydroxid-Lösung durchgeführt.
- Der Einfluss des Wasser/Zement-Faktors (w/z) soll untersucht werden.
- Der Einfluss von Temperatur und Versuchsdauer ist auch zu untersuchen.
- Zur Kontrolle des Quellvermögens sollen bei einigen Versuchen Quelldeformationen zugelassen werden und der sich einstellende Quelldruck gemessen werden.
- Bei zwei Versuchen ist ein Interface Bentonit-Zement zu untersuchen.

Um einen möglichen Einfluss des Zementes auf den Bentonit in nützlicher Frist nachweisen zu können wurden für das ganze Programm bewusst sehr hohe Zementanteile gewählt. Die Wasser-Zementfaktoren wurden unter der Annahme tief gehalten, dass ein Zement mit tiefem w/z-Faktor eher zu einer Reaktion mit dem Bentonit fähig ist.

Die erhaltenen Resultate sind also nicht direkt auf die Endlagerverhältnisse übertragbar. Es ist anzunehmen, dass die Reaktionen in der Nähe eines Interface Zement/Bentonite nur sehr langsam erfolgen. Die Geschwindigkeit und Reichweite der Reaktion könnten, wenn überhaupt möglich, nur durch langzeitige Versuche (über mehrere Jahre) im Labor untersucht werden.

Die Quelldruckversuche wurden mit zwei Ausnahmen mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Bei je einem Versuch mit MX-80 und Montigel wurde eine gesättigte Calciumhydroxid-Lösung verwendet. Der Wasserdruck betrug bei allen Versuchen  $0.6 \text{ N/mm}^2$ .

Nach den Quelldruckversuchen wurden die Proben aus den Stahlringen ausgestossen und für die mineralogischen Untersuchungen über Phosphorpentoxid getrocknet. Alle Quelldruckversuche sind nachstehend mit der Versuchsnummer, den zusammengemischten Materialien, der Versuchs-

dauer und der Versuchstemperatur aufgeführt. Es wurde nur ein Teil dieser Versuchsmaterialien nach den Quelldruckversuchen eingehend untersucht. Diese Materialien sind mit einem \* hinter dem Versuchsnummer gekennzeichnet.

Versuch Nr.	Bentonit-art	Trockendichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	Zement-typ	Zement-anteil [%]	w/z Faktor	Dauer bei RT Wochen	Dauer bei 50° Wochen
C 367*	-	1.72	PC	100	0.4	4	12
C 471	-	1.71	Sulfacem	100	0.4	2	-
C 472	-	1.71	Sulfacem	100	0.2	4	4

RT : Raumtemperatur (ca. 20°C)

Tabelle 1 : Versuche mit reinem Zement

Versuch Nr.	Bentonit-art	Bentonit-trockendichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	Zement-typ	Zement-anteil [%]	w/z Faktor	Dauer bei RT Wochen	Dauer bei 50°C Wochen
B 365*	Montigel	1.70	PC	20	0.4	28	-
B 366*	Montigel	1.49	PC	20	0.4	28	-
A 425*	MX - 80	1.73	PC	20	0.4	8	-
A 426*	MX - 80	1.53	PC	20	0.4	8	-
A 433	MX - 80	1.71	PC	20	0.4	4	4
A 434	MX - 80	1.53	PC	20	0.4	4	4
B 435	Montigel	1.65	PC	20	0.4	4	4
B 436	Montigel	1.45	PC	20	0.4	4	4
A 541	MX - 80	1.71	PC	20	0.4	4	7
B 542	Montigel	1.70	PC	20	0.4	4	7
A 543*	MX - 80	1.70	PC	20	0.4	4	7
B 544*	Montigel	1.70	PC	20	0.4	4	7

Tabelle 2 : Versuche mit Bentonit und PC

Versuch Nr.	Bentonit-art	Bentonit-trockendichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	Zement-typ	Zement-anteil [%]	w/z Faktor	Dauer bei RT Wochen	Dauer bei 50°C Wochen
A 484*	MX - 80	1.72	-	-	-	8	-
B 485*	Montigel	1.71	-	-	-	8	-

Tabelle 3 : Versuche mit gesättigter Calcium-Hydroxid-Lösung

Versuch Nr.	Bentonit-art	Bentonit-trockendichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	Zement-typ	Zement-anteil [%]	w/z Faktor	Dauer bei RT Wochen	Dauer bei 50°C Wochen
A 515*	MX - 80	1.70	-	-	-	4	-
B 516*	Montigel	1.68	-	-	-	4	-
A 547*	MX - 80	1.69	-	-	-	1	16
B 548*	Montigel	1.67	-	-	-	1	16
A 549*	MX - 80	1.71	-	-	-	1	16
B 550*	Montigel	1.69	-	-	-	1	16

Tabelle 4 : Versuche mit Bentonit und 20 % Portlandit (Ca(OH)<sub>2</sub>)

Versuch Nr.	Bentonit-art	Bentonit-trockendichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	Zement-typ	Zement-anteil [%]	w/z Faktor	Dauer bei RT Wochen	Dauer bei 50° Wochen
A 456	MX - 80	1.47	Sulfacem	20	0.4	4	6
A 457*	MX - 80	1.72	Sulfacem	20	0.4	4	6
A 458	MX - 80	1.48	Sulfacem	20	0.2	4	6
A 459*	MX - 80	1.66	Sulfacem	20	0.2	4	6
B 462*	Montigel	1.50	Sulfacem	20	0.4	4	4
B 463	Montigel	1.65	Sulfacem	20	0.4	4	4
B 464	Montigel	1.49	Sulfacem	20	0.2	4	4
B 465	Montigel	1.66	Sulfacem	20	0.2	4	4
A 467*	MX - 80	1.53	Sulfacem	20	0.4	8	-
A 468	MX - 80	1.69	Sulfacem	20	0.4	8	-
A 469	MX - 80	1.52	Sulfacem	20	0.2	8	-
A 470	MX - 80	1.67	Sulfacem	20	0.2	8	-
B 473	Montigel	1.51	Sulfacem	20	0.4	8	-
B 474	Montigel	1.61	Sulfacem	20	0.4	8	-
B 475*	Montigel	1.50	Sulfacem	20	0.2	8	-
B 476	Montigel	1.69	Sulfacem	20	0.2	8	-
A 486 <sup>1</sup>	MX - 80	1.74	Sulfacem	20	0.4	8	-
B 487 <sup>1</sup>	Montigel	1.72	Sulfacem	20	0.4	8	-
A 532* <sup>2</sup>	MX - 80	1.70	Sulfacem	10	0.2	4	11
B 535* <sup>2</sup>	Montigel	1.69	Sulfacem	10	0.4	4	11
B 536* <sup>2</sup>	Montigel	1.69	Sulfacem	10	0.2	4	11

<sup>1</sup> : Versuche mit einem Interface Bentonit/Zement

<sup>2</sup> : Versuche mit zugelassener Quelldeformation

Tabelle 5 : Versuche mit Bentonit und Sulfacem

Die in den Tabellen angegebenen Bentonittrockendichten wurden unter der Annahme, dass der Bentonit auch die Poren im gemahlten Zement oder im Portlandit ausfüllen kann, nach folgender Formel berechnet :

$$\rho_{d \text{ Bent}} = \frac{M_{\text{BentTr}}}{V_{\text{Bent}}} = \frac{M_{\text{BentTr}}}{V_{\text{tot}} - V_{\text{Mat2}}} = \frac{M_{\text{BentTr}}}{V_{\text{tot}} - \left( \frac{M_{\text{Mat2Tr}}}{\rho_s \text{ Mat2}} \right)}$$

wobei  $\rho_{d \text{ Bent}}$  = Bentonittrockendichte  
 $M_{\text{BentTr}}$  = Masse des trockenen Bentonites  
 $V_{\text{Bent}}$  = Volumen des Bentonites  
 $V_{\text{tot}}$  = totales Probenvolumen  
 $V_{\text{Mat2}}$  = Volumen des zweiten Materials  
 $M_{\text{Mat2Tr}}$  = Masse des trockenen zweiten Materials  
 $\rho_s \text{ Mat2}$  = spezifische Dichte des zweiten Materials

### 3.3 Kationenaustauschvermögen

0.5g Probe wurde in wässriger Suspension mit einer einmolaren Ammoniumacetat-Lösung pH 7 mehrmals geschüttelt. Mit dieser Behandlung wurden die am Ton und Zement

vorhandenen, austauschbaren Kationen durch  $\text{NH}_4^+$ -Ionen ersetzt. Die Probe wurde mit etwas Ammoniumchlorid versetzt und dann durch mehrmaliges AufschlÄmmen und Zentrifugieren in Wasser und dann in reinem Alkohol chloridfrei gewaschen. Nach dieser Behandlung lag der Ton in der Ammoniumform vor. In der LÖsung waren keine freien  $\text{NH}_4^+$ -Ionen mehr vorhanden. Das eingetauschte  $\text{NH}_4^+$  wurde titrimetrisch nach der Kjeldal'schen Destillation bestimmt.

### **3.4      Austauschbare Kationen**

Bei dieser Methode wurde das luftgetrocknete Probenmaterial mit einer 0.2 molaren alkoholischen AmmoniumrhodanidlÖsung mehrmals perkoliert. Dabei wurden die austauschbaren Kationen durch Ammoniumionen ersetzt, die ausgetauschten Kationen gingen als Rhodanide in LÖsung. Die alkoholische LÖsung wurde eingedampft und mit Wasser in Messkolben auf ein bestimmtes Volumen gelÖst. Die Konzentration der ausgetauschten Ionen wurde im Atomadsorptionsspektrometer (AAS) bestimmt und in mg/100g Probe umgerechnet.

### **3.5      Thermoanalytische Untersuchungen**

Die Proben (meist 100 mg) wurden auf einer Mettler-Thermowaage mit angeschlossenem Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C pro Minute in strömender Luft (1,9 Liter pro Stunde) untersucht. Als Referenzmaterial für die Differential-Thermoanalyse (DTA) wurde 50 mg geglühter Kaolin verwendet. Die gekoppelten Apparaturen erlaubten die parallele Aufzeichnung von Thermogravimetrie (TG), Differential-Thermogravimetrie (DTG), Differential-Thermoanalyse (DTA) und die Analyse der ausgewählten Massen der während der Aufheizung entstehenden Gase (MS-EGA).

### **3.6      Mineralidentifikation mit Röntgendiffraktometrie**

Die Mineralogie der Proben wurde mittels Röntgendiffraktometeraufnahmen (XRD) an Pulverpräparaten, aber auch an Schmierpräparaten qualitativ bestimmt. Die Abschätzung der Mineralanteile geht aus der Peakintensität ausgewählter Peaks unter Berücksichtigung der jeweiligen Adsorptionsfaktoren der Minerale hervor.

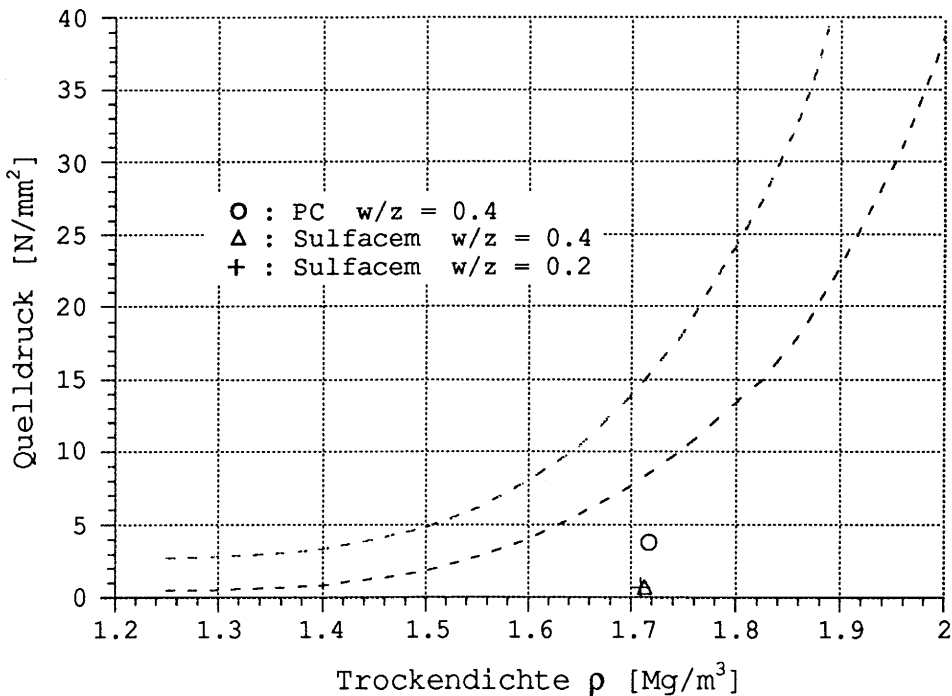
## 4 RESULTATE

### 4.1 Quelldruckversuche

Die bei Raumtemperatur gemessenen maximalen Quelldruckwerte in Funktion der Trockendichte sind in den Figuren 1 bis 7 gruppenweise dargestellt. Als Referenz dienen dabei die oberen und unteren Grenzen des Streubandes der an reinen Bentoniten gemessenen Quelldrücke. Die obere Grenze ist für den Ca-Bentonit Montigel, die untere Grenze für den Na-Bentonit MX-80 repräsentativ (BUCHER & SPIEGEL 1984).

#### 4.1.1 Versuche an reinem Zement

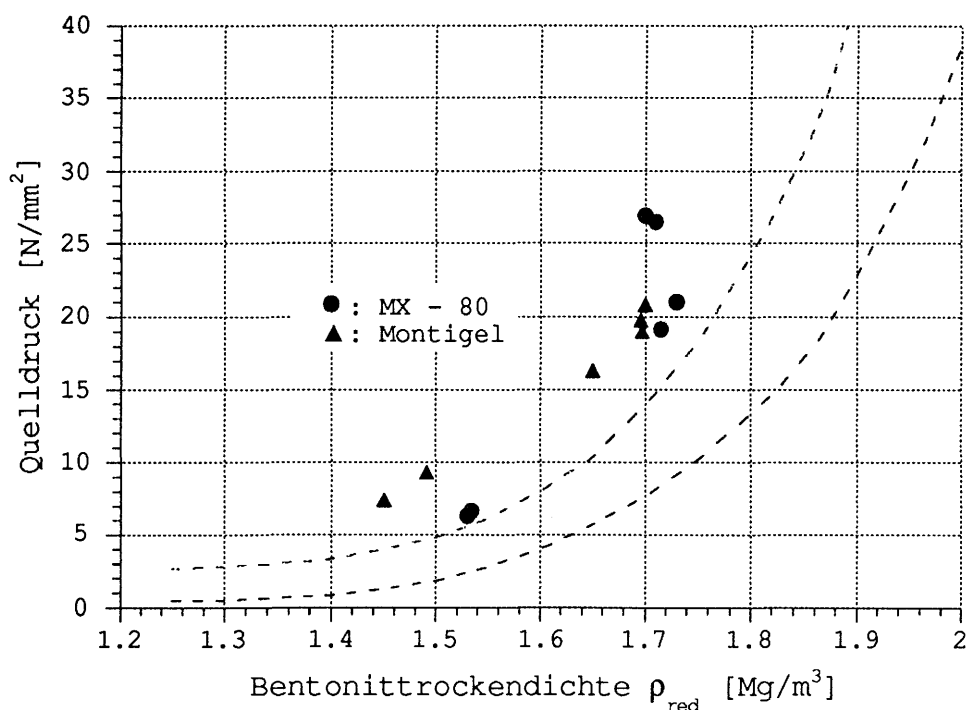
Für diese Versuche wurde der abgebundene gemahlene Zement in der Verdichtungsmulde lufttrocken verdichtet und in die Quelldruckapparatur eingebaut. Der Versuchsablauf entspricht den Versuchen mit den Zement/Bentonit Mischungen. Die Figur 1 zeigt die gemessenen Quelldruckwerte. Sowohl die PC-Probe ( $w/z = 0.4$ ) als auch beide Sulfacem-Proben ( $w/z = 0.4$  und  $w/z = 0.2$ ) zeigen einen sehr geringen Quelldruck.



Figur 1 : Quelldrücke der reinen Zemente

#### 4.1.2 Versuche mit Portlandzement

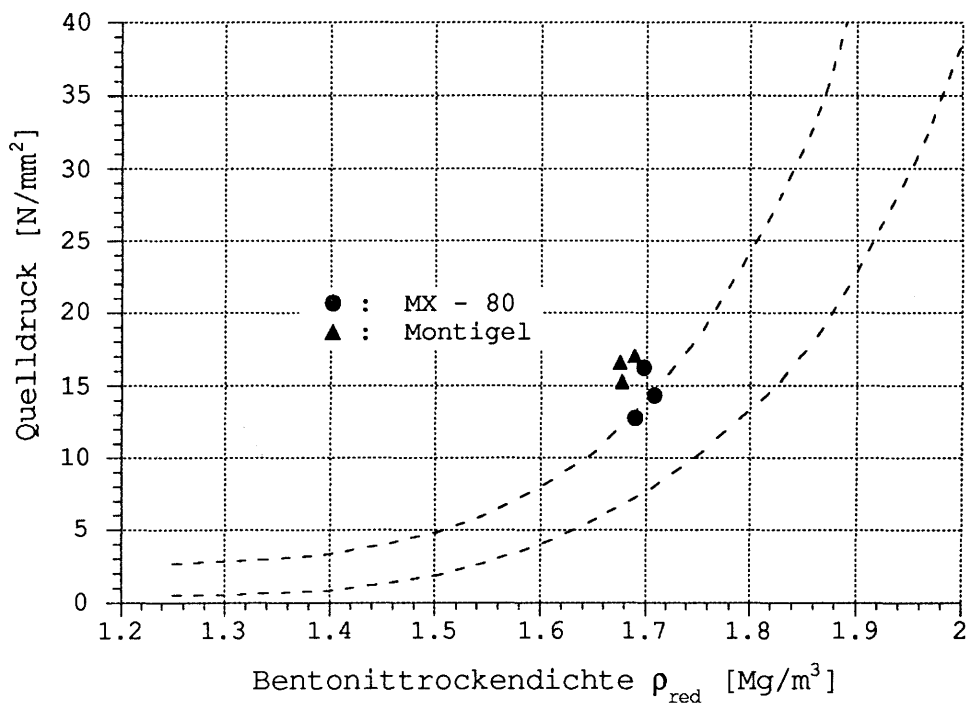
Es wurden total 12 Versuche mit 20 % Portland Zement (PC) durchgeführt. Wie es die Figur 2 zeigt, liegen die gemessenen Quelldrücke deutlich über dem Streuband der Quelldrücke von reinen Bentoniten. Ausserdem liegen die ohne Zement tiefer liegenden Quelldruckwerte von MX-80-Proben sehr nahe bei den Werten der Montigel-Proben. Zwei MX-80 Proben lieferten höhere Quelldruckwerte (ca. 27 N/mm<sup>2</sup> bei einer Bentonittrockendichte von ca. 1.7 Mg/m<sup>3</sup>). Diese Abweichung erklärt sich durch die Verwendung eines MX-80 Materials aus einer neuen Lieferung.



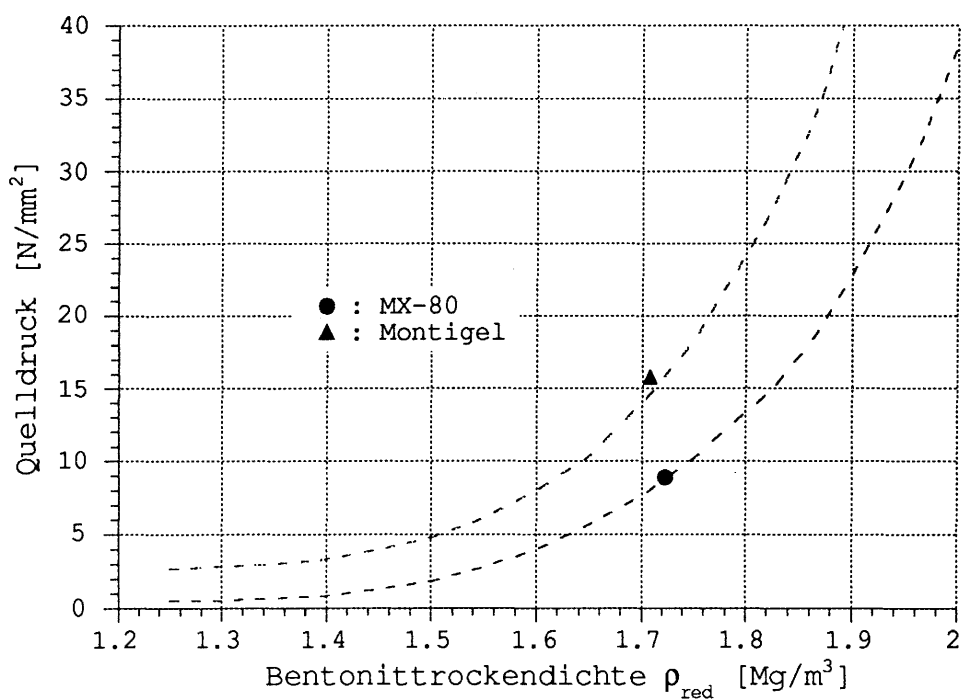
Figur 2 : Quelldrücke der Bentonite mit 20 % PC

#### 4.1.3 Versuche mit Ca(OH)<sub>2</sub> und gesättigter Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung

Die Quelldruckwerte der 6 durchgeführten Versuche mit 20 % Ca(OH)<sub>2</sub> sind in der Figur 3 dargestellt. Alle liegen in der Nähe der oberen Grenze des Streubandes. Der Quelldruck der Montigel-Proben ist somit leicht erhöht, währenddem die Quelldrücke der MX-80-Proben deutlich höhere Werte ergeben, die etwa die Werte der Montigel-Proben erreichen.



Figur 3 : Quelldrücke der Bentonite mit 20%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



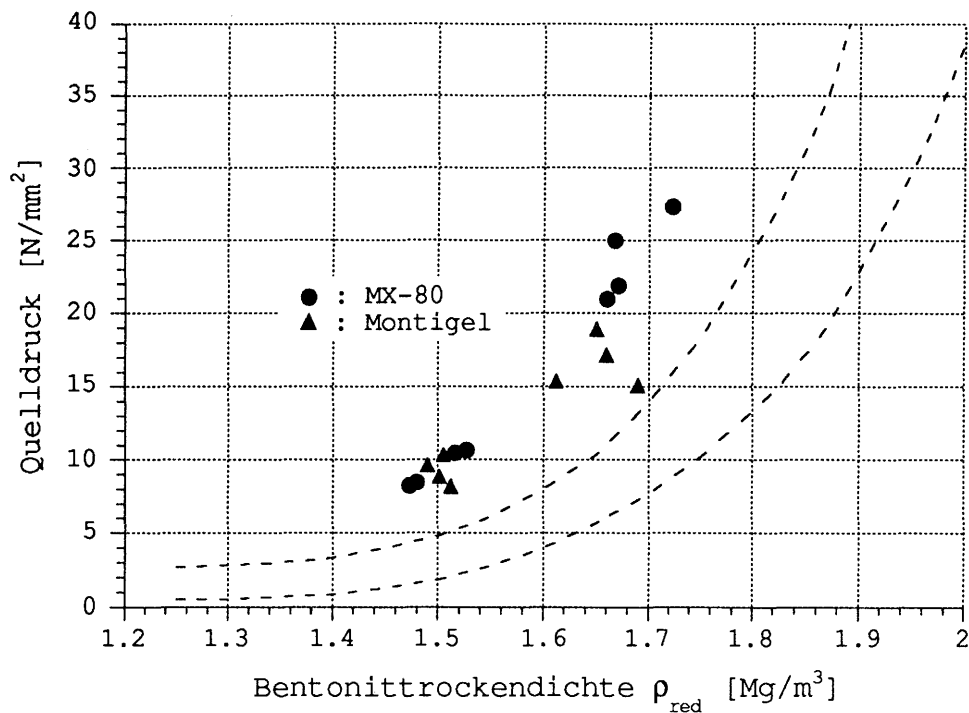
Figur 4 : Quelldrücke der Bentonite mit gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung

Zu bemerken ist, dass nach Erreichen des maximalen Quelldruckes ein Quelldruckabfall schon bei Raumtemperatur eintritt. Bei den Montigel-Proben beträgt der Quelldruckabfall nach einer Woche ca. 15 % des maximalen Quelldruckes. Bei den MX-80-Proben geht der Quelldruck um ca. 12 % zurück.

Die Verwendung von einer gesättigten  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung anstatt von Wasser für die Sättigung der Probe zeigte keinen Einfluss auf den Quelldruck. Wie die Figur 4 es zeigt, entsprechen die gemessenen Quelldrücke den Werten aus Versuchen mit destilliertem Wasser.

#### 4.1.4 Versuche mit 20 % Sulfacem

Es wurden insgesamt 16 Versuche durchgeführt. Die Figur 5 zeigt ein ähnliches Bild wie bei den Proben mit PC. Die Quelldruckwerte der Montigel-Proben bleiben gegenüber den Proben mit PC praktisch unverändert und die der MX-80-Proben erreichen die Quelldruckwerte der Montigel-Proben.

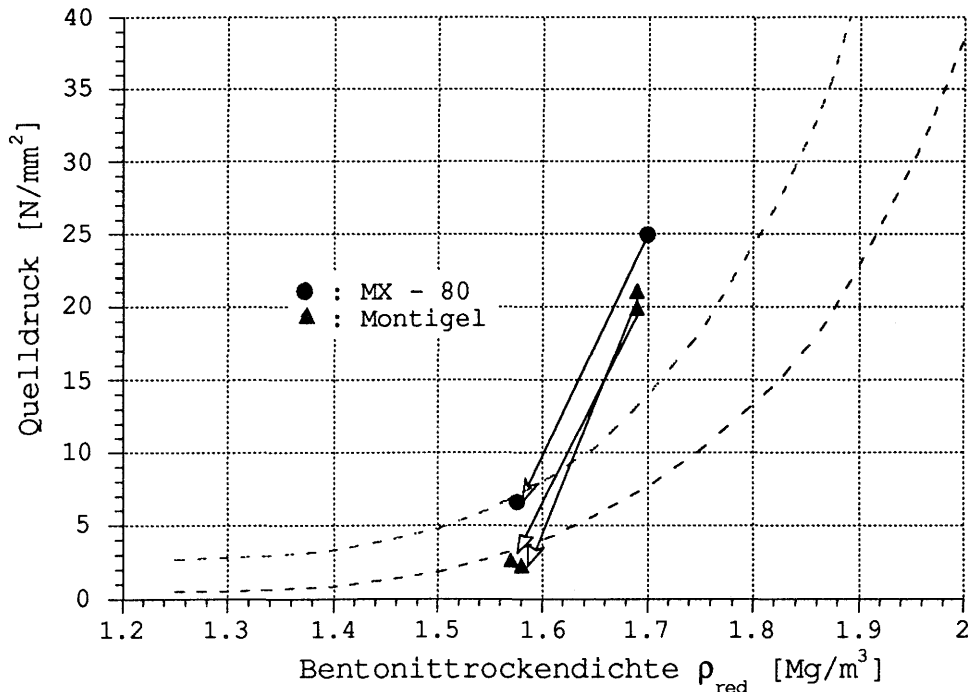


Figur 5 : Quelldrücke der Bentonite mit 20 % Sulfacem

#### 4.1.5 Versuche mit 10 % Sulfacem und zugelassener Deformation

Bei drei Proben wurde nach Ablauf des Quelldruckversuches (4 Wochen bei Raumtemperatur + 11 Wochen bei 50°C) durch Lösen der Verschraubung eine Deformation zugelassen. Bei den Versuchen mit Bentoniten stellt sich der Quelldruck entsprechend der neuer Bentonittrockendichte ein. Für diese Versuche wurden nur 10 % Sulfacem beigemischt.

Wie die Figur 6 im Vergleich mit Figur 5 zeigt, entspricht der Quelldruck vor zugelassener Deformation den Werten der Versuche mit 20 Gewichtsprozent Sulfacem. Nach erfolgter Deformation wurde der Quelldruck während vier zusätzlichen Wochen gemessen. Nach dieser Zeit blieben die Quelldruckwerte unter den erwarteten Werten. Besonders tief sind die Montigel-Proben, die unterhalb des Streubandes liegen.

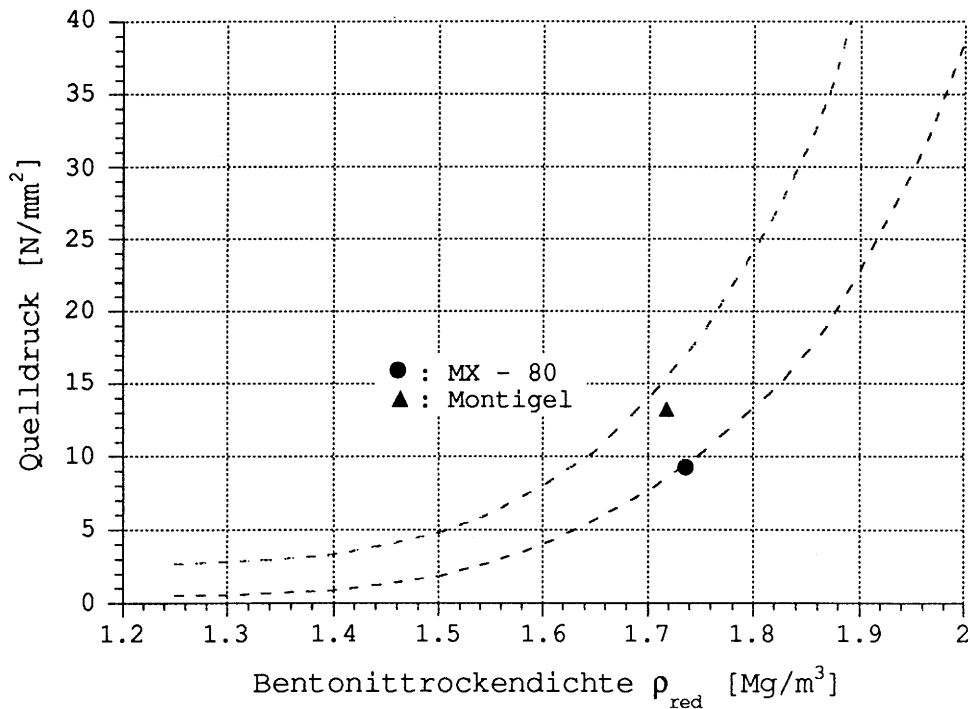


Figur 6 : Quelldrücke der Bentonite mit 10 % Sulfacem, vor und nach zugelassener Deformation

#### 4.1.6 Versuche mit einem Interface Bentonit-Zement

Um wirklichkeitsnähere Bedingungen zu untersuchen wurden zwei Versuche durchgeführt, bei denen Bentonit und Zement nicht vorgängig miteinander gemischt wurden, sondern nur über einem sog. Interface in Kontakt sind. Für diese Versuche wurde zuerst eine 5mm dicke Schicht Zement zu einer Trockendichte von  $\rho = 1.7 \text{ g/cm}^3$  verdichtet. Ueber dieser

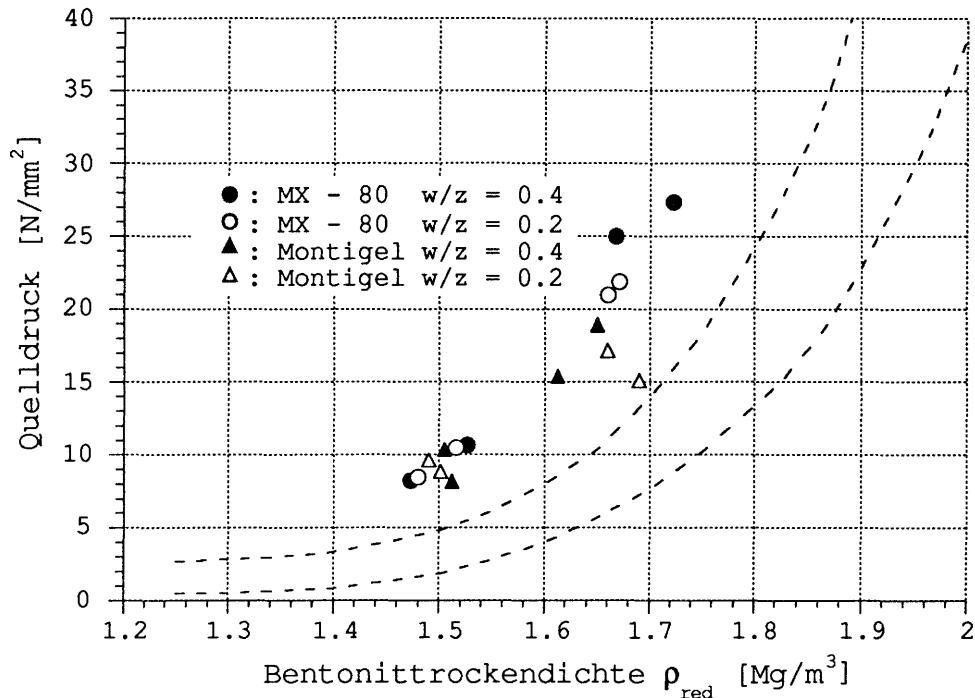
Schicht wurde dann eine Schicht Bentonit von 20mm Dicke verdichtet. Nach dem Einbau in der Quelldruckapparatur wurde der Versuch wie gewöhnlich durchgeführt. Wie es auf der Figur 7 ersichtlich ist, entsprechen die Quelldruckwerte nach einer Versuchsdauer von 8 Wochen den Werten für die reinen Bentonite.



Figur 7 : Quelldruckwerte der Proben mit dem Interface Bentonit-Zement

#### 4.1.7 Einfluss des Wasser/Zement-Faktors

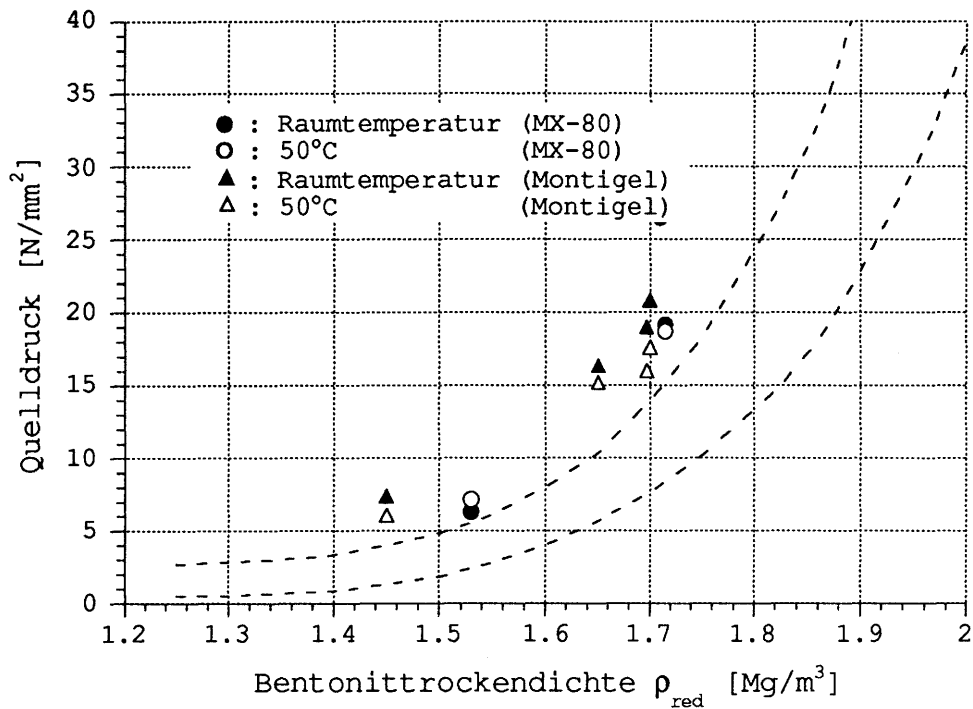
In den Versuchen mit 20 % Sulfacem wurde Sulfacem mit einem Wasser/Zement-Faktor von 0.4 und einem von 0.2 verwendet. Die Figur 8 fasst die Resultate nach Art des Bentonites und verwendeten Wasser/Zement-Faktors zusammen. Ein Einfluss des Wasser/Zement-Faktors auf das Quellverhalten kann nicht eindeutig festgestellt werden.



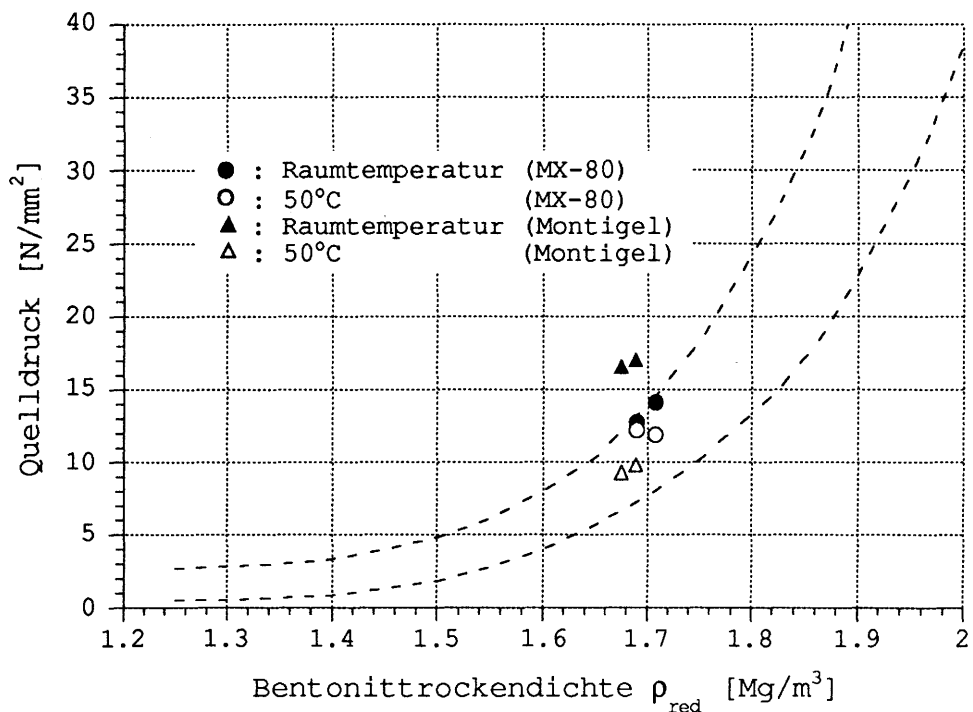
Figur 8 : Einfluss des Wasser/Zement-Faktors  
(Bentonite mit 20% Sulfacem)

#### 4.1.8 Einfluss der Temperatur

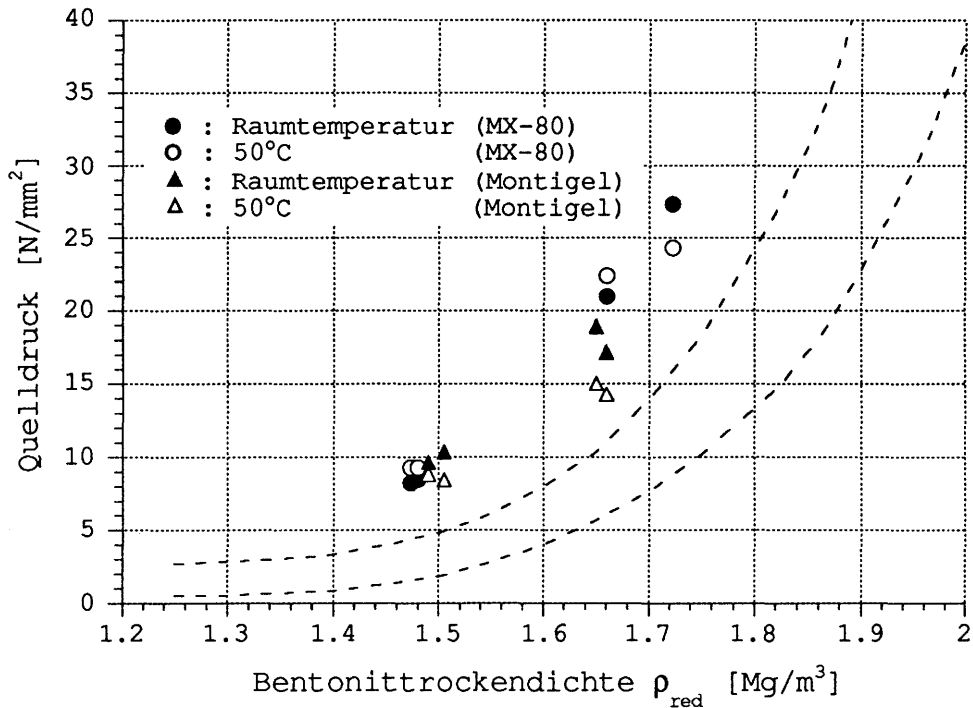
Wie es aus den Tabellen 1 bis 5 ersichtlich ist, wurden bei einem Teil der Versuche, nach anfänglichem Quellen bei Raumtemperatur, die Proben auf 50°C geheizt. Die Figuren 9 bis 11 fassen die Quelldruckwerte bei Raumtemperatur (ca. 20°C) und die Werte bei 50°C am Ende des Versuches zusammen. Es ist daraus erkennbar, dass der Einfluss der Temperatur sehr gering bleibt. Die Erhöhung der Temperatur auf 50°C verursacht bei allen Montigel-Proben einen leichten Quelldruckabfall mit Ausnahme von zwei Montigel-Proben mit 20 % Ca(OH)<sub>2</sub>, wo der Quelldruckabfall ca. 40 % beträgt. Bei den MX-80-Proben wurden sowohl kleine Zunahmen als auch geringe Abnahmen der Quelldrücke registriert.



Figur 9 : Einfluss der Temperatur (Bentonit mit 20 % PC)



Figur 10 : Einfluss der Temperatur (Bentonit mit 20 % Ca(OH)<sub>2</sub>)



Figur 11 : Einfluss der Temperatur (Bentonit mit 20 % Sulfacem)

#### 4.2 Kationenaustauschvermögen und austauschbare Ionen

Die Resultate sind in Tabelle 6 (S. 16) zusammengefasst. Das Kationenaustauschvermögen (KAV) ist bei den Quelldruckproben aus Ton/Zement durchwegs höher als die Werte für die reinen Bentonite. Der Zement allein weist selbst ein relativ hohes Kationenaustauschvermögen auf. Die Summe der KAV von 80% Bentonit und 20% Zement sollte jedoch tiefer liegen als die KAV der reinen Bentonite. Es müssen sich demnach während der Versuchsdauer in den Quelldruckapparaturen neue Phasen mit einem höheren Kationenaustauschvermögen gebildet haben.

Der Na-Bentonit MX-80 hatte sich teilweise in einen Ca-Bentonit umgewandelt. Die bei einigen Proben extrem hohen Calcium-Werte bei den austauschbaren Ionen rührt von der relativ hohen Löslichkeit des Calciumhydroxids (Portlandit) in Alkohol her. Die am Anfang der Untersuchungen gemessenen Aluminiumkonzentrationen waren so gering, dass bei späteren Messungen die Bestimmung weggelassen wurde.

Tabelle 6

Wassergehalt lufttrocken, austauschbare Kationen und Kationenaustauschvermögen (KAV) der Bentonit-Zement-Proben, bezogen auf die ofentrockene (105°C) Substanz.

Probe	Wasser- gehalt	mäq/100g austauschbare Kationen				Summe mäq/100g	KAV mäq/100g
		Na %	K %	Ca %	Mg %		
MX-80	6.6	62.4	0.2	7.4	3.0	73.0	75.7
Montigel	10.6	2.0	1.5	43.8	22.2	70.3	68.1
Zement PC	7.9	1.6	7.6	376.2	0.3	385.8	47.4
Zement SC.2	3.5	1.8	2.4	422.7	0.4	427.4	29.0
Zement SC.4	2.8	1.2	0.1	375.0	0.5	377.1	25.4
A 426	16.0	52.0	1.1	58.6	0.1	111.7	86.4
A 459	5.6	39.5	0.4	41.7	0.2	81.8	84.5
A 457	5.9	41.6	0.4	39.8	0.1	82.0	83.6
A 467	4.1	41.9	0.5	47.0	0.2	89.7	76.5
B 366	13.9	1.5	1.5	113.2	0.1	116.4	74.4
B 462	15.0	1.9	0.7	87.9	0.1	90.0	78.0
B 475	6.2	1.0	0.7	100.8	0.3	102.7	76.2
A 484	1.7	56.5	0.4	5.3	1.3	63.6	73.0
B 485	4.5	1.3	1.4	51.3	17.9	72.1	65.7
A 515	3.0	-	-	-	-	-	72.5
B 516	9.1	-	-	-	-	-	73.0
A 532	9.3	-	-	-	-	-	73.9
B 535	10.1	-	-	-	-	-	69.0
B 536	9.8	-	-	-	-	-	68.8

### 4.3 Thermoanalyse kombiniert mit Gasanalyse

Die Thermogravimetriekurven (TG) wurden in verschiedene Thermoreaktionsbereiche eingeteilt, die sich eigentlich überlappen und erst mit Hilfe der Gasanalyse (MS-EGA) interpretiert werden können. Um jedoch die Gewichtsabnahmen mit der Aufheiztemperatur der verschiedenen Proben besser vergleichen zu können, wurden die Bereiche aneinandergereiht und folgende Hauptreaktionen den Bentoniten und Zementen zugeordnet :

- 25 - 220 °C Abgabe des adsorbierten Wassers
- 220 - 320 °C Abgabe des stärker adsorbierten Wassers
- 320 - 440 °C Oberflächengebundenes Wasser, Zementhydrate
- 440 - 530 °C Hydroxyl-Wasser, Zersetzung Calciumhydroxid
- 530 - 630 °C Strukturwasser der Bentonite
- 630 - 830 °C Zersetzung der Karbonate
- 1000 °C Phasenumwandlungen

In Tabelle 7 (S.18) sind die so aufgeteilten, thermogravimetrischen Daten der untersuchten Proben aufgelistet. Daraus ist ersichtlich, dass die Quelldruckproben mit Zement und Calciumhydroxid durchwegs einen höheren Anteil an adsorbiertem Wasser hatten. Auch enthielten diese Proben mehr von dem an Calciumionen stärker adsorbierten Wasser im Bereiche 220 - 320 °C. Die Calciumhydroxidzerersetzung konnte nur bei den reinen Zementen und bei Proben, die nur kurze Zeit in den Quelldruckapparaturen waren (Figuren 12 bis 16), quantifiziert werden. So enthielten die gemessenen Zementproben, berechnet aus der Gewichtsabnahme im Bereich 440 - 530°C, zwischen 18 und 20% Portlandit (Figur 12). Sichtbare Veränderungen der Smektit-Struktur aus der Hydroxylentwässerung zwischen 530 und 630°C liessen sich wegen der Entwässerung der Zementhydrate nicht eindeutig ausmachen. Teilweise enthielten die Quellproben einen höheren Karbonatgehalt, welcher aus der thermischen Karbonatzerersetzung zwischen 630 - 830 °C abgeleitet wurde.

### 4.4 Phasenanalyse mit Röntgendiffraktometrie

Bei den reinen Zementproben konnten neben der röntgen-dominanten Portlandit-Phase noch Reste der Klinker-mineralien Alit und Belit ausgemacht werden (Figur 17). Das CSH-Gel ist als breiter Untergrundspeak beim Reflexionswinkel  $2\theta = 30^\circ$  angedeutet (Figur 17). Bei den Mischungen der Bentonite mit Zement sind kaum andere Phasen neben Quarz, Smektit, Feldspäten und teilweise Muscovit (Montigel) bei den Bentoniten und Portlandit bei den Zementen zu sehen (Figuren 17 bis 21). Deutlich ist die Verschiebung des Basisreflexes des Na-Smektits zum Ca-Smektit zu beobachten (Figur 18). Teilweise tritt vor allem bei den MX-80 - Proben zusätzlich noch ein Cristobalit-Peak auf (Figur 20).

Tabelle 7

Thermoanalytische Untersuchungen : Aufnahme von 100mg Probe mit  
10°C/min in Luft. Gewichtsverluste in Prozent der eingewogenen Probe.

Probe	25-220	220-320	320-440	440-530	530-630	630-830	-1000	Σ
MX-80	6.0	0.2	0.3	0.4	1.0	3.0	0.1	11.1
Montigel	9.4	0.5	0.4	0.9	1.4	2.7	0.2	15.5
Zement PC	6.5	4.0	2.5	4.4	0.6	2.1	0.6	20.8
ZementSC.4	4.1	2.8	2.2	5.1	0.6	1.7	0.4	16.9
MX-80+PC	7.6	0.5	0.5	0.5	0.6	3.6	0.1	13.4
Mont.+PC	9.8	1.1	0.7	1.1	1.3	2.7	0.2	16.9
Portlandzement 20% w/z 0.4								
A 425	10.6	0.9	0.8	0.9	1.3	2.2	0.2	16.9
A 426	13.8	1.2	0.8	0.7	1.0	2.1	0.1	20.2
B 365	11.0	1.6	0.9	1.2	1.7	2.7	0.4	19.6
B 366	10.5	2.1	0.9	1.2	1.5	2.8	0.3	19.4
Sulfacem 20% w/z 0.4								
A 457	6.8	1.2	0.5	0.6	1.0	2.7	0.2	13.0
B 462	13.3	2.7	0.9	1.7	1.9	1.3	0.1	21.9
Calciumhydroxidwasser								
A 484	2.7	0.2	0.3	0.4	0.8	3.4	0.1	7.9
B 485	5.5	1.6	0.5	1.2	1.2	2.8	0.2	13.2
Calciumhydroxid, fest 20%								
A 515	6.5	0.7	0.6	1.8	1.2	4.2	0.2	15.2
A 547	12.5	1.7	1.2	0.9	1.4	1.8	0.1	19.6
A 549	13.5	1.6	1.2	1.0	1.4	1.6	0.1	20.4
B 516	7.0	1.9	1.1	1.9	1.2	4.2	0.7	18.0
B 548	12.9	2.0	1.2	1.1	1.2	2.7	0.7	21.5
B 550	14.0	2.0	1.1	1.0	1.2	2.6	0.3	22.2

Beim Cristobalit ist es noch unklar, ob dies eine Neubildung oder zufällige Anreicherung in den röntgenographischen Proben war, da praktisch jeder Bentonit noch etwas Cristobalit aus seiner Entstehungsgeschichte enthält. Es konnten keine Hinweise auf Calciumaluminat- und Zeolit-Phasen gefunden werden, welche in der Literatur sonst bei der Reaktion von Tonen mit Calciumhydroxid beobachtet wurden (BALDAR & WHITTIG, 1968; HILT & al., 1961).

#### **4.5 Untersuchungen am British Geological Survey**

Die Resultate von MILODOWSKI & al. (1990) sollen hier kurz zusammengefasst werden. Es wurden Proben von Quellversuchen mit MX-80 und Montigel ohne Zementzusatz und die Proben A543 und B544 nach 11 Wochen Quelldruckmessung mit verschiedenen Methoden untersucht.

Mit der Röntgendiffraktometrie wurde auch bei der Quelldruckprobe mit Zement A543 die Umwandlung des MX-80 in die Ca-Form beobachtet, und die Proben A543 und B544 enthielten auch weniger Quarz, dafür, vor allem bei A543, zusätzlich noch Cristobalit.

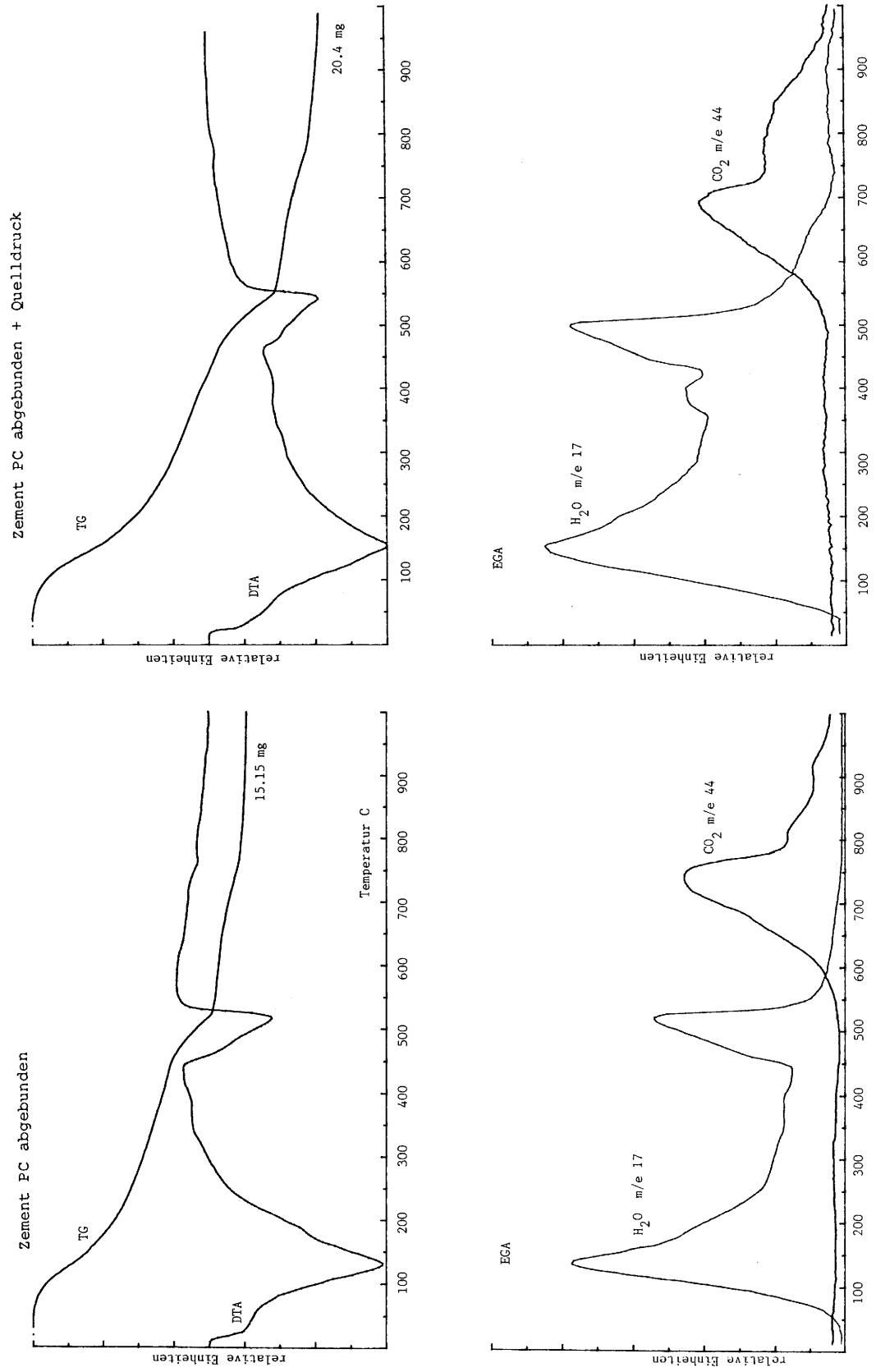
Die TG/DTG-Untersuchungen mit einer Stanton-Redcroft-Apparatur ergaben keine signifikanten Unterschiede zu den unbehandelten Bentoniten, ausser dass die Proben A543 und B544 mehr adsorbiertes Wasser aufwiesen.

Die Untersuchungen mittels Infrarotspektroskopie bestätigten die Beobachtungen der Röntgendiffraktometrie, dass weniger Quarz in den Quelldruckproben und dafür zusätzlich Cristobalit vorhanden waren. Auch der Anteil der Karbonate hatte zugenommen. Die Bandenlage der Karbonate weist mehrheitlich auf Aragonit hin. Kleine Unterschiede bei den Fe-OH-, Mg-OH- und Al-OH-Streckschwingungen wurden als eine Anreicherung von Fe und Mg auf Kosten von Al in der Oktaederschicht interpretiert.

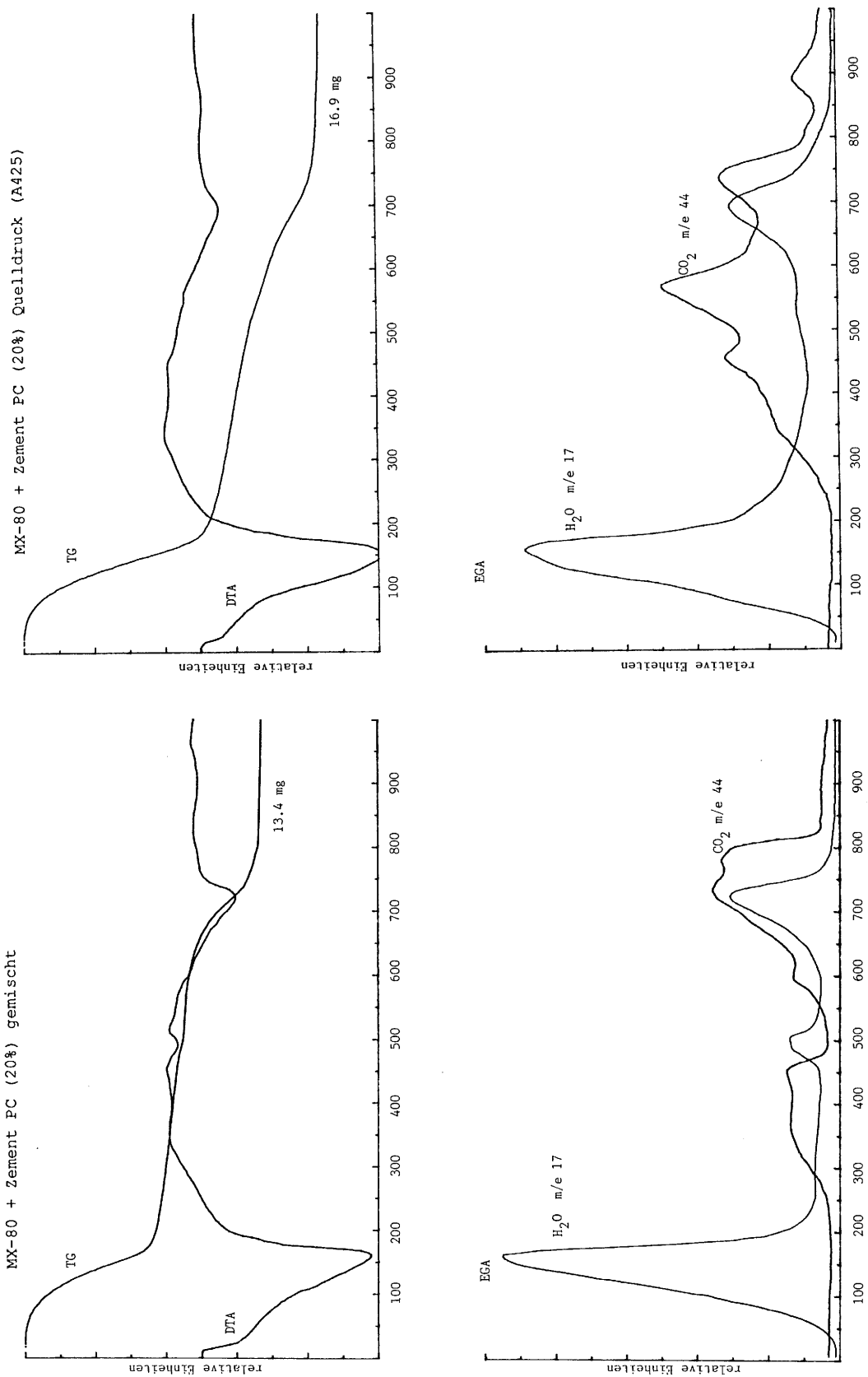
Im Transmissionselektronen-Mikroskop (TEM) wurde keine Aenderung der Smektit-Morphologie beobachtet, aber es wurden bei den Proben A543 und B544 zusätzlich Bereiche mit feinem fibrösem Material zwischen den Zementhydraten und den Smektiten gesehen.

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden keine Unterschiede in der Morphologie beobachtet. Es konnte nicht zwischen den Smektiten und Zementhydraten unterschieden werden. Auch liessen sich keine Neubildungen von Zeoliten oder anderen kristallinen Mineralphasen ausmachen.

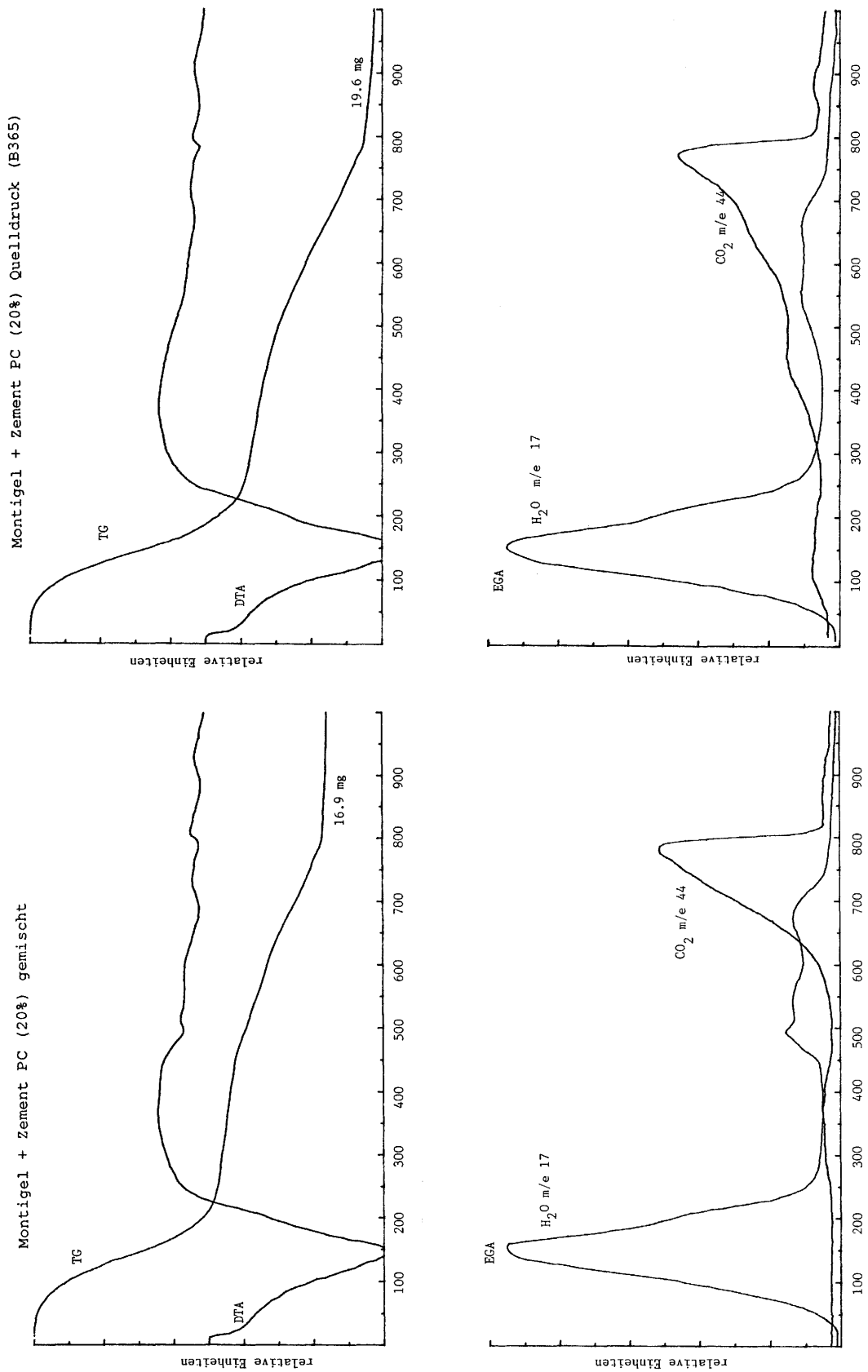
Die analytische Transmissions-Elektronenmikroskopie (ATEM) bestätigt die Infrarot-Daten der Abnahme von Al und der Zunahme von Mg in der Oktaederschicht der Smektite.



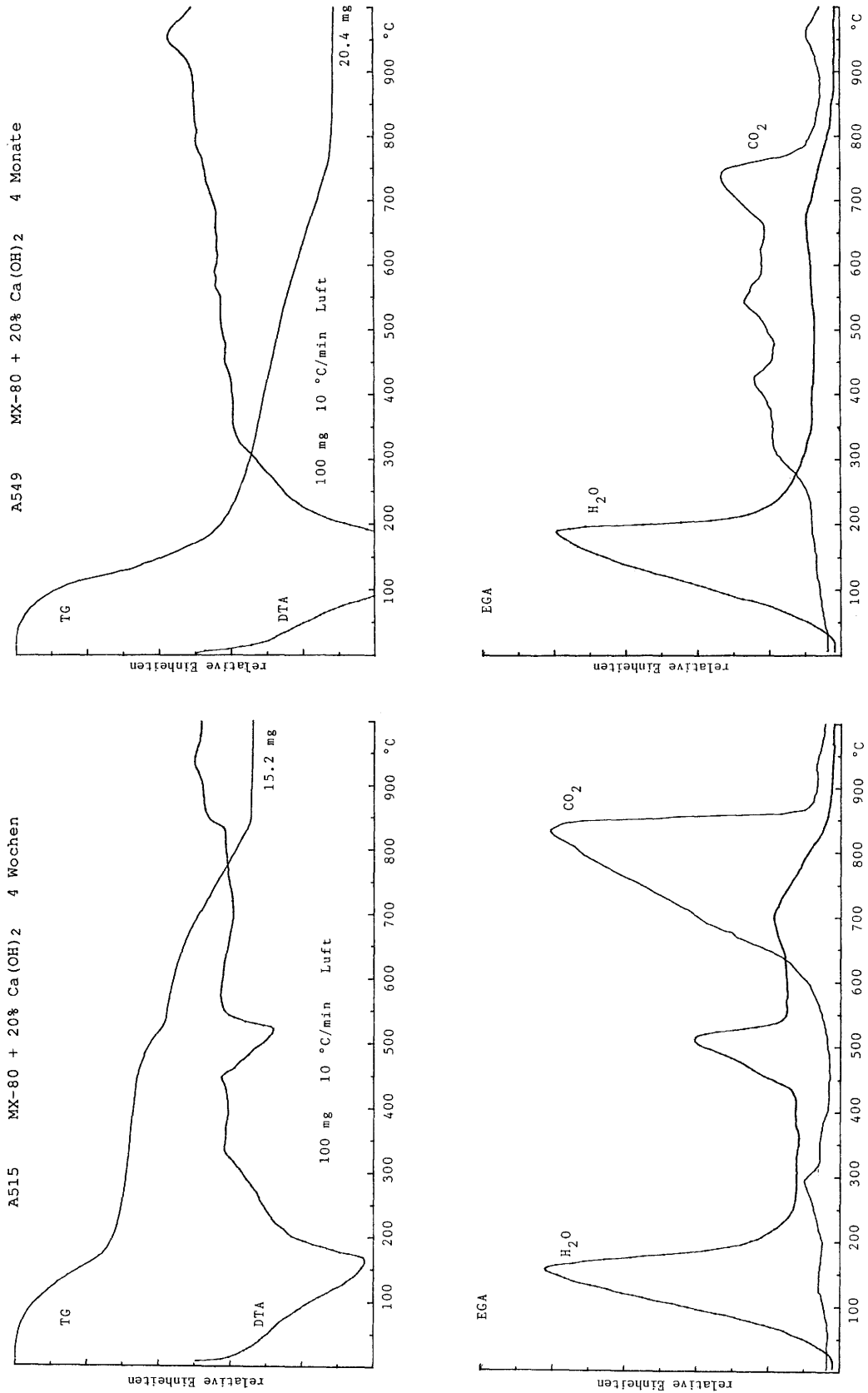
Figur 12: Thermoanalyse mit der Analyse der entstehenden Gase von abge bundenem Portlandzement vor und nach den Quelldruck-messungen.



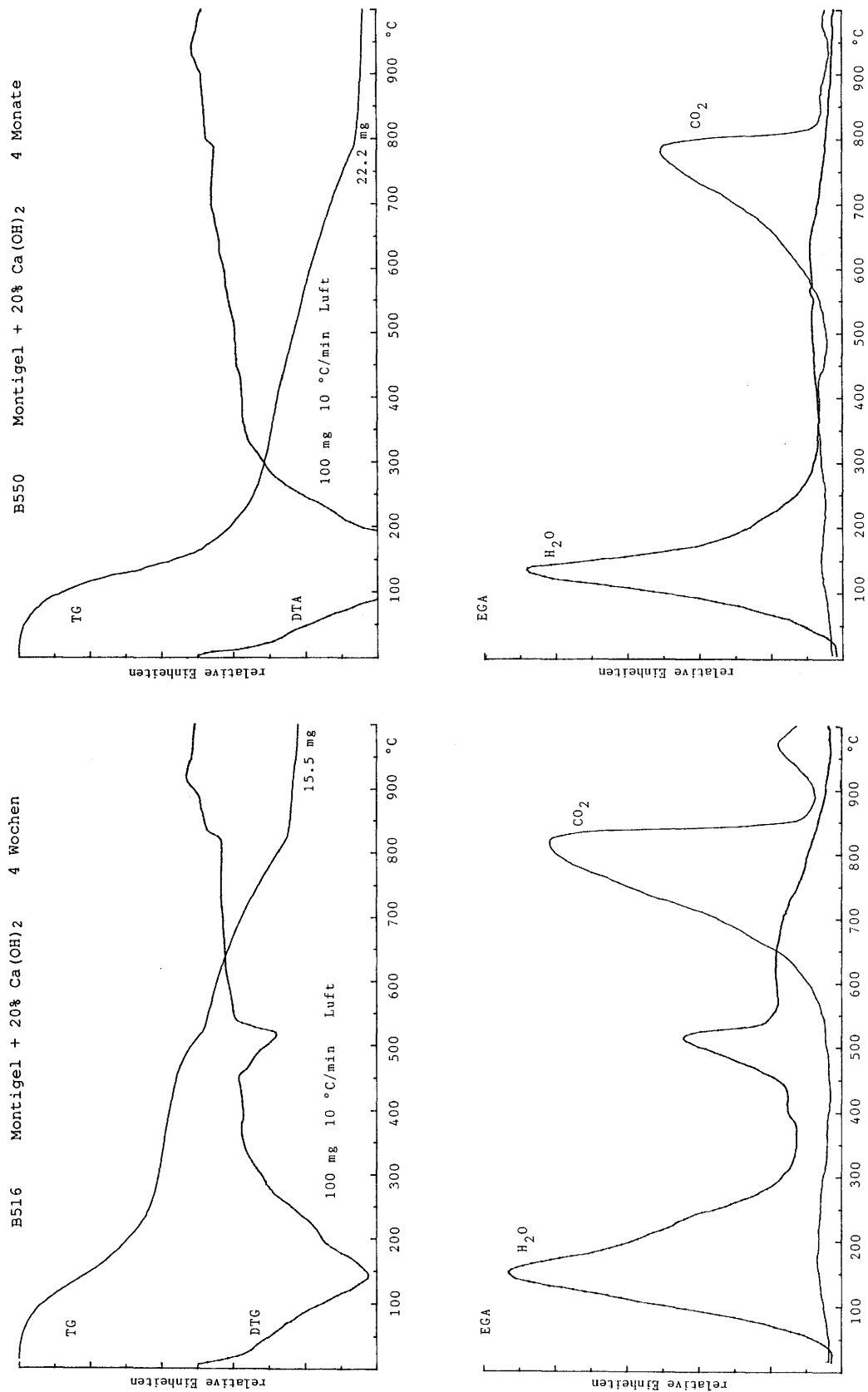
Figur 13: Thermoanalyse mit der Analyse der entstehenden Gase von MX-80 mit 20% abgebundenem Portlandzement vor und nach den Quelldruckmessungen.



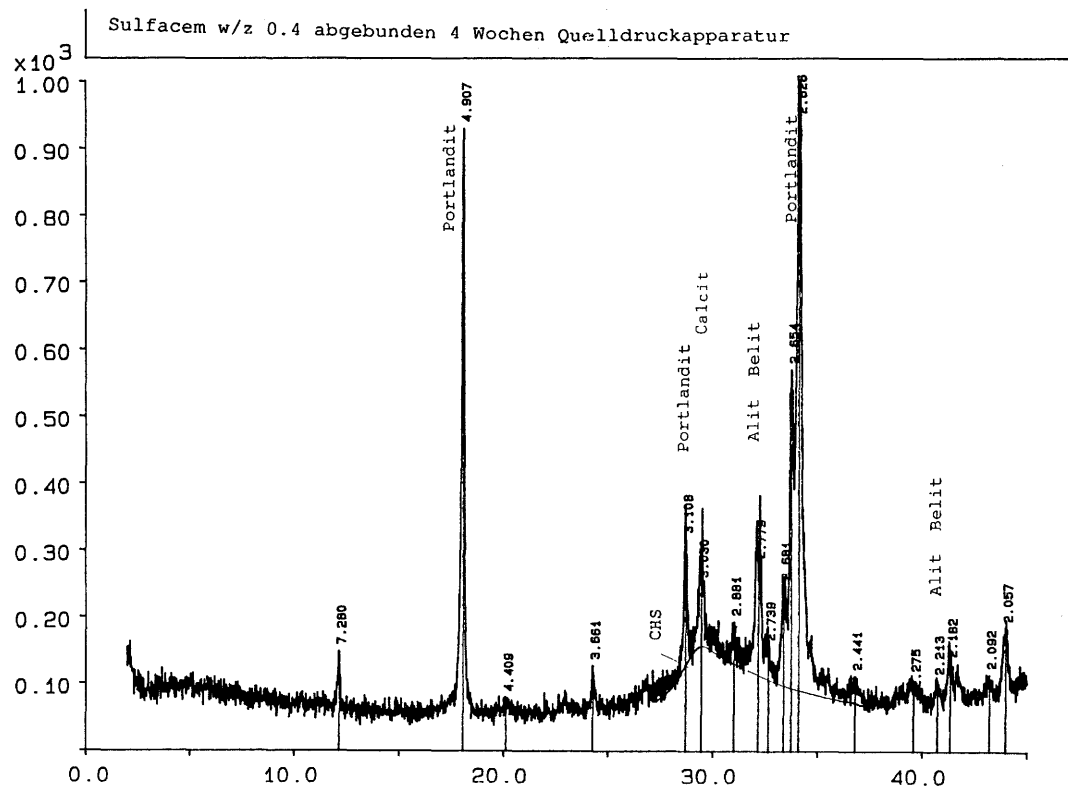
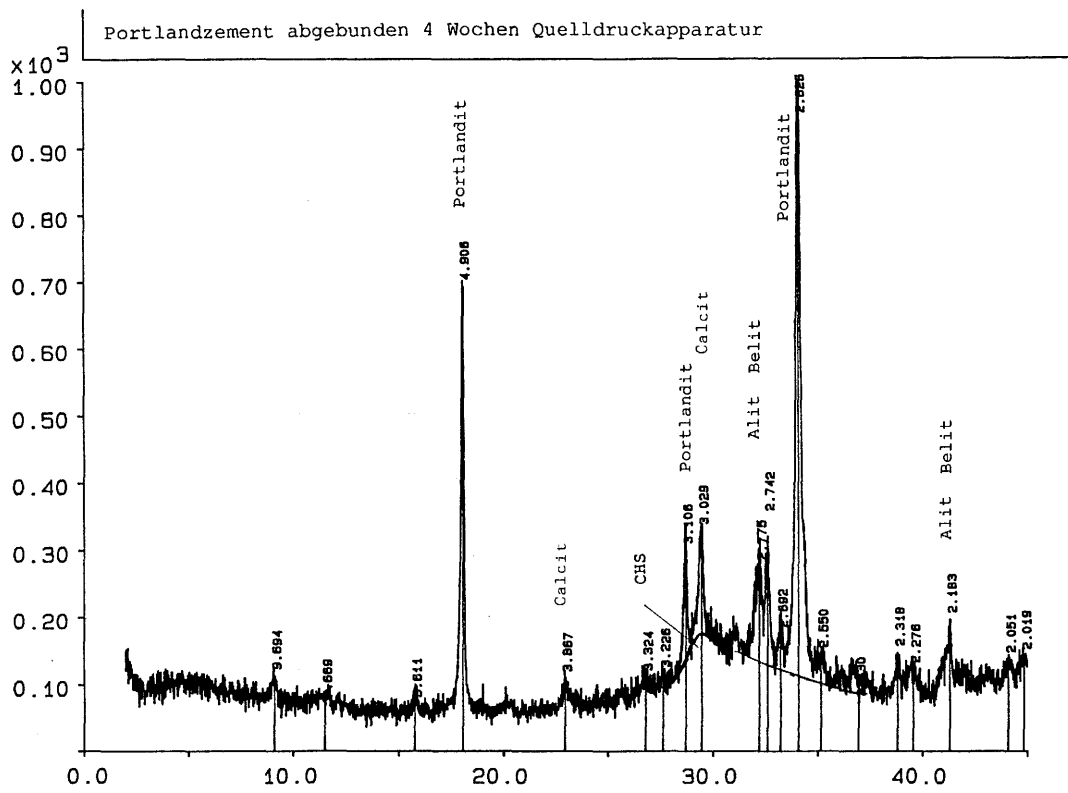
Figur 14: Thermoanalyse mit der Analyse der entstehenden Gase von Montigel mit 20% abgeduntem Portlandzement vor und nach den Quelldruckmessungen.



Figur 15: Thermoanalyse mit der Analyse der entstehenden Gase von MX-80 mit 20% abgebundenem Portlandzement nach 4 Wochen und 4 Monaten Quelldruckmessungen.

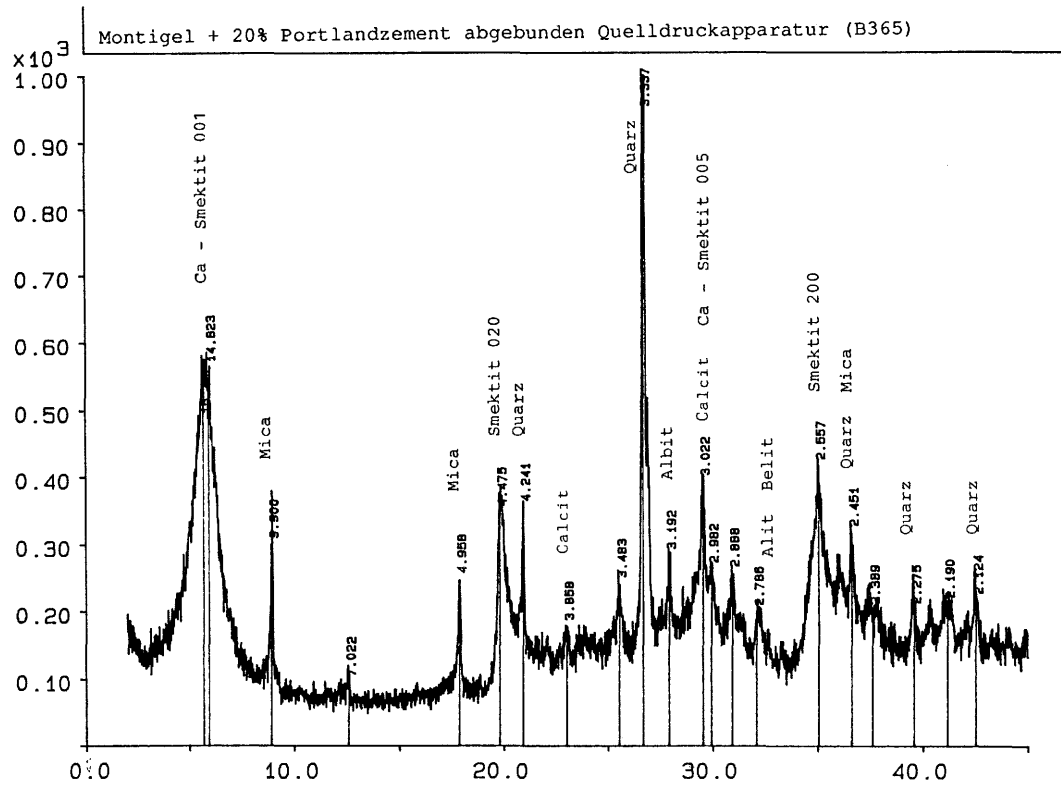
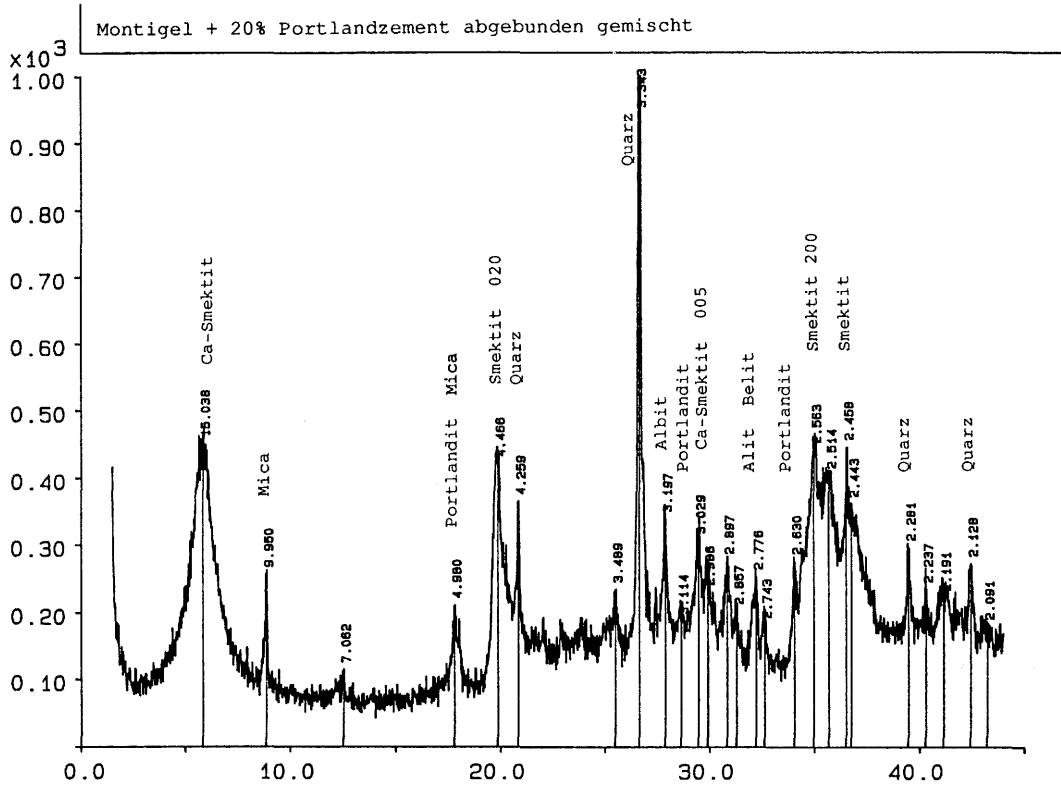


Figur 16: Thermoanalyse mit der Analyse der entstehenden Gase von Montigel mit 20% abgeduntem Portlandzement nach 4 Wochen und 4 Monaten Quelldruckmessungen.

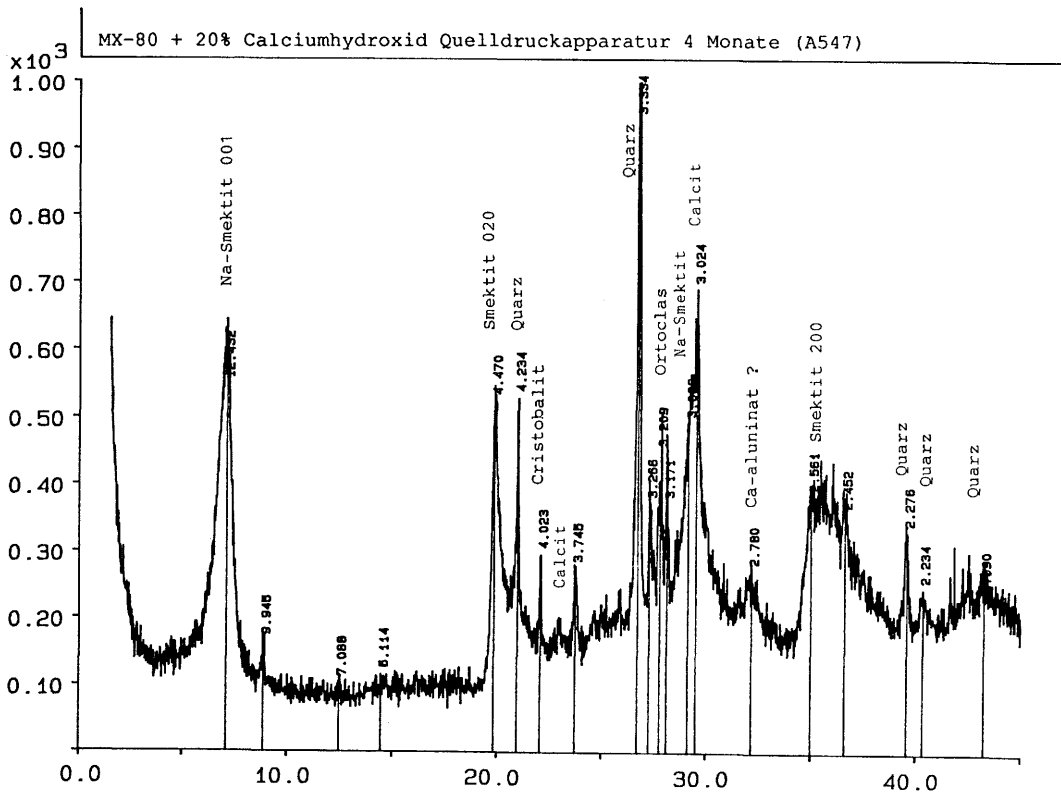
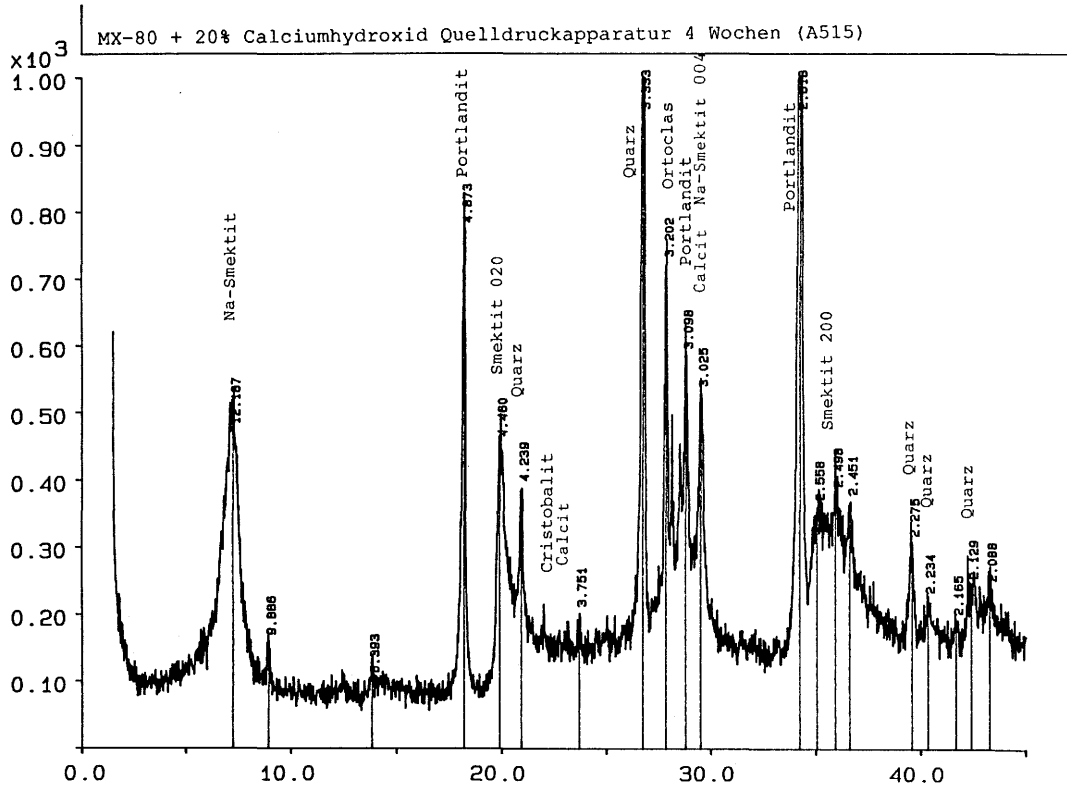


Figur 17: Diffraktometeraufnahmen von abgebundenem Portlandzement und Sulfacem (w/z = 0.4) nach 4 Wochen in den Quelldruck-apparaturen.

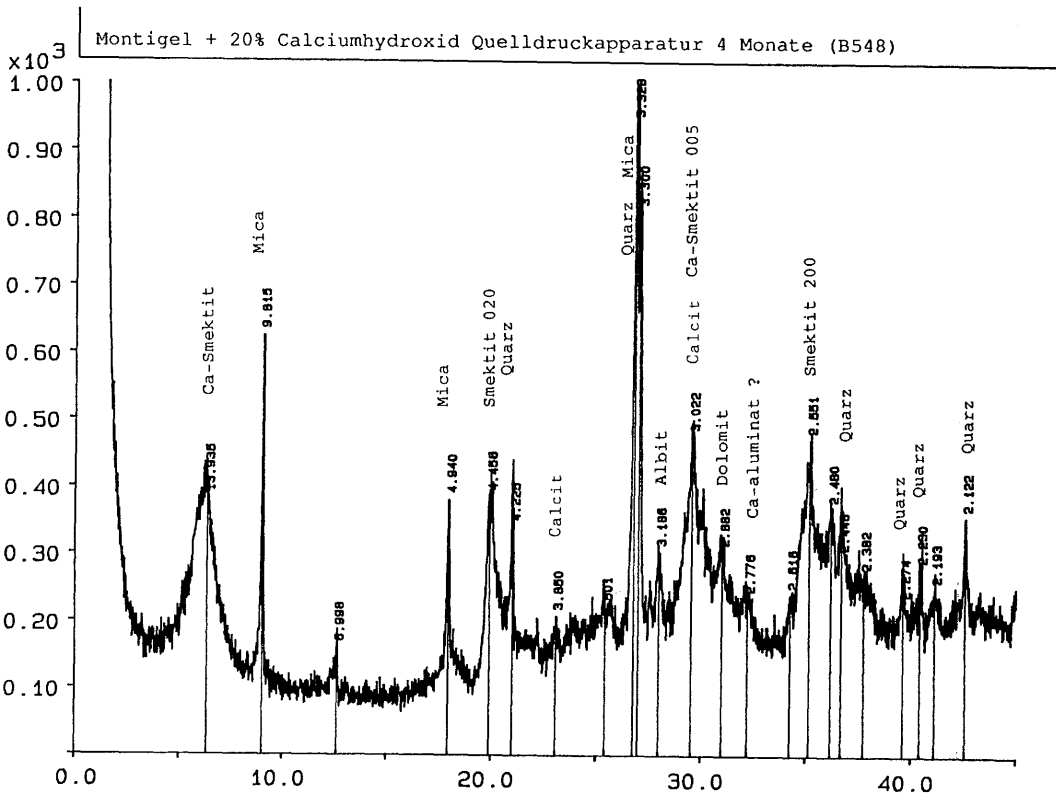
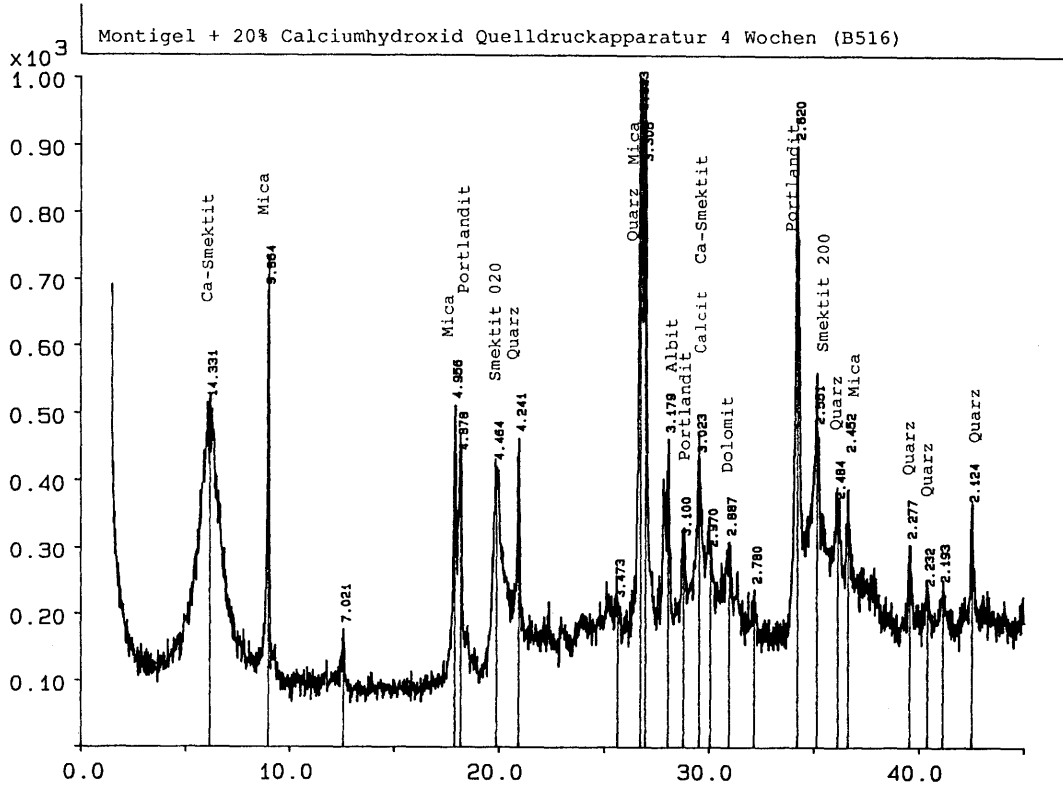




Figur 19: Diffraktometeraufnahmen des Bentonits Montigel mit 20% abgebundenem Portlandzement vor Einbau und nach 7 Wochen in der Quelldruckapparat.



Figur 20: Diffraktometeraufnahmen des Bentonits MX-80 mit 20% Calciumhydroxid (syn. Portlandit) nach 4 Wochen und 4 Monaten in den Quelldruckapparaturen.



Figur 21: Diffraktometeraufnahmen des Bentonits Montigel mit 20% Calciumhydroxid (syn. Portlandit) nach 4 Wochen und 4 Monaten in den Quelldruckapparaturen.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG DER RESULTATE

### 5.1 Quelldruckversuche

Die reinen abgebundenen Zemente zeigten einen sehr geringen Quelldruck. Die Beimischung von Zement, sei es Portland-Zement (PC) oder sulfatresistenter Zement (Sulfacem), zu den Bentoniten verursachte eine deutliche Erhöhung der Quelldrücke gegenüber den Quelldrücken von reinen Bentoniten. Auch hatten die Beimischung von 10 % Sulfacem die gleiche Wirkung wie die Beimischung von 20 % Sulfacem. Die Quelldruckversuche mit anschliessender erlaubter Quellung deformation zeigten, dass dann das Quellvermögen der Zement-Bentonit-Proben reduziert war. Ein stärker eingeschränktes Quellvermögen wurde vor allem bei den Montigel-Proben gemessen.

Die Mischungen mit dem Na-Bentonit MX-80 wiesen Quelldrücke auf, die in der gleichen Grössenordnung lagen wie die Quelldrücke von reinem Ca-Bentonit Montigel.

Die Aenderung des Wasser/Zement-Faktors von 0.2 auf 0.4 hatte keinen messbaren Einfluss auf die Quelldruckwerte gehabt.

Bei den zwei Versuchen mit einem Interface Bentonit-Zement entsprachen die Quelldruckwerte den Werten für die reinen Bentonite.

Auch die Zugabe von einer gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung, anstatt von destilliertem Wasser als Quellungsflüssigkeit beeinflusste den Quelldruck nicht.

Die Beimischung von 20 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hatte wenig Einfluss auf den Ca-Bentonit Montigel, erhöhte aber die Quelldruckwerte des Bentonites MX-80 auf die Höhe der Quelldruckwerte der Ca-Bentonit-Proben. Nach Erreichen eines maximalen Wertes fällt der Quelldruck um bis zu 15 % bei Raumtemperatur ab. Diese Versuche weisen darauf hin, dass die markante Erhöhung der Quelldrücke bei der Zugabe von Zement nicht auf Interaktionen von Portlandit und Bentonit zurückzuführen sind, sondern dass durch die Bildung von neuem CSH-Gel aus den abgebundenen Zementen der Quellungsraum für die Bentonite eingeschränkt wird.

Eine Temperaturerhöhung auf 50°C verursachte bei zwei Montigel-Proben mit 20 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  einen Quelldruckabfall von ca. 40 %. Sonst war der Einfluss bei den anderen untersuchten Proben gering.

## 5.2 Mineralogische Analysen

Die mineralogischen Untersuchungen weisen darauf hin, dass in den Quelldruckapparaturen die Smektit-Teilchen und die Begleitminerale Quarz und Feldspäte in den Bentoniten teilweise mit dem abgebundenen Zement weiterreagieren. Diese Reaktion wird wahrscheinlich durch den beim erneuten Abbindeprozess des nicht vollständig abgebundenen Zementes entstandenen Portlandit verursacht. Nach den Untersuchungen von MILODOWSKI & al. (1990) bilden sich zwischen den Smektit-Teilchen Brücken aus neuen Zementhydraten und vermutlich auch Calciumkarbonaten. Diese Zementhydrate könnten wahrscheinlich die Vorstufe der von HILT & al. (1961) beobachteten Bildung kristalliner Calciumaluminat-hydrate sein. Damit würde auch die von MILODOWSKI & al. (1990) gemessene Abnahme von Aluminium aus der Oktaederschicht der Smektite erklärt werden.

Alle Proben erscheinen nach dem Ausbau hart und kaum quellfähig. Vermutlich wird durch die Verkittung der Smektit-Teilchen mit den Calciumaluminat-Hydraten ein Teil des Quelldruckes und der Quelldeformation bei erneuter Wasseraufnahme stark reduziert. Die Verkittung durch Zementhydrate dürfte hauptsächlich auf die Reaktion des Calciumhydroxids (Portlandit) mit den Kanten der Smektit-Teilchen zurückzuführen sein. Bei den reinen Zementproben hatte der Portlandit nach 8 Wochen in den Quelldruckapparaturen kaum abgenommen, wohingegen eine ähnliche Menge in den zugemischten Bentoniten nach 11 Wochen aufgebraucht war. Der Natriumbentonit MX-80 hatte sich dabei teilweise in einen Calcium-Bentonit umgewandelt. Aluminium-Ionen wurden bei den austauschbaren Kationen kaum gefunden.

## 6 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Durch die Beimischung von Zement zu den untersuchten Bentoniten stiegen die Quelldrücke deutlich gegenüber den Quelldrücken der reinen Bentonite an. Dieser Befund steht generell in Einklang mit den Berechnungen von Eikenberg (1992) bzgl. der Volumenzunahme bei der Bentonitdegradation in stark alkalischem Milieu. Diesem theoretischen Ansatz widersprechen die Versuche mit 20% Portlandit-Beimengungen zu den Bentoniten. Dabei wurden Quelldrücke beobachtet, die wenig oberhalb des Streubandes der Quelldrücke der reinen Bentonite lagen. Auch konnten die postulierten neuen Phasen von Kalifeldspäten und des Ca-Zeolithen Laumontit nicht nachgewiesen werden.

Trotz der erhöhten Quelldrücke bei der Beimischung von Zement zu den Bentoniten war das Quellvermögen (mögliche Volumenvergrößerung) eingeschränkt. Diese Aussagen wurde durch die Quelldruckversuche mit anschliessender erlaubter

Quelldeformation und durch die ausgebauten, nach Augenschein harten und wenig quellfähigen, Bentonitproben bestätigt. Durch die Verkittung der Montmorillonit-Teilchen durch neugebildete Zementhydrate waren die Quelldrücke und Quelldeformationen bei erneuter Wasseraufnahme stark reduziert.

Diese oben beschriebenen Reaktionen des Zementes mit den Bentoniten könnten sich prinzipiell ungünstig auf ein Versiegelungskonzept auswirken, bei denen Wechselwirkungen zwischen Bentonit und Zementstein/Beton möglich sind. Jedoch ist zu prüfen, inwieweit die Versuchsergebnisse, die stark durch die, in Zusammenarbeit mit der Nagra gewählten harten Randbedingungen des Zumischens von Zement, geprägt sind, auf reale Verhältnisse des Kontaktes von Bentonit-Zementstein/Beton übertragen werden können. Eikenberg (1992) erwähnt in seiner Arbeit, dass bei Wechselwirkungsexperimenten mit einem Interface Bentonit/Zement möglicherweise nur eine dünne Bentonitschicht direkt am Kontakt zum Zement alteriert und damit das Eindringen der alkalischen Zementlösungen in die Bentonitmatrix sehr stark gehemmt wird. In diese Richtung weisen auch unsere zwei Versuche des Interface Bentonit-Zement.

**7 LITERATURVERZEICHNIS**

**Baldar, N.A., Whittig, L.D. 1968:** Occurrence and synthesis of soil zeolites. Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 32, 235-238.

**Bucher, F., Jeger, P., Kahr, G., & Lehner, J. 1982:** Herstellung und Homogenität hochverdichteter Bentonitproben. Nagra Tech. Ber. NTB 82-05, Baden.

**Bucher, F., & Spiegel, U. 1984:** Quelldruck von hochverdichteten Bentoniten. Nagra Tech. Ber. NTB 84-18, Baden.

**Eikenberg, J., 1992:** Geochemische Speziationsrechnungen zur Bentonitdegradation durch Zementporenwässer. Interner Bericht Paul Scherrer Institut, TM-41-92-14.

**Hilt, G.H., Handy R.L., Davidson, D.T. 1961:** Isolation and investigation of a lime montmorillonite crystalline reaction product. Iowa State Univ.Eng.Expt.Sta.Bull. 59, No 38, 77-94.

**Milodowski, A.E., Hughes, C.R., Kemp, S.J., Pearce, J.M. 1990:** Characterisation of bentonite alteration in reacted cement-bentonite blocks from swelling-tests experiments. British Geological Survey Technical Report, WG/90/39C.

**Taylor H.F.W. 1990:** Cement Chemistry. Academic Press, London.