

BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ

Geotechnische Serie, Lieferung 54

Herausgegeben mit Subvention der Eidgenossenschaft von der

Schweizerischen Geotechnischen Kommission

Organ der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft

Vorkommen, petrographische, tonmineralogische und technologische Eigenschaften von Bentoniten im schweizerischen Molassebecken

VON

F. HOFMANN, U. P. BÜCHI, R. IBERG UND Tj. PETERS

KOMMISSIONSVRLAG: KÜMMERLY & FREY, GEOGRAPHISCHER VERLAG, BERN

1975

OFFSETDRUCK: HELIOPRINT-DRUCK AG, KÜSNACHT/ZÜRICH

VORWORT DER SCHWEIZERISCHEN GEOTECHNISCHEN KOMMISSION

An der Sitzung der Schweizerischen Geotechnischen Kommission vom 16. November 1974 lag ein Manuskript der Herren Dr. F. Hofmann, Dr. U.P. Büchi, Dr. R. Iberg und Prof. Dr. Tj. Peters „Vorkommen, petrographische, tonmineralogische und technologische Eigenschaften von Bentoniten im schweizerischen Molassebecken“ vor. Die Kommission nahm die Arbeit gerne für die Geotechnische Serie der Beiträge entgegen, handelt es sich doch um einen mineralischen Rohstoff, der erst in den letzten 27 Jahren in der schweizerischen Molasseformation in verschiedenen Vorkommen gefunden wurde. An den experimentellen Untersuchungen arbeiteten Laboratorien der Industrie und der Hochschule erfolgreich zusammen. Den Autoren, wie auch diesen Laboratorien, sei für die interessante Arbeit, in welcher auch neue Untersuchungsmethoden beschrieben werden, bestens gedankt.

Für den Inhalt von Text und Figuren sind die Verfasser allein verantwortlich.

Zürich, Januar 1975

Für die Schweiz. Geotechnische Kommission

Der Präsident: Dr. A. von Moos

INHALTSVERZEICHNIS

Abstract	5
Einleitung	6
Geologische Übersicht	7
Verzeichnis der untersuchten Proben	11
Gleichaltrige Molassebentonite der Schweiz und des Hegau	11
Petrographische Hinweise	11
Herkunft der Molassebentonite	12
Molassebentonite vom Niveau Bischofszell (Gruppe I)	12
Vergleichsbentonite (Gruppe II)	16
Chemisch-physikalische und technologische Untersuchungen	18
Allgemeines über Bentonite	18
Wichtigste technische Verwendungsmöglichkeiten	19
Mineralogisch-chemische Untersuchungen	20
Untersuchungen am System Bentonit-Wasser und technologische Eigenschaften	29
Das Verhalten des Rohbentonits in Wasser	29
Methylenblau-Aufnahme	30
Aktivierbarkeit und Quellvermögen	32
Aktivierung von Bentoniten	32
Versuche zur Aktivierbarkeit	33
Aktivierung und Ionenumtauschvermögen	33
Aktivierung und Quellfähigkeit	36
Viskositätsverhalten	41
Bindevermögen	43
Gründruckfestigkeits-Aktivierungskurven	46
Diskussion	49
Literaturverzeichnis	50

ABSTRACT

In 1947, the first bentonite deposit was discovered in the Miocene of the Swiss Molasse basin. Ever since, more than two dozen further deposits have been described, all being of the same age and origin. The bentonites of the adjacent Bavarian Molasse basin are of identical age, but obviously derive from an independent volcanic source.

The Swiss bentonite deposits are of no economical interest, but represent a most useful time marker within the miocene of the Molasse basin.

The Swiss bentonites appear to have been supplied by ash falls converted into montmorillonite clays already, as a result of hydrothermal conditions during the eruption in their volcanic pipe. The position of the volcanic pipes having supplied the bentonites cannot be located.

Samples from eight representative Swiss bentonite deposits were selected and investigated for the present paper. Furthermore, samples from nine typical bentonite deposits from Europe, Africa and North America were investigated the same way for comparison and reference purposes. The following tests were performed:

- chemical analysis
- differential thermal analysis
- identification by x-ray diffraction analysis
- methylene blue adsorption
- base exchange properties
- response to soda activation
- suspension deflocculation tests
- viscosity determinations
- bonding capacity tests

Some of the Swiss bentonite clays were identified as montmorillonites s.s., some as beidellites, which is also reflected by the respective chemical composition. Changes in the composition during the various volcanic phases having supplied the bentonite ashes are assumed to be responsible for the spread in mineralogical and chemical composition of the resulting bentonite deposits.

Although having a comparatively high base exchange capacity, the Swiss bentonites do not respond easily to sodium carbonate activation. They only can be converted into moderately swelling sodium bentonites, contrary to the Bavarian bentonites, which more readily react to soda activation.

The bonding capacity of the clays investigated was tested applying the methods used in moulding sand research, i.e. by means of standard silica sand test mixtures with 5 % bentonite, at a water level producing 45 % compactability. The green compressive strength of the mixtures with the Swiss bentonites usually are on the high side. The values show good correlation with the methylene blue adsorption values. The bonding capacity, however, does not depend on the swelling capacity of a bentonite.

The present investigation clearly demonstrates that the technological properties of a bentonite can hardly be predicted from chemical or x-ray analysis. Simple tests, such as methylene blue adsorption, settling tests or bonding capacity determinations supply additional and significant information not otherwise available.

EINLEITUNG

Seit der Entdeckung des vulkanischen Bentonit- und Glastuffhorizontes in der Oberen Süsswassermolasse der Ostschweiz (1947; vergl. F. HOFMANN, TH. GEIGER und W. SCHWARZACHER, 1949, F. HOFMANN, 1952) und dem Nachweis dieses Horizontes in der Zürcher Molasse (U. P. BÜCHI, 1956) wurden über zwei Dutzend weitere Fundstellen im schweizerischen Molassebecken beschrieben, teilweise aus Erdöl- und Sondierbohrungen.

Die vorliegende Arbeit versucht, über diesen einzigartigen Horizont eines bemerkenswerten Materials in der Serie der schweizerischen Molasse einen zusammenfassenden Überblick zu geben. Dabei werden die geologische Stellung des Bentonitniveaus in der Oberen Süsswassermolasse und dessen Entstehung diskutiert. Vor allem aber werden an einer repräsentativen Auswahl von acht schweizerischen Vorkommen deren lithologische, petrographische, chemische und tonmineralogische Beschaffenheit und deren technologische Eigenschaften dargestellt und diskutiert. Zum Vergleich wurden neun Bentonite aus typischen Vorkommen in Europa, Afrika und Nordamerika in gleicher Weise untersucht.

Mit dem in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Datenmaterial hoffen die Verfasser, nicht nur einen Beitrag zur Erforschung der schweizerischen Bentonite zu geben, sondern darüber hinaus auch einen solchen zur Kenntnis des interessanten mineralischen Rohstoffs Bentonit überhaupt. Eine Reihe von Befunden, die vor allem die Aktivierbarkeit und die Quellung von Bentoniten betreffen, sind an dieser Stelle erstmals beschrieben.

Die geologische Übersicht stellten U. P. Büchi und F. Hofmann zusammen. Die chemischen und thermischen Untersuchungen wurden im Laboratorium der Zürcher Ziegeleien, Zürich, durchgeführt, wobei insbesondere Herrn Jacques Christen für die sorgfältigen Analysen gedankt sei. Das Tonlabor des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Universität Bern übernahm die röntgenographische Identifikation der Proben. Die sonstigen tonmineralogischen Daten, die sedimentpetrographischen und die technologischen Befunde stammen aus dem Formstofflaboratorium der Georg Fischer Aktiengesellschaft, Schaffhausen.

Geologische Übersicht

Die Bentonite des schweizerischen Molassebeckens gehören, wie auch die \pm gleichaltrigen bayrischen Vorkommen, der Oberen Süsswassermolasse an. Zahlreiche Unterschiede in der Zusammensetzung und im Verhalten deuten jedoch darauf hin, dass die bayrischen Vorkommen nicht dem gleichen Vulkanismus entstammen.

Vor allem auch die neuesten Funde bestätigen die bereits früher vertretene Ansicht, dass alle Vorkommen ihre Entstehung ein und demselben vulkanischen Geschehen verdanken und somit für Korrelationen innerhalb der Ostschweizerischen Oberen Süsswassermolasse vorzüglich geeignet sind.

Die Vorkommen auf der Nordseite des Tannenberges, bei Waldkirch und im Tiefenbachtobel bei St. Gallen lassen eine exakte Einstufung innerhalb der von F. Hofmann und U. Büchi getroffenen Gliederung der St. Galler Molasse zu. Entgegen der früheren Auffassung liegt das Bentonitniveau eindeutig über dem Blockhorizont (Impakt-Phänomen, F. HOFMANN, 1973), so im Tiefenbachtobel rund 70 m höher. Das Bentonitniveau liegt somit wenig über der sog. „Oehningerzone“ im Basisbereich der „Konglomeratstufe“. Dieser neue Befund deckt sich sehr gut mit den Verhältnissen in der Erdölbohrung Lindau 1, indem hier unter dem Bentonit bereits starke Sandsteinschüttungen auftreten, an deren Basis erst eine ausgeprägte Mergelzone, die „Oehningerzone“ s.str. beobachtet werden kann.

Figur 1 gibt eine Übersicht über die Schichtfolgen der Oberen Süsswassermolasse in der Ostschweiz und im Hegau und über die stratigraphische Stellung des Bentonitniveaus.

Die „Oehningerzone“, die eine regionale Verbreitung innerhalb der Oberen Süsswassermolasse der Ostschweiz besitzt, verdankt ihre Entstehung einer Drosselung der Schuttfuhr aus dem werdenden Alpenkörper. Die Vermergelungstendenz kann lokal bereits früher einsetzen, bzw. in die tiefsten Teile der „Konglomeratstufe“ hinauf reichen und so durch grössere Mächtigkeiten eine „Oehningerzone“ s.l. vortäuschen, was vor allem auch in der Zürcher Molasse der Fall ist. Mit der „Konglomeratstufe“ beginnt eine letzte starke Geröllabfuhr aus den aufsteigenden Alpen, bedingt durch starke Hebungen der Alpen und eine Akzentuierung der Reliefdifferenzen zwischen Ablagerungs- und Sedimentationsraum. Die Spitzen der Geröllschübe erreichen erstmals in der Oberen Süsswassermolasse das Gebiet des Untersees.

Der Bentonitvulkanismus fällt nun gerade in diese Zeitspanne und ist somit ein weiterer Zeuge neuer tektonischer Aktivität im Bereich des schweizerischen und süddeutschen Alpenkörpers und des perialpinen Vorlandtroges. Im weiteren fällt der Bentonitvulkanismus ungefähr mit der Zeitwende Tortonian/Sarmatian zusammen.

Während der Ablagerung der „Oehningerzone“ s.str., wie auch s.l. herrschten ruhige Sedimentationsverhältnisse, welche die Bildung grösserer lagunenartiger Tümpel und Flachseen begünstigte, in denen es zur Bildung limnischer Mergel, organogener, sowie chemisch ausgefällter Kalke, oft von dünnen Kohlenflözen begleitet, kam. Der Leitwert dieser limnischen Serien ist nur beschränkt, da sie in ver-

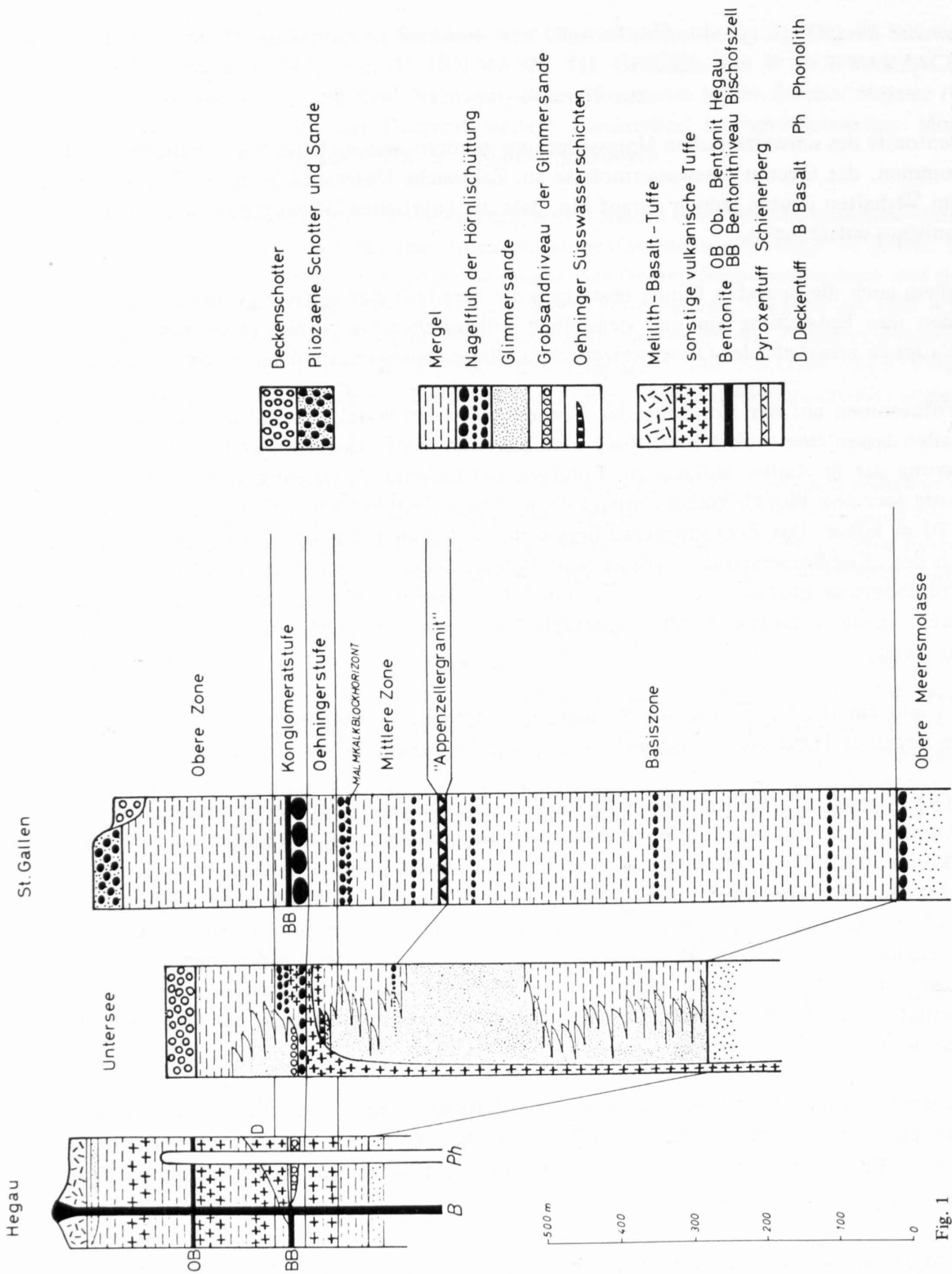


Fig. 1
Stratigraphische Profile durch die Obere Süswassermolasse des westlichen Bodenseegebietes, mit Angabe der Stellung der Bentonithorizonte in der Schichtfolge der Molasse. Die Bentonite der Gruppe I der vorliegenden Arbeit entsprechen dem Bentonitniveau Bischofszell (BB). Zum Oberen Bentonitniveau im Hegau (OB) gehört der Bentonit des Homboll. (Aus F. HOFMANN, 1973, Schr. VG Bodensee).

schiedenen Niveaus sowohl über, wie unter dem Bentonit auftreten, Korrelationen sind nur dort gesichert, wo ihre Stellung im lithologischen Verband durch andere Merkmale eindeutig festgelegt werden können. In der Zürcher Molasse ist vor allem ein Kalkniveau 10 – 20 m über dem Bentonit verbreitet, ein weiteres 50 – 70 m unter diesem Leithorizont.

Der höhere Kalk ist unter dem Namen Wehrenbachkalk bekannt, das tiefere Niveau ist mit dem von Kalken begleiteten Kohlenflöz zu korrelieren, das während des letzten Krieges im Reppischtal zur Ausbeutung gelangte. Dank diesen beiden Horizonten konnte die seinerzeit aufgeworfene Frage nach einem ev. jüngeren Alter des Bentonits im Hedingertobel entschieden werden, da auch hier die beiden Kalkniveaus in den entsprechenden Abständen im Liegenden (ca. 60 m unter dem Bentonit) und Hangenden (ca. 15 – 20 m über dem Bentonit als Lesestein) nachgewiesen werden konnten.

Im Gebiet von St. Gallen/Bischofszell ergibt sich die Gleichaltrigkeit des Bentonitniveaus aus seiner Lage gegenüber dem Blockhorizont, bzw. dem Horizont mit exotischen Geröllen und Splittern, ferner durch seine Lage zur tiefsten Nagelfluhbank der „Konglomeratstufe“.

Über diese, Anzeichen eines Impakt-Phänomens führenden Horizonte, besteht nun auch eine direkte Korrelation der St. Galler- mit der Zürcher-Molasse, indem auch im Kalk von Hombrechtikon diese Impakterscheinungen von F. Hofmann nachgewiesen werden konnten.

Durch den Nachweis der Gleichaltrigkeit der verschiedenen Bentonitaufschlüsse kommt diesem vulkanogenen Horizont als Leitniveau sowohl lokale wie regionale Bedeutung zu.

Eine grossräumige Analyse der Mächtigkeiten der Oberen Süsswassermolasse zwischen Bentonit und Dach der Oberen Süsswassermolasse, d.h., einem Schichtstoss, der ungefähr dem Tortonian entspricht, ist somit möglich; man muss selbstverständlich dabei in Betracht ziehen, dass die Grenze zwischen Meeres- und Süsswassermolasse lediglich lithofaziell ist und kaum überall der Grenze Helvetian/Tortonian s.str. entsprechen kann. Eine Variationsbreite von einigen Dekametern ist deshalb gegeben.

In Fig. 2 wurde versucht, mittels Isopachen die Mächtigkeitsverhältnisse des „Tortonian“ darzustellen. Obwohl bisher das Bentonitniveau am Seerücken nicht nachgewiesen werden konnte, sind die Korrelationen mit der St. Galler-Molasse und dem Hegau weitgehend gesichert, indem die Nagelfluh des Basisbereiches der Konglomeratstufe, sowie andere nicht bentonitische vulkanische Horizonte regionale Verbreitung besitzen.

Die Mächtigkeitsverhältnisse in der Bohrung Berlingen konnten deshalb in unsere Betrachtung integriert werden.

Der Verlauf der Isopachen lässt im Bodenseegebiet eine deutlich nach Nordwesten gerichtete Ausbuchtung erkennen, was stärkere Senkungstendenzen im Bodenseegebiet während des Tortonien beweist. Im südlichen Teil beträgt der zusätzliche Senkungsfaktor ca. 1.1 und erhöht sich gegen Norden sukzessive auf ca. 2.0.

Ein ähnliches Senkungsphänomen bestand während der Ablagerung der Oberen Meeresmolasse im Raum des südlichen Bodensees mit einer um einen Faktor von 1,8 stärkeren Senkung im Querschnitt des Alpenrheins gegenüber dem Gebiet von St. Gallen zwischen Sitter/Urnäsch und Goldach.

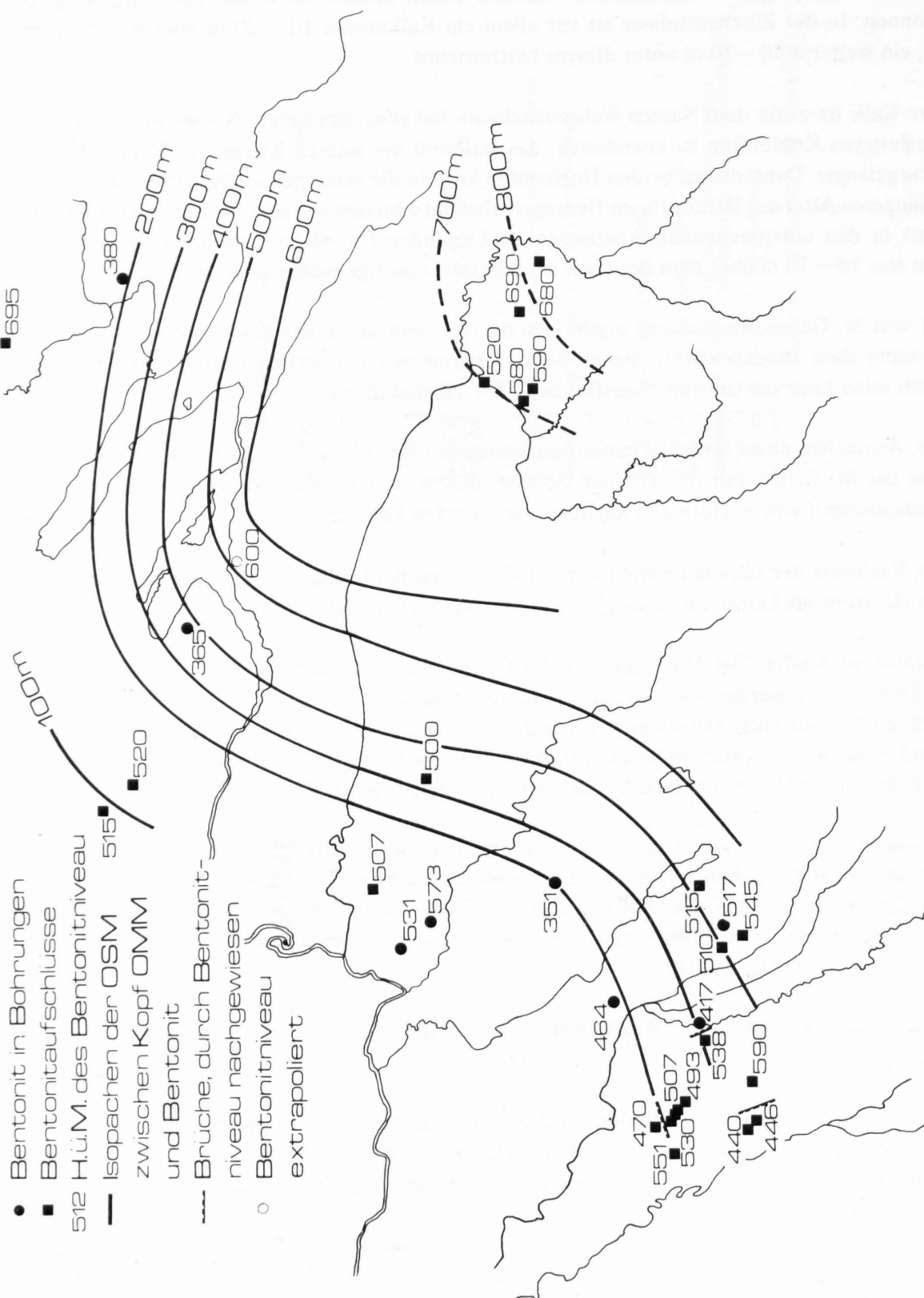


Fig. 2
 Übersicht über die Lage der Bentonitvorkommen in der Nord- und Nordostschweiz und im weiteren Bodenseegebiet und über die Mächtigkeitsverhältnisse der Oberen Süsswassermolasse.

Im Zürichseegebiet erlauben die relativ zahlreichen Bentonitaufschlüsse lokal den Nachweis von Bruchstörungen mit namhaften Verstellungsbeträgen, so bei Hedingen mit gut 100 m, im unteren Reppischtal mit ca. 70 m und im Sihltal mit mehr als 100 m. Auch die tiefe topographische Lage des Bentonites in der Bohrung Lindau weist auf eine bruchtektonische Tiefscholle in diesem Gebiet.

Verzeichnis der untersuchten Proben

GLEICHALTRIGE MOLASSEBENTONITE DER SCHWEIZ UND DES HEGAU

PETROGRAPHISCHE HINWEISE

Die für die vorliegende Arbeit untersuchten Molassebentonite aus dem Gebiet westlich des Bodensees sind unter sich verwandt. Von besonderem Interesse sind stets die in jedem Bentonit im Anteil bis zu einigen Prozenten enthaltenen körnigen, insbesondere vulkanogenen Leicht- und Schwermineralien, die für die genetische Einstufung oft aussagefähiger sind, als das eigentliche Tonmineral.

Die untersuchte Gruppe von Molassebentoniten vom Alter des Typvorkommens Bischofszell liegen an der Basis der Konglomeratstufe der Oberen Süsswassermolasse, was auch für die bayrischen Bentonite zutrifft. Typisch für die untersuchten Vorkommen in der Schweiz und im Hegau sind folgende Mineralien (vergl. F. HOFMANN, 1956):

Sanidin	
Oligoklas-Andesin	
Quarz	
Zirkon	sehr frisch, idiomorph, meist langprismatisch,
Rutil	als sehr stark pleochroitisches, bis anhin nicht näher untersuchtes, aber für diese Gruppe von Bentoniten äusserst charakteristisches Mineral
Apatit	idiomorph
Biotit	oft sehr häufig, in der Regel grün
Erze	Magnetit, Hämatit, Ilmenit, Leukoxen, stets sehr frisch, idiomorph

Diese charakteristische Mineral-Vergesellschaftung fehlt den bayrischen Bentoniten, was auf eine andere Herkunftsquelle hindeutet. Für die bayrischen Bentonite liegen allerdings noch nicht viele Daten in dieser Hinsicht vor.

Bei einigen Vorkommen, insbesondere im Falle von Bischofszell, aber auch im Hegau (Heilsberg, Riedheim) treten zusammen mit den Bentoniten Glastuffe auf, die im Prinzip mit den Bentoniten identisch, aber nicht oder nur teilweise in Montmorillonit umgewandelt sind. Die enthaltenen körnigen vulkanischen Mineralien sind dieselben. Das Glastuffmaterial besteht aus meist zerplatzten Glasbläschen oder Fragmenten davon, die mehr oder weniger stark zusammengefrittet sind. Zwischen den Lagen von umgewandeltem Bentonit und nicht umgewandeltem Glastuff sind die Grenzen äusserst scharf, was sich besonders beim Probeabbau Bischofszell (1939/40) beobachten liess. Die umgewandelten Bentonite haben eine ähnliche Struktur, wie die nichtumgewandelten vulkanischen Glastuffe.

Sämtliche Bentonite der Gruppe Bodensee-Hegau-Schweiz sind grobdisperse Ca-Mg-Bentonite und liegen als relativ dünne Lagen in fluvioterrestrischen Sedimenten der Oberen Süsswassermolasse, mit Ausnahme der Vorkommen von Le Locle (Combe Girard), die in echten Süsswasserserien (See-kreiden) auftreten.

HERKUNFT DER MOLASSEBENTONITE

Die zur Diskussion stehenden Molassebentonite vom Typus Bischofszell sind zweifellos windverfrachtete vulkanische Aschen, die einem sauren Vulkanismus des Alpenvorlandes entstammen. Die Lage der Ausbruchsstellen ist jedoch unbekannt. Anzunehmen sind Förderschloten und/oder -spalten an mehreren Stellen. Man kann solche aufgrund verschiedener Indizien im schweizerischen Bodenseegebiet vermuten. Nachdem festgestellt wurde, dass die Bentonite jünger sind, als der Malmkalkblockhorizont nördlich von St. Gallen (F. HOFMANN, 1973) und dass dieser Horizont nicht vulkanischen Ursprung ist, besteht als vulkanische Korrelationsbeziehung nur die Tatsache, dass fast gleichzeitig mit der Entstehung der Bentonitlagen auch die Förderungen der Deckentuffe im Hegau stattfanden. Diese Beziehung besteht jedoch nur altersmässig, nicht petrographisch.

Die scharfen Trennflächen zwischen umgewandelten Bentonit-Tonen und nichtumgewandelten Glasaschentuffen sprechen sehr dafür, dass die hydrothermale Umwandlung des vulkanischen Ursprungsmaterial in Montmorillonit schon während der Eruption der Aschen stattgefunden hatte, wenn Bentonit entstand. Es kann sich keineswegs um Verwitterungsvorgänge gehandelt haben. Für diese Deutung sprechen auch Indizien bei anderen Vorkommen (vgl. R.F. GRIM, 1953).

MOLASSEBENTONITE VOM NIVEAU BISCHOF SZELL (GRUPPE I)

Bischofszell

Die „Typlokalität“ der schweizerischen Molassebentonite liegt 2,5 km WSW Bischofszell, SW der Rengishalde, auf K. 520 m. Es wurde vom 31. Oktober 1949 bis 1. März 1950 in einem Versuchsstollen bergmännisch erschlossen. Auftraggeber war die Georg Fischer Aktiengesellschaft, Schaffhausen, die Bauleitung hatten U. Büchi und F. Hofmann. (Fig. 3).



Fig. 3

Aufnahme der Stollenbrust im Bentonit-Probeabbau Bischofszell-Niederhelfenschwil, Winter 1949/1950. Die Bentonitschicht liegt in halber Höhe der Stollenbrust (oberes Ende Schaufelstiel); darunter fluvioterrestrische Mergel. Über der Bentonitschicht vulkanischer Glasaschentuff. Die Grubenlampe in der Mitte des Bildes hängt an einer scharfen, glatten Trennfläche zwischen zwei Glastuffschichten, welche Fläche als Stollendach diente.

Der Stolleneingang lag bei Koord. 733'310/261'090/520 m und fuhr das Vorkommen vom Hang her Richtung NW 21 m bis zur Kantonsgrenze Thurgau/St. Gallen an, sodann längs der Kantonsgrenze Richtung NE um weitere 20 m.

Das Vorkommen zeigte folgendes Profil (vgl. auch F. HOFMANN, 1956):

Hangendes:	gelbgraue, fluvioterrestische Mergel der Oberen Süsswassermolasse	
Bentonit, obere Schicht		40 – 60 cm
Scharfe Trennfläche		
Glastuff, weich, stark zersetzt		5 – 10 cm
Scharfe Trennfläche		
Glastuff, hart		10 cm
Scharfe Trennfläche		
Glastuff, hart		80 cm
Scharfe Trennfläche (als Stollendach benützt)		
Glastuff, hart, klüftig		70 cm
Scharfe Trennfläche		
Glastuff, hart, stark klüftig		3 cm
Bentonit, untere Schicht, obere Partie massig, Basispartie mit Scherflächen durchsetzt		30 – 60 cm
Liegendes:	3 – 5 cm grüner Mergel, darunter graugrüner Mergel	

Grundsätzlich lassen sich somit drei verschiedenartige Bildungen unterscheiden: Bentonit – nicht umgewandelter Glastuff – Bentonit, jedoch finden sich auch innerhalb des Glastuff-Komplexes, durch scharfe Trennflächen belegt, verschiedene Aschensedimentationsphasen angedeutet. Offenbar handelt es sich um verschiedene, individuelle Förderphasen von saurer vulkanischer Asche.

Für den Stollenvortrieb und Abbau wurde jeweils zunächst der 70 cm mächtige, untere Teil des Glastuffs weggesprengt, der Bentonit sauber freigelegt und abgebaut und sodann etwa 1 m des liegenden Mergels weggesprengt, um die ganze Stollenhöhe von etwa 2 m zu erhalten. Die Trennfläche über der 70 cm dicken Tufflage erwies sich als äusserst stabiles Stollendach, das den Abbau wesentlich erleichterte. Im hintersten Teil des Vortriebes konnten mehrere Meter breite Abbaufelder beidseits des Stollenquerschnitts ausgesprengt werden, wobei der liegende Mergel nicht entfernt wurde. Über eine Rollbahn, ein Zwischenlager und eine Rutsche wurde der geförderte stückige Bentonit, der einen Wassergehalt von etwa 30 % aufwies, zum Weg an der Basis des Steilhanges transportiert, per Lastwagen zur Bahn nach Bischofszell geführt und dort verladen. Mit dem tauben Material wurden teilweise die Abbaufelder versetzt, zum Teil wurde es vor dem Stolleneingang deponiert, der nach Einstellung des Abbaus aus Sicherheitsgründen verschlossen wurde.

Der geförderte Bentonit – insgesamt 70 Tonnen – wurde in der Tempergiesserei der Georg Fischer AG in Schaffhausen als Formsand-Bindeton verwertet. Die Qualität des geförderten Materials erwies sich als gut, und insbesondere seine Bindekraft entsprach dem für den gleichen Zweck damals verwendeten Mississippi-Ca-Bentonit. Die zunehmende Normalisierung der Bentonitversorgung in den Nachkriegsjahren und das steigende Angebot erlaubte keinen wirtschaftlichen Abbau des Vorkommens.

Waldkirch

Dieses Vorkommen wurde von U. Büchi und R. Iberg vor einigen Jahren aufgefunden und liegt S Waldkirch, auf der Nordseite des Tannenbergs NW St. Gallen bei Koord. 739'360/258'400/690 und ist bis 70 cm mächtig. Andeutungen von nichtumgewandeltem Material sind vorhanden. Der Bentonit von Waldkirch ist besonders grobdispers.

Schoos

2 km ESE von Oberbüren (Kt. St. Gallen) liegt im oberen Schoostobel, auf K. 580 m, ein 10 cm mächtiges Vorkommen von Bentonit, das an drei Stellen gefunden wurde (F. HOFMANN, 1973). Es gleicht durchaus dem benachbarten Vorkommen von Bischofszell. Die Vorkommen von Schoos und Waldkirch zeigen im Vergleich zu Bischofszell die sehr starken lokalen Schwankungen in Ausbildung und Mächtigkeit.

Attikon

Der Bentonit von Attikon liegt an der Nationalstrasse N 1 Winterthur – St. Gallen auf der Südseite, 800 m WSW von Attikon, 5 1/2 km NE Winterthur, bei Koord. 701'600/265'400/500 (Ausfahrt Richtung Frauenfeld, C. SCHINDLER & M. KELLER, 1970). Die Lage erreicht max. 40 cm Mächtigkeit, keilt aber aufgrund von Bohrdaten nach S rasch aus. Diese Lage wirkte beim Anschnitt des Hanges als Gleithorizont und machte umfangreiche bauliche Massnahmen notwendig.

Irchel

Probe aus einer Sondierbohrung am Irchel, Kanton Zürich, bei Koord. 689'810/265'720.

Reppischtal

In fluvioterrestrischen Mergeln eingelagerte Bentonitschicht von nur wenigen cm Mächtigkeit, gegen E auskeilend, aufgeschlossen in einem Tobel bei Koord. 673'775/246'120/535. Das untersuchte Material ist stellvertretend für eine Reihe weiterer Vorkommen im gleichen Gebiet (U. BÜCHI, 1956).

La Combe Girard (Le Locle)

Im Süsswasserbecken der Oberen Süsswassermolasse von Le Locle (Kanton Neuenburg) treten die bisher westlichsten bekannten Vorkommen der schweizerischen Molassebentonitlage auf. Das untersuchte Probematerial stammt aus einem von F. Hofmann 1967 neu aufgefundenen Vorkommen an der Strasse durch die Combe Girard SE Le Locle, Koord. 549'180/211'750/990. Die 10 cm dicke Lage grünlich-weissen Bentonits liegt etwa 70 m über der Obergrenze der Oberen Meeresmolasse in einer steilgestellten Serie. Die Lage ist identisch mit dem früher beschriebenen Vorkommen der Combe du Stand (F. HOFMANN, 1958).

Heilsberg

Das Vorkommen am Heilsberg liegt auf dessen Ostseite im Riedernhölzle bei Koord. 700'980/289'700/520 N Gottmadingen im Hegau, auf deutschem Gebiet (F. HOFMANN, 1956). Es handelt sich um den „Basisbentonit“ des Hegau. Ein gleichartiges, kleines Vorkommen liegt NS Riedheim am Südfuss des Hohenstoffel. Beide Vorkommen sind mit der Bentonitlage von Bischofszell petrographisch identisch.

Das Vorkommen wurde 1957 von der Georg Fischer AG, Singen am Hohentwiel, erschürft und zeigte linsenartigen Charakter. Bei der obenstehend durch Koordinaten angegebenen Stelle betrug die Mächtigkeit 130 cm. In der Mitte war eine Glastufflage von etwa 15 cm Mächtigkeit eingelagert, die mit jenen von Bischofszell durchaus identisch, aber etwas weniger stark verfestigt war.

Die vorstehend genannten Bentonite des schweizerischen Molassebeckens und seiner Grenzgebiete geben einen repräsentativen Querschnitt für sämtliche darin enthaltenen Vorkommen.

VERGLEICHSBENTONITE (GRUPPE II)

Homboll (Hegau)

Der Bentonit von Homboll am Hohenstoffel (aufgefunden durch Dr. H. A. Haus) liegt 6 km WNW von Singen (Hohentwiel) und war früher am Weg von P. 625 zum Sennhof bei Koord. 699'280/294' 050/640 aufgeschlossen.

Diese Bentonitlage tritt auch auf der Nordseite (Rutschgebiet) des Hohenstoffel in gleicher Höhengelage auf und ist der einzige Molassebentonit, der nicht dem Niveau von Bischofszell angehört. Am Hohenstoffel liegt er etwa 130 m über dem Niveau von Bischofszell, in der gleichen Profilserie markiert durch das Vorkommen von Riedheim am Südfuss des Hohenstoffel (Basisbentonit).

Dieser sog. „Obere Bentonit“ von Homboll am Hohenstoffel unterscheidet sich allerdings wesentlich von den übrigen Molassebentoniten: es handelt sich nicht um eine Lage windverwehten vulkanischen Staubs, sondern um eine Brekzie mit eckigen Bentonitkomponenten, die in einer 20 bis 30 cm dicken Lage rötlich-braunen vulkanischen Tuffs liegen und der eine andere Beschaffenheit hat, als die Bentonittrümmer (Magnetit-Tuffit).

Unter den Bentonittrümmern findet man auch Komponenten, die nicht in Ton umgewandelt sind und völlig identisch sind mit den Hegauphonolithen. Auch der Bentonit selbst entspricht dieser Zusammensetzung: er enthält Sanidin in bis mehrere Millimeter grossen Exemplaren, daneben als Schwerminerale teilweise sehr schöne idiomorphe Titanite und Aegirinaugit.

Man kann dieses Vorkommen nur so deuten, dass phonolithische Lava vor der Intrusion der eigentlichen Phonolithpfropfen durch vorgängige Tufferuptionen mitgerissen wurde, wobei diese Lava teilweise hydrothermal bentonitisiert worden war.

Landshut (Bayern)

Die bayrischen Bentonite treten in zahlreichen Vorkommen im Gebiet von Landshut-Mainburg (Niederbayern) auf, wo sie in grosstechnischem Masstab gewonnen und aufbereitet werden. Sie sind mit den schweizerischen Bentoniten altersgleich, liegen also auch in der Oberen Süsswassermolasse an der Grenze Torton/Sarmat. Die für die vorliegende Arbeit untersuchte Probe ist Ca-Bentonit (d.h. nicht aktiviertes, nur gemahlenes Material) der Firma Erbslöh & Co., Geisenheimer Kaolinwerke,

Geisenheim am Rhein und entstammt deren Werk in Landshut, Bayern, als Durchschnittsprobe. Bei diesem Material handelt es sich um den oft in der Literatur erwähnten „Bentonit von Geisenheim“, wo aber nur der Sitz der Firma, nicht aber die Lagerstätte sich befindet.

Ries (Nördlingen)

Diese geologisch-genetisch besonders interessante Probe wurde von F. Hofmann 1968 anlässlich einer gemeinsamen Exkursion mit Prof. Dr. W. Weiskirchner (Tübingen) aufgesammelt. Sie stammt aus dem Impakt-Krater des Nördlinger Ries, von der Lokalität Leopold Meyer'sche Keller im WSW-Teil von Nördlingen.

Bei diesem Material handelt es sich um ein kristallines, offenbar amphibolitisches Gestein (W. v. ENGELHARDT, D. STÖFFLER & W. SCHNEIDER, 1969), das durch Schlagbeanspruchung (Einschlag eines kosmischen Körpers) mit hydrothermaleffekt in ein montmorillonitreiches Endprodukt umgewandelt wurde. In der Schwermineralfraktion findet man hauptsächlich Hornblenden, in der Leichtfraktion nur mechanisch hochbeanspruchte poröse Körnchen mit Stosswelleneffekten.

Die Probe, die zum Vergleich untersucht wurde, ist geschlämmtes Material, feiner als etwa 50μ (der Schlammstoffgehalt des Gesteins selbst liegt bei etwa $75\% < 20\mu$).

Die bayrischen Bentonite wurden von D. STORZER & W. GENTNER (1970) als möglicherweise aus dem Ries stammende Staubablagerung (Mikrotektite) gedeutet; Beschaffenheit und geologische Beobachtungen sprechen allerdings dagegen (F. HOFMANN, 1973).

Vicenza

Die untersuchte Probe ist ein handelsüblicher, in der Giessereiindustrie verwendeter nontronitischer Bentonit (basaltischer Bentonit) aus dem tertiären Vulkangebiet NE von Vicenza (Norditalien). Der Ton hat etwa die Farbe von gebrannter Siena und zeichnet sich aus durch hohe Bindefähigkeit, aber nur geringe Quellfähigkeit im soda-aktivierten Zustand. Die untersuchte Probe stammt von der Firma Valdol, Maglio di Sopra (Schio).

Ponza

Als bekannter Bentonit wurde auch jener von der Insel Ponza in die Untersuchung mit einbezogen. Der Bentonit tritt dort in unregelmässigen Massen von 20 bis 50 m Mächtigkeit innerhalb eines Komplexes von jungtertiären oder jüngeren rhyolitischen vulkanischen Gesteinen auf (vgl. F. SAVELLI, 1943). Offenbar handelt es sich um schlotnahes, nicht windverblasenes Material.

Marokko

Handelsüblicher Bentonit („Clarsol“) der Firma CECA, Paris, aus der Gegend von Mostaghanem, mit typischer Rosafärbung. Alter: Miopliocaen (J. DE LAPPARENT, 1935).

Wyoming (USA)

Natürlicher Natriumbentonit aus der Gegend von Belle Fourche, South Dakota (Abbaustellen der American Colloid Co., Skokie, Illinois, jenseits der nahen Grenze bereits in Wyoming gelegen; Probenahme F. Hofmann, 1962). Kretazischer Bentonit, Mächtigkeit ca. 75 cm, in grauen Tonen, vermutlich durch Meerwasseraktivierung in Natriumbentonit umgewandelt. Grünlicher, in Wasser extrem quellender „Western Bentonite“ nach amerikanischer gängiger Bezeichnung. (M. M. KNECHTEL & S.H. PATTERSON, 1962).

Mississippi (USA)

Probe aus dem Vorkommen White Springs, Mississippi, der American Colloid Co., Skokie, Illinois. Probenahme F. Denzler, 1962. Ca-Bentonit, „Southern Bentonite“ nach gängiger amerikanischer Bezeichnung.

Parys (Oranje Freistaat, Südafrika)

Probe aus dem Vorkommen Blaauwboschpoort der G. & W. Base & Industrial Minerals (Pty.) Ltd., Wadeville, Transvaal; südlich von Parys, Oranje Freistaat. Probenahme F. Hofmann, 1972. Bentonitvorkommen bis 2 m Mächtigkeit in der Eccu-Formation (Karbon-Perm) des südafrikanischen Karoo-systems, in tonigen Mergeln eingelagert. Entstehung nicht in jeder Hinsicht klar. Linsenförmige Vorkommen, wie im Fall der bayrischen Bentonite. Es handelt sich um die ältesten bekannten, nicht umgewandelten Bentonitvorkommen, doch ist das hohe Alter nicht völlig gesichert.

Chemisch-physikalische und technologische Untersuchungen

ALLGEMEINES ÜBER BENTONITE

Bentonite sind vulkanogene, überwiegend aus Montmorillonit bestehende Tone. Gegenüber „gewöhnlichen“ Tonen zeigen sie deshalb einige bemerkenswerte Unterschiede, die ihre praktische Verwertbarkeit bestimmen:

Die *Quellfähigkeit* wird meist als besonders hervorstechendes Merkmal der Bentonite angeführt. Bentonite, d.h. Montmorillonite haben eine aufweitbare, nicht starr fixierte Kristallgitter-Struktur. Die Quellfähigkeit in einem Überschuss an Wasser wirkt sich aber erst bei Absättigung mit austauschbaren Na-Ionen (bedingt auch mit andern Alkali-Ionen) aus. Natürliche hochquellfähige Na-Bentonite sind jedoch sehr selten (Wyoming, USA als typisches Beispiel). Im bergfeuchten Zustand beträgt der Wassergehalt natürlicher Bentonite – unabhängig von der Ionenbesetzung – etwa 30 – 40 %;

in diesem Fall wirkt sich die Quellfähigkeit nicht aus. Viele Eigenschaften, die der hohen Quellfähigkeit der Bentonite zugeschrieben werden, sind eher auf deren seifenartigen Charakter zurückzuführen.

Die *Ionenumtauschkapazität* ist bei Bentoniten höher, als bei anderen Tonen. Das Quellvermögen hängt damit zusammen, doch ist die Umtauschkapazität dafür nicht die primäre Ursache. Dies geht aus den nachfolgenden Untersuchungsergebnissen deutlich hervor.

Mit der Umtauschkapazität hängt auch das Anlagerungsvermögen für organische Stoffe zusammen.

Das *Bindevermögen* von Bentoniten ist eine besonders attraktive Eigenschaft. Mit Wasser bilden Tone einen Klebstoff, der sowohl im feuchten wie auch im getrockneten Zustand wirkt. Bentonite (Montmorillonite) entwickeln dabei Bindekräfte, die mindestens doppelt so hoch sind, wie bei anderen, reinen und hochwertigen Tonen (z. B. Illiten, Kaoliniten, Mixed-Layer-Tonen).

WICHTIGSTE TECHNISCHE VERWENDUNGSMÖGLICHKEITEN

Die Verwendungsmöglichkeiten der Bentonite ergeben sich aus ihren besonderen Eigenschaften. Die Hauptanwendungsgebiete sind folgende:

Giesserei:

Wegen ihrer hohen Bindekraft werden Bentonite in grossem Umfang als Bindetone für Giessereisande verwendet, insbesondere für sogenannte Nassguss-Sande: dabei werden die Formsande im feucht aufbereiteten Zustand zu Formen verdichtet und abgegossen. Bentonitgebundene Formsande erlauben einen hohen Grad der Mechanisierung und Automatisierung in der Formherstellung, und es ist möglich, bis zu 400 Formen pro Stunde herzustellen. Der gebrauchte Sand kann mit geringen regenerierenden Zusätzen an Sand und Bentonit wieder aufbereitet werden und ergibt damit die einfachste Art der Rückgewinnung. Bis zu einem gewissen Grad spielt bei der Verwendung in der Giesserei auch die Aktivierbarkeit der Bentonite eine Rolle: sie ergibt Sande mit geringerer Neigung zu Quarzausdehnungsfehlern.

Tiefbohrungen:

Bentonite ergeben hochtixotrope Dickspühl-Suspensionen für Tiefbohrungen, aber auch für eine Reihe anderer, ähnlicher Anwendungsfälle. Durch Zusätze kann die Viskosität stark beeinflusst und gesteuert werden.

Tiefbau:

Die hohe Quellfähigkeit und die tixotropen Eigenschaften von Na-Bentoniten in Verbindung mit Wasser werden zur Stabilisierung von Baugruben und Lockergesteinen ausgenützt. Die Quellfähigkeit erlaubt die Verwendung von Bentoniten als Dichtungsmaterial, beispielsweise bei Erddämmen oder künstlichen Seen und Teichen.

Erz-Pelletisierung:

Feinerze, insbesondere Eisenerze und Pyritabbrände werden mit geringen Zusätzen von Na-Bentonit pelletisiert und damit für die Verwertung im Hochofen zugänglich gemacht (Taconite-Erze, Minnesota).

Entfärbungs- und Bleicherden:

Nichtaktivierte Bentonite werden zur „Schönung“ von Wein, Bier und ähnlichen Getränken verwendet. Durch Behandlung mit Mineralsäuren (Anätzung) werden Bentonite in Bleicherden übergeführt und dienen in diesem Zustand als Filter- und Adsorbtionsmaterial für die Behandlung von Ölen und organischen Lösungsmitteln.

Emulgatoren:

Bentonite wirken als Emulgatoren zwischen Wasser und Öl. Durch besondere Behandlung können Bentonite hydrophobiert werden, sodass sie nicht mehr mit Wasser, dafür aber mit Ölen und organischen Lösungsmitteln quellen (organophile Bentonite). Sie werden in diesem Zustand zur Herstellung von Konsistenz-Fetten, in geringem Umfang auch für ölplastifizierte Giessereisande verwendet.

Keramik:

Wegen der extrem starken Trockenschwindung finden Bentonite in der Keramik nur beschränkt Anwendung. Sie dienen in geringen Mengen vor allem als Plastifizierungsmittel für magere keramische Massen.

Mineralogisch-chemische Untersuchungen

Der Hauptanteil der Bentonite wird von einem quellfähigen Drei-Schichtmineral vom Typus Montmorillonit (Smectit) gebildet. Die meisten Bentonite bestehen nicht nur aus dem Tonmineral Montmorillonit sensu lato, sondern es sind auch andere Mineralien beigemischt.

Diese Beimengungen wurden röntgenographisch mit Diffraktometer und Guinier-Kamera (TJ. PETERS, 1964) ermittelt. Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse stimmen im allgemeinen sehr gut mit den chemisch bestimmten Gehalten an Quarz, Calcit und Dolomit überein. In verschiedenen Proben konnten mikroskopisch zusätzlich noch Biotit und Schwerminerale erfasst werden, die aber quantitativ nicht von Bedeutung sind.

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Montmorillonite s. 1. sind nach der Lage des (060)-Reflexes bei ca. 1. 50 Å dioktaedrisch. Dabei muss zwischen dem Montmorillonit sensu stricto einerseits und dem Beidellit andererseits unterschieden werden. Die theoretischen Formeln ohne Berücksichtigung der austauschbaren Kationen lauten:



Charakteristisch für Montmorillonit s.s. ist der isomorphe Ersatz von Al^{3+} durch Mg^{2+} in der Oktaederschicht und für Beidellit der Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} in der Tetraederschicht.

Tabelle I

Röntgenographisch bestimmter Mineralbestand

	Bischofszell	Waldkirch	Schoostobel	Attikon N 1	Irchel Bohrung I 6	Reppischtal	Combe Girard Le Locle	Heilsberg Hegau	Hornboll Hegau	Landshut Bayern	Nördlinger Ries	Vicenza (Nontronit)	Ponza	Marokko Clarsol	Wyoming Belle Fourche	Mississippi White Springs	Parys, Oranje- Freistaat SA
Quarz	2 %	9 %	2,5 %	12 %	9 %	6 %	1-2 %	5 %	<1 %	5 %	5-6 %	1 %	—	1 %	4 %	1 %	<1 %
Calcit	S	5 %	S	5 %	1-2 %	S	S	1 %	—	S	—	—	—	1 %	<1 %	S	—
Dolomit	—	0,5-1 %	—	5 %	3 %	1,5 %	—	S	—	S	—	—	—	—	—	—	—
Cristobalit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20 %	S	—	—	—
Albit	—	1-2 %	—	—	—	—	—	—	—	—	6 %	—	—	—	—	S	—
Sanidin	2 %	—	—	—	—	—	—	S	—	—	—	—	—	—	S	—	—
Verhältnis Mont- morillonit s.s./ Beidellit	Mont.	3/2	3/2	4/3	2/1	Mont.	8/1	5/2	1/1	3/1	Mont.	1/3	2/1	Mont.	Mont.	Mont.	2/1
Illit	—	5-10 %	—	20 %	20 %	—	—	—	—	10 %	—	—	—	—	S	—	—
Chlorit	—	—	—	—	10 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S = Spuren																	

Zu deren Unterscheidung wurde nach der Methode von R. GREEN KELLY (1953) vorgegangen, indem die Proben mit Li^+ abgesättigt und anschliessend bei 250°C behandelt wurden. Montmorillonite s.s. sind mit Glyzerin nicht quellbar von 9.5 \AA auf 17.7 \AA , Beidellit dagegen wohl. Auf dieser Basis wurde der in Tabelle 1 aufgeführte Anteil von Montmorillonit s.s. ermittelt. Alle hier untersuchten Bentonitproben weisen mehr oder weniger Montmorillonite s.s. auf. Die Proben Bischofszell, Waldkirch und Schoostobel zeigten ausserdem mit Aethylenglykol eine Quellung auf den Basisreflex von 17 \AA .

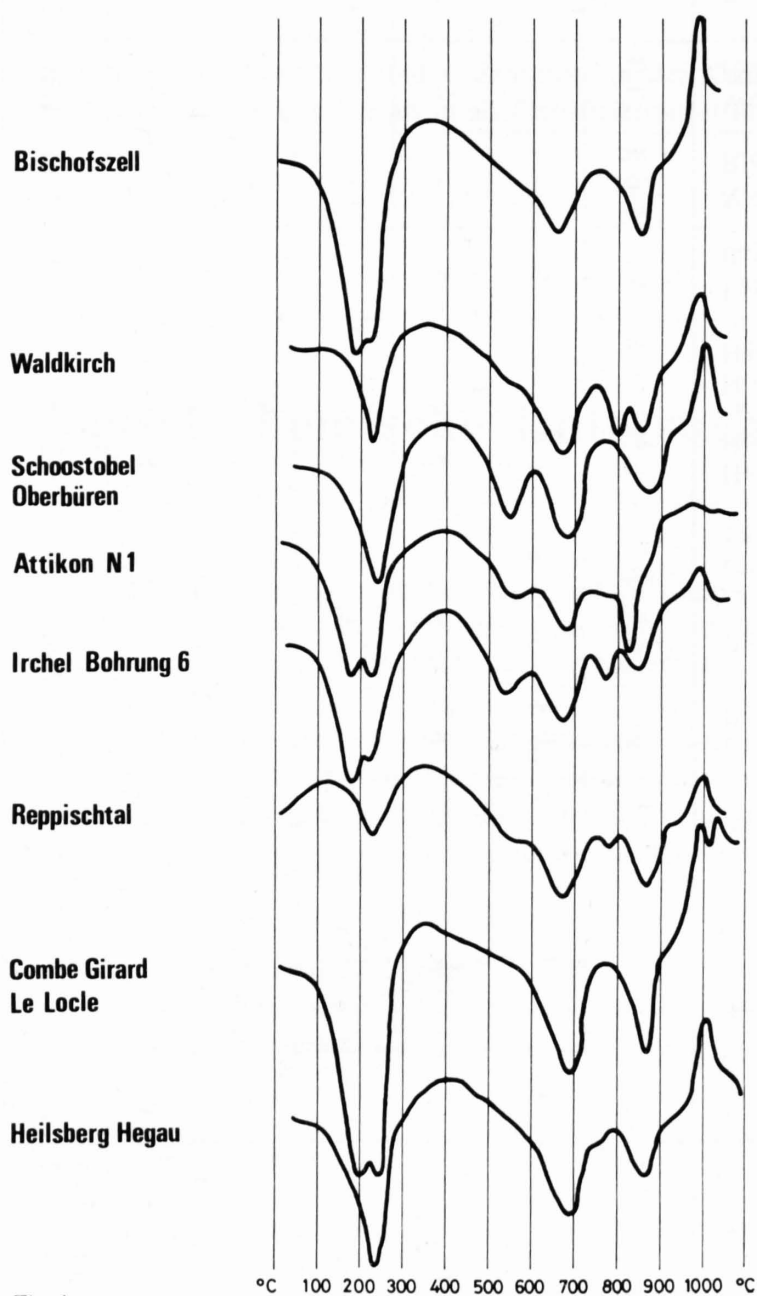


Fig. 4 a
Differential-Thermo-Analyse (DTA) der Bentonite der Gruppe I (Typ Bischofszell)

In den Proben, in welchen Beidellit und Montmorillonit s.s. gemeinsam vorkommen, lassen die entsprechenden Reflexe höherer Ordnung erkennen, dass es sich dabei nicht um intermediäre Wechselagerungsstrukturen, sondern um Gemische handelt.

Nach R. GREEN KELLY (1957) ist Beidellit bei der DTA durch eine endotherme Reaktion bei 550°C, bedingt durch die OH-Abgabe, charakterisiert. Der entsprechende Peak für Montmorillonit s.s. liegt zwischen 650 – 700°C. Der dem Beidellit zugeordnete endotherme Peak wird z.B. in den Proben Schoostobel, Attikon, Irchel, Homboll und Landshut deutlich wahrgenommen. Andererseits erscheint die für Montmorillonit s.s. typische endotherme Reaktion bei 700°C in den Proben Bischofszell, Waldkirch, Combe Girard, Heilsberg, Nördlinger Ries, Wyoming und Mississippi besonders ausgeprägt. Die DTA-Aufnahmen der untersuchten Bentonite (Fig. 4 a und b) lassen sich allgemein gut mit den röntgenographisch ermittelten Anteilverhältnissen von Montmorillonit s.s. zu Beidellit korrelieren. So zeigen die am meisten Montmorillonit s.s. führenden Proben den stärksten endothermen Ausschlag bei 700°C an.

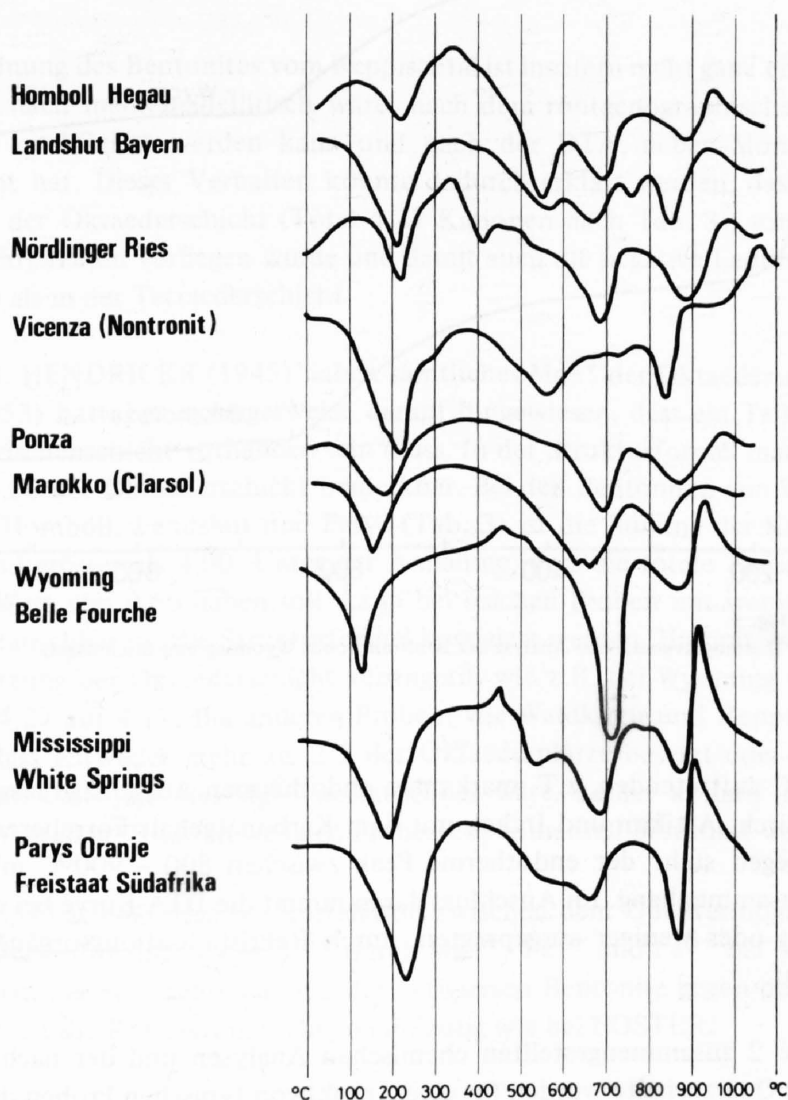


Fig. 4 b
Differential-Thermo-Analyse (DTA) der Bentonite der Gruppe II (Vergleichsbentonite)

Allgemein wird nach den DTA-Kurven die Abgabe des adsorbierten Wassers oberhalb 150°C registriert. Einzig beim Na⁺-Bentonit von Belle-Fourche, Wyoming, erfolgt die Wasserabgabe merklich früher als bei den ausgesprochenen Ca²⁺-Bentoniten, wo ein oder zwei endotherme Minima im Kurvenverlauf bei ca. 200°C beobachtet werden. Dieses unterschiedliche Verhalten vom Wyoming-Bentonit gegenüber den anderen Bentonitproben wird auch in den Gewichtsverlustkurven (TG) in Figur 5 wahrgenommen.

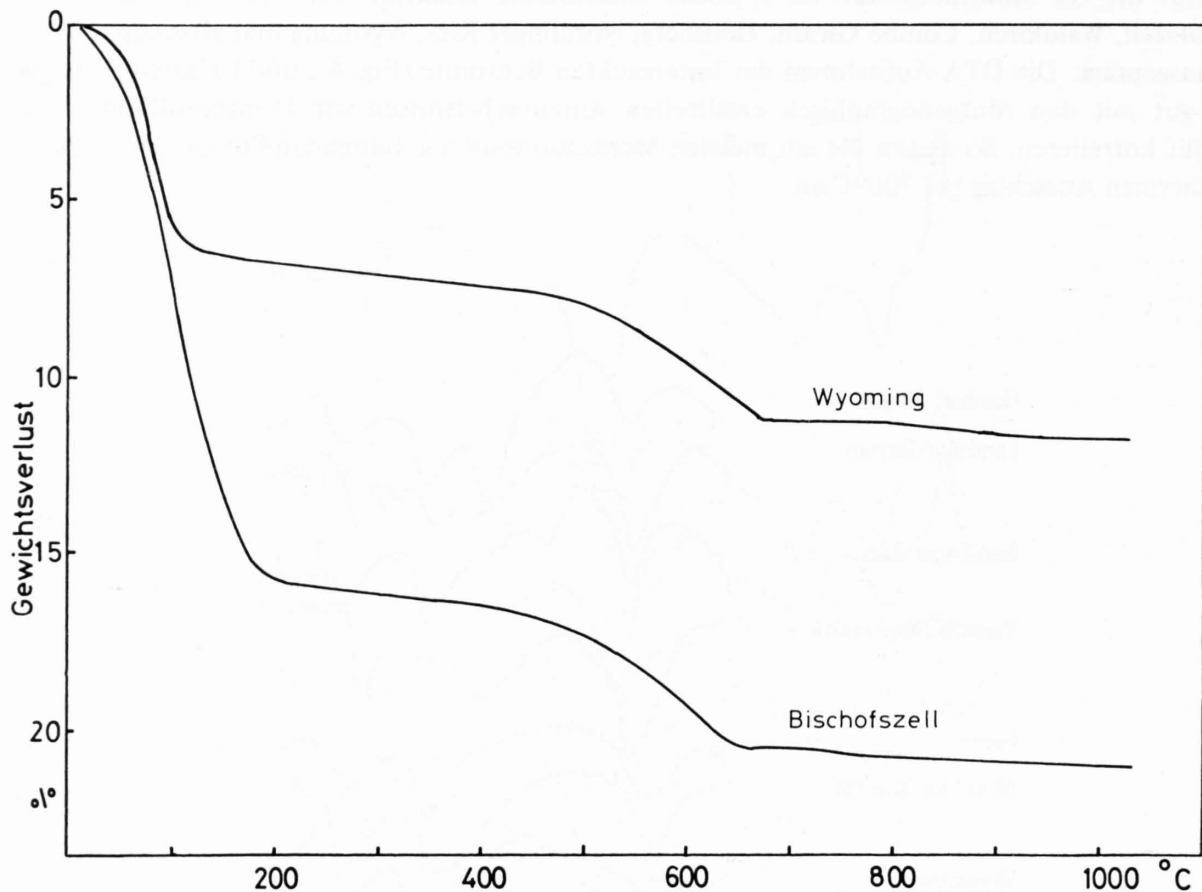


Fig. 5
Thermogravimetrische Analyse der Bentonitproben Wyoming und Bischofszell.

Die oberhalb 750°C auftretenden, z.T. markanten endothermen Ausschläge lassen sich bei einigen Proben, z.B. Waldkirch, Attikon und Irchel, mit dem Karbonatgehalt korrelieren. In den karbonatarmen Proben dagegen steht der endotherme Peak zwischen 800 – 900°C mit dem Zerfall des Kristallgitters im Zusammenhang. Im Anschluss daran nimmt die DTA-Kurve bei ca. 1000°C in allen Proben einen mehr oder weniger ausgeprägten, durch Rekristallisationsvorgänge hervorgerufenen exothermen Verlauf.

Aus den in Tabelle 2 zusammengestellten chemischen Analysen und der nach der Methode von Talvitie bestimmten Quarzgehalte wurden für eine Anzahl von typischen Proben die Strukturformeln (Tab. 3) unter Berücksichtigung der Quarz-, Calcit- und Dolomitgehalte berechnet. Hierbei wurde weitgehend die von C.S. ROSS und S.B. HENDRICKS (1945) und M.D. FOSTER (1951) verwendete

Berechnungsmethode angewandt. Um Fehler in der Wasserbestimmung auszuschliessen wird die Formel auf 22 Sauerstoff bezogen, wobei die Tetraederschicht auf 8.00 Kationen aufgefüllt wird. M.D. FOSTER (1951) hat schon darauf hingewiesen, dass vorhandenes, freies SiO_2 zu grosse Si-Werte und damit zu niedrige Al-Werte in der Tetraederschicht ergibt. Gleichzeitig wird die Anzahl Kationen in der Oktaederschicht zu gross. Bei unseren Analysen wurde wohl das als Quarz vorhandene freie SiO_2 berücksichtigt, nicht aber allfälliges amorphes SiO_2 .

Die untersuchten Bentonitproben lassen sich nach dem aus den chemischen Analysen berechneten Molverhältnis $\text{SiO}_2^* / \text{Al}_2\text{O}_3$ in grösser und kleiner als 4,0 gruppieren. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zum röntgenographischen- und DTA-Befund. So zeigen die als vorwiegend Montmorillonite s.s. charakterisierten Proben ein Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ von mehr als 4.0. Dazu gehören z.B. die Proben von Bischofszell (5.55), Combe Girard (4.85), Nördlinger Ries (4.74), Heilsberg (4.73), Waldkirch (4.53), Reppischtal (4.34) usw. Bei den betont Beidellit führenden Proben andererseits sinkt das Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ unter 4.0; dazu zu zählen sind die Proben von Attikon (3.78), Schoostobel (3.66), Irchel (3.15) sowie Homboll (3.53) und Landshut (3.98). Diese unterschiedlichen Molverhältnisse dürften weitgehend Ausdruck des für Montmorillonit s.s. und Beidellit typischen isomorphen Ersatzes sein.

Die definitive Zuordnung des Bentonites vom Reppischtal ist insofern nicht ganz eindeutig, als dieser der Strukturformel nach mehr beidellitisch wäre, nach dem röntgenographischen Befund aber als Montmorillonit s.s. qualifiziert werden kann und nach der DTA, neben Montmorillonit, wenig Beidellit beigemischt hat. Dieses Verhalten könnte dadurch erklärt werden, dass ein Grossteil des Mg^{2+} nicht nur in der Oktaederschicht (Total 4.27 Kationen nach Tab. 3), sondern austauschbar zwischen den Schichtpaketen vorliegen würde und damit auch die negative Ladung in der Oktaederschicht grösser wäre als in der Tetraederschicht.

C.S. ROSS und S.B. HENDRICKS (1945) haben sämtliches Mg^{2+} der Oktaederschicht zugeordnet. M.D. FOSTER (1953) hat aber richtigerweise darauf hingewiesen, dass ein Teil als austauschbare Kationen in der Zwischenschicht vorhanden sein muss. In der Strukturformel macht sich dies durch eine Besetzung > 4.00 der Oktaederschicht bemerkbar. Bei den Bentoniten von Waldkirch, Schoostobel, Reppischtal, Homboll, Landshut und Parys (Tab. 3) ist die Summe der Kationen der Oktaederschicht bedeutend grösser als 4.00. Unter der Annahme, dass die totale Zwischenschichtladung den theoretischen Wert von 0.66 haben soll, kann bei solchen Proben mit weniger als 0.66, wenn Mg^{2+} zum Teil austauschbar ist, die Strukturformel korrigiert werden. Hiermit würde sich für einige Bentonite die Besetzung der Oktaederschicht verringern, wie z.B. bei Wyoming von 4.15 auf 4.01 oder Homboll von 4.27 auf 4.17. Bei anderen Proben, wie Waldkirch und Reppischtal, muss angenommen werden, dass entweder mehr als $2/3$ der Oktaederplätze besetzt oder die Schichtladung wesentlich grösser als 0.66 und viel Mg^{2+} austauschbar wäre. Leider konnte in der vorliegenden Arbeit das austauschbare Mg^{2+} nur an wenigen Proben experimentell bestimmt werden.

M.D. FOSTER (1953) hat eine negative Korrelation zwischen dem Quellvermögen bzw. dem Sedimentvolumen und der Substitution von Al^{3+} durch Mg^{2+} , Fe^{2+} und Fe^{3+} bei Montmorillonit s.s. festgestellt. Trägt man die Sedimentvolumina der aktivierten Bentonite gegen den Al^{3+} -Gehalt der Oktaederschicht auf, ist die Korrelation nicht so eindeutig wie bei FOSTER.

* abzüglich Quarz

Tabelle 2

CHEMISCHE ANALYSE
(Angaben in Gew.-%, bezogen auf Trockensubstanz)

M o l a s s e b e n t o n i t e

	Bischofszell	Waldkirch	Schoostobel Oberbüren	Attikon N1	Irchel Bohrung I 6	Reppischtal	Combe Girard Le Locle	Heilsberg Hegau	Homboll Hegau
Glühverlust	12.59	10.61	9.56	13.23	10.56	8.84	9.04	8.32	8.46
SiO ₂	59.36	57.55	57.89	53.76	55.08	58.92	60.89	62.01	55.04
Al ₂ O ₃	17.45	17.37	25.79	17.50	24.28	20.39	20.74	20.60	26.19
Fe ₂ O ₃	1.77	1.65	0.93	1.33	1.27	2.95	0.83	0.80	4.60
TiO ₂	0.20	0.29	0.06	0.13	0.33	0.46	0.13	0.10	0.43
CaO	2.50	5.73	1.52	7.02	2.72	2.80	3.56	2.97	2.35
MgO	5.60	5.93	4.10	4.95	4.96	5.03	4.86	4.70	2.54
K ₂ O	0.09	0.41	0.06	1.33	0.21	0.19	0.02	0.05	0.11
Na ₂ O	0.33	0.31	0.09	0.61	0.36	0.12	0.07	0.18	0.13
P ₂ O ₅	0.02	0.13	0.02	0.03	0.07	0.04	0.01	0.02	0.05
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	Spuren	Spuren	0.00	0.00	0.00
Total	99.91	99.98	100.02	99.89	99.84	99.74	100.15	99.75	99.90
Mol. Verhältnis SiO ₂ /Al ₂ O ₃ *)	5.59	4.53	3.68	3.82	3.13	4.30	4.90	4.75	3.46
Quarz	2.35	11.35	2.55	14.9	10.10	7.1	1.74	4.90	0.81
CO ₂	0.45	3.02	0.21	5.78	2.54	1.31	0.56	0.59	0.51
CaCO ₃	0.65	5.91	0.3	9.78	4.05	1.66	1.14	1.1	0.91
MgCO ₃	0.30	0.80	0.1	2.96	1.43	1.14	0.11	0.2	0.21
CaO als Karbonat	0.37	3.31	0.18	5.46	2.26	0.93	0.63	0.60	0.50
CaO nicht als Karbonat	2.13	2.42	1.34	1.56	0.46	1.87	2.93	2.37	1.85
MgO als Karbonat	0.14	0.38	0.06	1.41	0.68	0.55	0.05	0.11	0.10
MgO nicht als Karbonat	5.46	5.55	4.04	3.54	4.28	4.48	4.81	4.59	2.44

	Landshut Bayern	Nördlinger Ries	Vicenza (Nontronit)	Ponza	Marokko (Clarsol)	Wyoming Belle Fourche	Mississippi White Springs	Parys Südafrika
Glühverlust	7.34	6.61	9.36	4.85	6.33	5.52	6.44	8.13
SiO ₂	60.48	62.42	47.46	74.02	61.23	62.70	60.09	60.53
Al ₂ O ₃	23.30	20.25	26.59	14.80	20.12	24.84	21.63	18.33
Fe ₂ O ₃	1.76	3.87	6.04	1.97	4.42	1.40	5.41	5.55
TiO ₂	0.16	0.64	1.51	0.17	0.56	0.13	0.85	0.30
CaO	2.25	1.95	2.82	0.89	1.39	0.64	1.15	1.18
MgO	4.25	3.10	5.70	2.82	4.26	2.89	3.00	5.18
K ₂ O	0.17	0.34	0.19	0.18	0.16	0.10	0.90	0.07
Na ₂ O	0.15	0.76	0.27	0.14	1.13	1.07	0.21	Spuren
P ₂ O ₅	0.05	0.04	0.00	0.03	0.04	0.02	0.06	0.04
MnO	0.00	Spuren	0.18	Spuren	0.05	0.00	0.00	Spuren
SO ₃ (Pyrit)						0.40	0.33	
Total	99.91	99.98	100.12	99.87	99.69	99.71	100.07	99.31
Mol. Verhältnis SiO ₂ /Al ₂ O ₃ *)	3.96	4.65	2.92	8.07	4.90	4.13	4.67	5.50
Quarz	5.60	6.60	1.68	1.31	2.28	3.07	0.97	1.04
CO ₂	0.83	0.30	0.37	0.23	0.97	0.43	0.39	0.25
CaCO ₃	1.31	0.62	0.18	0.24	1.23	0.57	0.54	0.25
MgCO ₃	0.48	0.13	0.55	0.19	0.8	0.34	0.28	0.27
CaO als Karbonat	0.74	0.35	0.10	0.16	0.69	0.32	0.30	0.14
CaO nicht als Karbonat	1.51	1.60	2.72	0.73	0.70	0.32	0.85	1.04
MgO als Karbonat	0.23	0.06	0.26	0.10	0.39	0.16	0.13	0.13
MgO nicht als Karbonat	4.02	3.04	5.44	2.72	3.87	2.73	2.87	5.05

*) SiO₂ abzüglich Quarz

Tabelle 3

	Tetraederschicht			Oktaederschicht					Schicht Ladung	Zwischenschicht			
	Si	Al	Ladung	Al	Fe ³⁺	Mg	Σ	Ladung		Ca	Na	K	Ladung
Bischofszell	7.93	0.07	- 0.07	2.77	0.18	1.14	4.09	- 0.87	- 0.94	0.32	0.17	-	+ 0.81
Waldkirch	7.51	0.49	- 0.49	2.83	0.20	1.35	4.38	- 0.24	- 0.73	0.42	0.10	-	+ 0.92
Schoostobel, Oberbüren	7.39	0.61	- 0.61	3.42	0.10	0.81	4.33	+ 0.18	- 0.43	0.19	0.02	0.02	+ 0.44
Reppischtal	7.51	0.49	- 0.49	2.99	0.31	0.97	4.27	- 0.16	- 0.65	0.29	0.03	0.03	+ 0.64
Combe Girard	7.77	0.23	- 0.23	2.97	0.08	0.95	4.00	- 0.95	- 1.18	0.58	0.02	-	+ 1.18
Heilsberg, Hegau	7.72	0.28	- 0.28	3.00	0.08	0.93	4.01	- 0.90	- 1.18	0.48	0.05	0.05	+ 1.03
Homboll, Hegau	7.22	0.78	- 0.78	3.32	0.46	0.49	4.27	+ 0.32	- 0.46	0.11	0.05	0.02	+ 0.47
Landshut, Bayern	7.51	0.49	- 0.49	3.25	0.18	0.83	4.26	- 0.05	- 0.54	0.22	0.03	0.03	+ 0.50
Nördlinger Ries	7.70	0.30	- 0.30	3.32	0.43	0.68	4.13	- 0.29	- 0.59	0.26	0.02	0.07	+ 0.61
Vicenza (Montronit)	6.35	1.65	- 1.65	2.70	0.63	1.13	4.46	+ 0.25	- 1.40	0.40	0.07	0.03	+ 0.90
Marokko	7.81	0.19	- 0.19	2.93	0.44	0.77	4.14	- 0.35	- 0.54	0.10	0.29	0.03	+ 0.52
Wyoming, Belle Fourche	7.70	0.30	- 0.30	3.48	0.14	0.53	4.15	- 0.08	- 0.38	0.05	0.26	0.02	+ 0.38
Mississippi, White Springs	7.72	0.28	- 0.28	3.04	0.53	0.56	4.13	- 0.17	- 0.45	0.12	0.05	0.14	+ 0.43
Parys, Südafrika	7.87	0.13	- 0.13	2.73	0.54	1.00	4.27	- 0.19	- 0.32	0.15		0.01	+ 0.31

Tab. 3: Strukturformeln, berechnet aus chemischen Analysen (Tab. 2) unter Berücksichtigung der Quarz-, Calcit- und Dolomit-Anteile.

Untersuchungen am System Bentonit-Wasser und technologische Eigenschaften

Alle nachstehend beschriebenen Eigenschaftsuntersuchungen und -vergleiche beruhen auf der entscheidend wichtigen Beziehung Bentonit-Wasser, die mit wenigen Ausnahmen das technologisch interessierende Verhalten bestimmt.

DAS VERHALTEN DES ROHBENTONITS IN WASSER

Bringt man bergfeuchte Stücke von Rohbentonit sofort in Wasser, so verändern sie sich nicht. Eine mehr als zehn Jahre in Wasser aufbewahrte Probe von Bentonit aus Bischofszell zeigt keinerlei Anzeichen von Zerfall oder Volumenänderung.

Werden ungemahlene Bentonitstücke an der Luft getrocknet und anschliessend in Wasser geworfen, so blähen sie sich im Falle von Ca-Bentoniten in wenigen Sekunden auf etwa das Doppelte des ursprünglichen Volumens auf und zerfallen relativ grobdispers. Na-Bentonite (Wyoming) blähen sich sehr viel langsamer auf und vergrössern dabei das Volumen je nach Quellvermögen um ein Mehrfaches. Dieser Vorgang dauert viele Stunden, weil eine äusserste, gelartige Schicht den Wasserzutritt behindert.

Werden die Stücke zunächst bei 105°C wasserfrei getrocknet, so verläuft die Aufblähung bei Ca-Bentoniten noch schneller, und das in Wasser zerfallene Bentonitmaterial ist etwas feiner.

Die schweizerischen Molassebentonite vom Typus Bischofszell (Gruppe I) zerfallen in Wasser sehr grobdispers. Auch nach Behandlung in einem Rührwerk und bei Zugabe von Natriumpyrophosphat-Lösung als Dispergiermittel ergibt eine Schlämmanalyse ein falsches Bild vom effektiven Gehalt an Tonmaterial. Besonders schwer dispergierbar sind die Bentonite von Bischofszell, Waldkirch und Schoos, aber auch die anderen Sorten verhalten sich nur wenig günstiger.

Die bayrischen Bentonite sind deutlich leichter dispergierbar. Will man einen derartigen Bentonit für eine Schlämmstoffbestimmung hinreichend dispergieren, so muss Benzinsprengung angewandt werden. Man trocknet die Proben bei 105°C und übergiesst sie anschliessend mit Reinigungsbenzin und lässt einige Minuten stehen. Nun giesst man das Benzin rasch weg und übergiesst die Tonstücke noch bevor sie austrocknen können mit Wasser. In einigen Minuten werden sie völlig aufgesprengt sein. Man gibt für eine Schlämmstoffbestimmung an Proben von 50 oder 100 g, die in etwa 400 ml Wasser suspendiert werden, etwa 10 ml einer konzentrierten Lösung von Natriumpyrophosphat bei, behandelt das Ganze 5 min. in einem Rührwerk und hat nun die Garantie, dass der Ton in den meisten Fällen völlig dispergiert ist. Es gibt Fälle, die eine wiederholte Sprengbehandlung oder ein Kochen mit natriumpyrophosphathaltigem Wasser nach der ersten Schlämmstoffabtrennung nötig machen. Die genannten Verfahren müssen auch angewandt werden, wenn die im Bentonit enthaltenen körnigen Mineralien isoliert werden sollen.

Beim Grossversuch mit dem Bentonit von Bischofszell in der Tempergiesserei der Georg Fischer AG in Schaffhausen konnte der leichte und rasche Zerfall des getrockneten stückigen Bentonits in wenig Wasser ausgenützt werden: mit dieser Eigenschaft konnte das Mahlen des Bentonits und damit eine grosse Investition umgangen werden. In den meisten Fällen wäre es aber beim heutigen Grad der Mechanisierung kaum mehr möglich, diese an sich attraktive Möglichkeit auszunützen, auch ist das zulässige Ton-Wasser-Verhältnis bei automatischen Formanlagen klein. Immerhin enthält die erwähnte Eigenschaft Möglichkeiten für die Zukunft und für andere Anwendungsgebiete.

METHYLENBLAU - AUFNAHME

Die Messung der Methylenblau-Adsorption von Tonen ist ein einfaches und schnelles Verfahren, um die Umtauschkapazität eines Tons zu bestimmen. Methylenblau wird am Ton als Kation fixiert (U. HOFMANN, D. SCHALLER, H. KOTTENHAHN, I. SAMMLER & S. MORCOS, 1967). Die Prüfung von Bentoniten und Bentonitgehalten mit Hilfe der Methylenblau-Adsorption stammt aus der Dickspühltechnik und hat in neuerer Zeit auch in der Giessereisand-Untersuchung einiges Interesse gefunden (W. PATTERSON & D. BOENISCH, 1961; I. BINDERNAGEL, K. E. GRANITZKI & K. ORTHS, 1963; J.G. OUTHWAITE & A.D. MORGAN, 1972). Die letztgenannten Autoren beschreiben das vereinfachte, von der Baroid Chemicals, Inc., Houston, Texas vorgeschlagene Verfahren, die sog. Halo-Methode.

Die nachstehend beschriebene und für die vorliegende Arbeit verwendete Art der Durchführung ist das Ergebnis einer Gemeinschaftsuntersuchung einer Arbeitsgruppe im Fachausschuss „Formverfahren und Formstoffe“ des Vereins Deutscher Giessereifachleute:

0,5 g Ton (bei 105°C getrocknet) werden in einem 200-ml Erlenmeyerkolben in etwa 50 ml destilliertem Wasser durch kräftiges Schütteln völlig dispergiert und anschliessend, nach Zugabe von 5 ml gesättigter Natriumpyrophosphatlösung ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 5 min. lang gekocht. Anschliessend wird abgekühlt, worauf man 2 ml 5 m H_2SO_4 beigibt. Man schüttelt und titriert wie nachfolgend beschrieben.

Die Methylenblaulösung stellt man durch Lösen von 5 bis 6 g Methylenblau (für pharmazeutische Zwecke) in 1 Liter Wasser her, wozu wiederholtes Schütteln nötig ist. Am besten lässt man die Lösung mindestens einen Tag stehen und schüttelt sie wiederholt auf. Anschliessend wird filtriert. Die fertige Lösung wird in einer braunen Glasflasche aufbewahrt. Die vorgeschlagene Konzentration (6 g/L in unserem Fall) hat den Vorteil, dass die Kapazität einer 50 ml-Bürette für einen Test ausreicht. Man versucht nicht, eine genaue Methylenblau-Konzentration einzustellen, sondern verwendet einen Bezugston als Referenzmaterial, am besten einen Bentonit von hohem Reinheitsgrad und bekannter Zusammensetzung. Für die vorliegende Arbeit diente ein ausgesucht reiner bayrischer Bentonit der Firma Südchemie AG, München/Mosburg als Bezugsbentonit. Er wurde mit Soda aktiviert und damit feindispergiert und anschliessend auf $< 2 \mu$ feinstgeschlämmt.

Der Sättigungspunkt der Methylenblau-Adsorption wird wie folgt ermittelt: Man titriert aus einer 50 ml-Bürette und lässt eine bestimmte Menge Methylenblau-Lösung in die Bentonitsuspension fliessen, worauf kräftig geschüttelt wird.

Man entnimmt sodann mit einem Glasstab einen Tropfen der Suspension, den man auf ein Filterpapier gibt. Es bildet sich ein dunkelblauer Fleck von suspendiertem Ton, von dem aus Flüssigkeit weiter nach aussen ins Filterpapier gesogen wird: um den zentralen dunklen Fleck entsteht ein nasser Halo ohne dispergierten Ton. Solange der Ton alles zugesetzte Methylenblau adsorbiert hat, bleibt der Halo farblos oder schwach rötlich. Wenn der Sättigungspunkt erreicht wird, färbt sich der Halo an seiner Grenze gegen den zentralen Fleck zunehmend blaugrün. Beim ersten Anfärben des Halo mit Methylenblau schüttelt man 1 min. und prüft nochmals. Wenn keine Färbung mehr eintritt, gibt man nochmals 0,5 ml Titrierlösung zu, und so weiter, bis die Sättigung gesichert ist.

Tabelle 4

Untersuchungsbefunde über Farbstoffaufnahme, Dispergierbarkeit und Bindevermögen (Gründruckfestigkeit) der für die vorliegende Arbeit diskutierten Bentonite

	1	2	3
	Methylen- blau-Wert	Sediment- volumen Na ₄ P ₂ O ₇ ml/g	Gründruck- festigkeit g/cm ²
Bischofszell	70	40	1130
Waldkirch	56	25	700
Schoos	68	45	875
Attikon	49	48	
Irchel	71	55	
Reppischtal	69	58	
La Combe Girard	72	52	1050
Heilsberg	70	76	970
Homboll	70	57	1030
Landshut	65	70	940
Ries	52	73	
Vicenza	54	46	1190
Ponza	43	100	740
Marokko	68	94	1020
Wyoming	55	100	680
Mississippi	65	99	870
Parys	80	46	1320
Bezugsbentonit Bayern	75		

- 1 Methylenblauwert bestimmt nach der Halomethode, Lösung mit ca. 6 g Methylenblau im Liter Wasser. Werte = Verbrauch an Methylenblaulösung pro Gramm Ton. Bezugsbentonit: bayrischer, ausgewählter und feinstgeschlämmter Testbentonit.
- 2 Sedimentvolumen nach Vordispergierung mit 5 ml gesättigter Natriumpyrophosphatlösung, verrührt mit 1 g Ton, eingetrocknet bei 105 C.
- 3 Gründruckfestigkeit von Testmischungen aus Quarzsand mit 5 % Bentonit bei einem Befeuchtungsgrad von 45 % Verdichtbarkeit, Aufbereitung 1 min. trocken, 5 min. feucht im Labormischkollergang (vergl. F. HOFMANN und T.J. PETERS, 1969).

Die Werte der für die vorliegende Arbeit untersuchten Tone sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die an Proben von 0.5 g bestimmten Werte des Verbrauchs an Methylenblaulösung in ml wurden verdoppelt und damit auf 1 g Ton bezogen. Der geschlämmte bayrische Bezugsbentonit enthält annähernd 100 % Montmorillonit und kann bis zu einem gewissen Grad als Mass für den Montmorillonitgehalt der übrigen untersuchten Tone gelten. Methylenblauwerte von Bentoniten unterschiedlicher Herkunft dürfen aber nicht allzu absolut miteinander verglichen werden.

Die höchst einfache Methylenblaubestimmung erlaubt es, mit geringstem Aufwand und sehr schnell einen Ton als Bentonit zu identifizieren, falls sein Wert hoch ist. Sämtliche andern Tone haben wesentlich niedrigere Werte. Nachfolgend die Verbrauchswerte an Methylenblau-Lösung pro Gramm, bestimmt an einigen Tönen, die nach der gleichen Methode untersucht wurden:

Kaolinit (Blaubindeton) aus dem Pariser-Becken	21 ml
Illit von Caslano, (Tessin)	23 ml
Mixed-Layer Ton, Mte. S. Giorgio, Tessin	28 ml

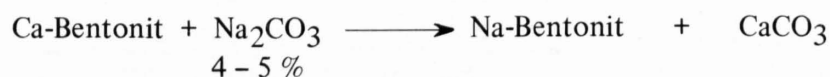
Der Methylenblau-Test kann mit Vorteil mit dem ebenso einfachen, weiter unten beschriebenen Sediment-Volumen-Test kombiniert werden, womit die Identifikation eines Montmorillonit-Tons noch weiter gesichert werden kann: viele Bentonite haben relativ niedrige Methylenblau-Werte, aber eine hohe Quellfähigkeit (z.B. Ponza). Die Methylenblauadsorption ist ein Mass für Ionenaustauschvermögen und spezifische Oberfläche eines Tons, sagt aber nichts aus über seine Quellfähigkeit. Dies ergibt sich aus Tabelle 4, in der auch die Sedimentvolumen-Werte nach maximaler Dispergierung enthalten sind. Deutlich besser ist die Korrelation mit der Bindefähigkeit (W. PATTERSON & D. BOENISCH, 1961), doch gibt es keinen Test, der die direkte Messung der Bindefähigkeit ersetzen kann.

AKTIVIERBARKEIT UND QUELLVERMÖGEN

AKTIVIERUNG VON BENTONITEN

Aktivieren bedeutet Überführen von Ca-Bentoniten in Na-Bentonite durch Behandlung mit Soda. Mit Ausnahme der Wyoming-Bentonite und einiger weiterer, kleinerer Vorkommen sind die meisten Bentonite Ca-Bentonite, die keine wesentliche Quellfähigkeit haben. Die Quellfähigkeit der natürlichen Na-Bentonite von Wyoming war von jeher eine attraktive Eigenschaft, weshalb versucht wurde, die wesentlich häufigeren Ca-Bentonite künstlich in hochquellende Na-Bentonite zu überführen.

Die Aktivierung von Ca-Bentoniten verläuft nach folgendem Schema:



Diese Reaktion verläuft nur in Gegenwart von Wasser. Grundsätzlich sind für die Aktivierung Natriumsalze nötig, die mit dem im Bentonit enthaltenen Ca (und Mg) unlösliche Verbindungen ergeben. Aktivierung mit gleichartig geringen Mengen an Na-Salzen, die ein einwertiges Anion haben, ist nicht möglich, weil keine Ca-Ausfällung stattfindet und der Antrieb der Reaktion damit fehlt. Soda hat sich am besten bewährt, vor allem aus wirtschaftlichen Gründen.

Es ist möglich, Bentonit durch einen Überschuss an NaCl (starke Lösung) zu aktivieren. Die Kochsalzlösung muss aber wieder völlig ausgewaschen werden. Die dazu nötige Filtration verläuft zunehmend langsamer, weil sich mit abnehmender NaCl-Konzentration das Quellvermögen und damit die Undurchlässigkeit des Bentonits immer stärker entwickelt. Nach der völligen Entfernung des überschüssigen Chlorids verbleibt ein relativ hochquellender Na-Bentonit. Dieser Prozess ist technisch nicht interessant; immerhin wurden aber vermutlich auf diese Weise – d.h. durch Aktivierung im Meerwasser – die Wyoming-Bentonite zu Na-Bentoniten.

VERSUCHE ZUR AKTIVIERBARKEIT

Die Aktivierung mit Soda erhöht das Quellvermögen und die Dispersität von Bentoniten. Tests, die diese Eigenschaften erfassen, können deshalb Auskunft über den Aktivierungsvorgang geben. Die Aktivierbarkeit von Bentoniten hängt jedoch auch mit der Ionenumtauschkapazität zusammen, und es sind deshalb auch von dieser Seite Aufschlüsse zu erwarten.

AKTIVIERUNG UND IONENUMTAUSCHVERMÖGEN

Aktivierte Bentonite enthalten freie Soda. Dies deutet darauf hin, dass die Aktivierungsreaktion nicht vollständig als Ionenumtausch (Austausch von Erdalkali- gegen Natrium-Ionen) verläuft.

Tabelle 5 gibt einige Informationen zu diesem Problem.

Wie die Absättigungsversuche mit CaCl_2 im Vergleich zu jenen mit unbehandelten Proben zeigen, ist nicht die ganze Ionenumtauschkapazität des natürlichen Materials mit Erdalkali – Ionen abgesättigt. Ein erheblicher Teil der Differenz dürfte in Form von H-Ionen vorliegen. Der voraktivierte (=dispergierte) Bentonit gibt stets deutlich höhere Ionenumtauschwerte. Dies zeigt, dass die Art der Vorbehandlung einen entscheidenden Einfluss auf die bestimmten Ionenumtauschwerte hat (vergl. dazu auch die kritischen Bemerkungen von R.E. GRIM, 1953).

Bei der Bestimmung der austauschbaren Erdalkali-Ionen mit NH_4Cl - oder auch Ammonacetat-Lösung ist streng darauf zu achten, dass diese Lösungen neutralisiert sind. Schwach saure Reaktion führt zur Lösung des in Bentoniten fast immer vorhandenen Karbonats, was zu hohe Erdalkaliwerte ergibt.

Nasse Behandlung der untersuchten Bentonite mit Sodalösung ohne anschliessendes Eintrocknen bringt keinen entscheidenden-Erdalkali-Austausch (Tabelle 5), kann aber schon eine beträchtliche Dispergierwirkung aufweisen.

Tabelle 5

Ergebnisse von Versuchen über das Ionenaustauschverhalten der Bentonite von Bischofszell, Landshut und Vicenza. Austauschbares Ca und Mg bestimmt durch Behandeln mit 1 m NH_4Cl -Lösung (neutralisiert) und komplexometrische Titration.

	Austauschbare Ionen in mval/100 g Ton	
	Ca	Mg
Bischofszell		
1. unbehandelter Naturzustand	33,5	13
2. Bentonit mit 4 % Na_2CO_3 ca. 15 h nass aktiviert, nicht eingetrocknet	33	11,5
3. Bentonit im Naturzustand mit 1 m CaCl_2 behandelt	52	3
4. Bentonit zuerst mit 4 % Na_2CO_3 nass aktiviert, eingetrocknet und anschliessend mit 1 m CaCl_2 behandelt	69	+
Landshut		
1. unbehandelter Naturzustand	29	9
2. Bentonit mit 4 % Na_2CO_3 ca. 15 h nass aktiviert, nicht eingetrocknet	26,5	8
3. Bentonit im Naturzustand mit 1 m CaCl_2 behandelt	39,5	1,5
4. Bentonit zuerst mit 4 % Na_2CO_3 nass aktiviert, eingetrocknet und anschliessend mit 1 m CaCl_2 behandelt	57	4
Vicenza		
1. unbehandelter Naturzustand	19	25
2. Bentonit mit 4 % Na_2CO_3 ca. 15 h nass aktiviert, nicht eingetrocknet	16,5	21,5
3. Bentonit im Naturzustand mit 1 m CaCl_2 behandelt	48	2,5
4. Bentonit zuerst mit 4 % Na_2CO_3 nass aktiviert, eingetrocknet und anschliessend mit 1 m CaCl_2 behandelt	68,5	2

Die voraktivierten Bentonite wurden vor der weiteren Behandlung sodafrei ausgewaschen. Für die Behandlung mit CaCl_2 -Lösung wurden die Proben ca. 15 h lang damit stehen gelassen und anschliessend chloridfrei ausgewaschen.

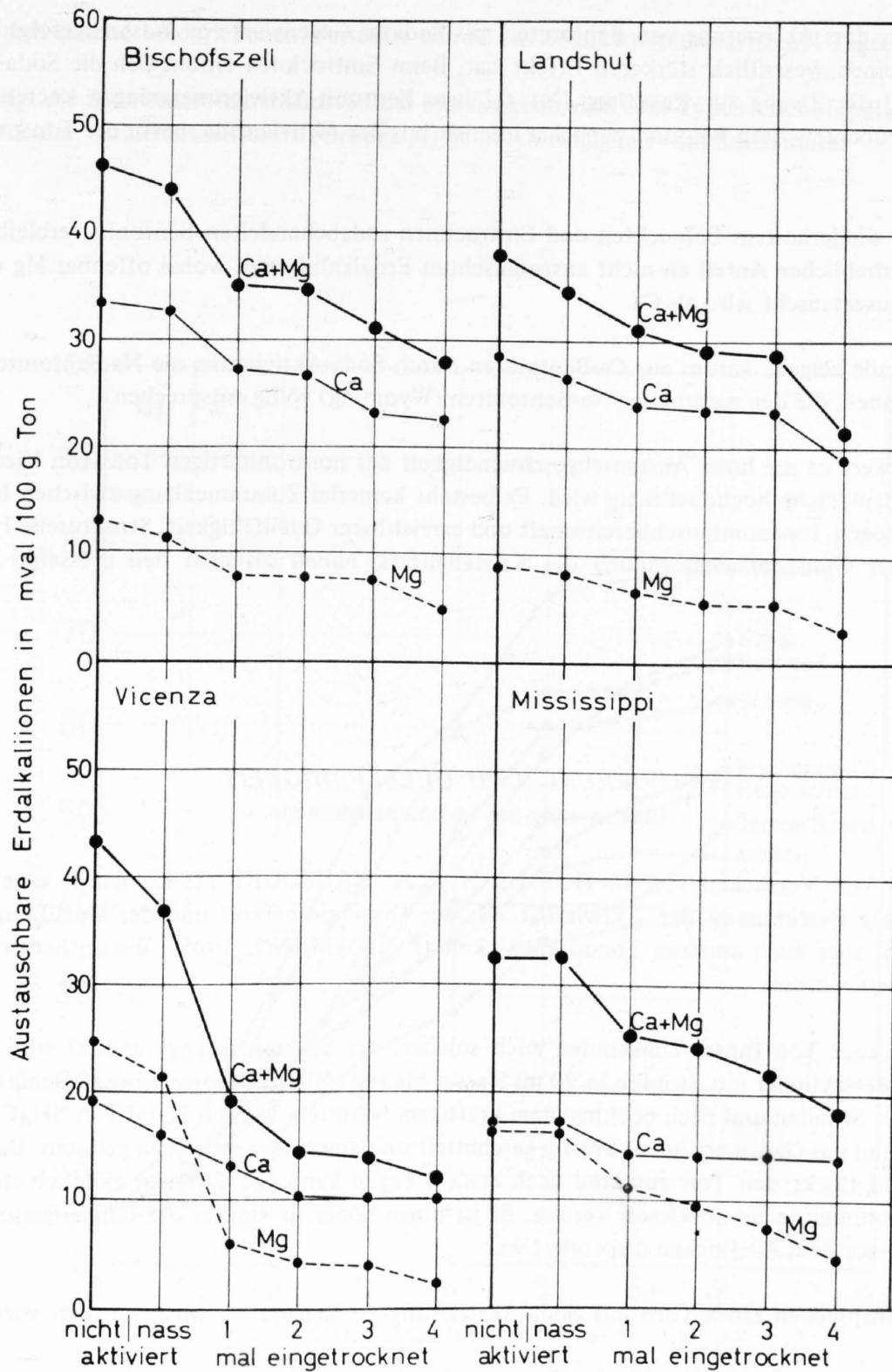


Fig. 6

Austauschbare Erdalkali-Ionen bei vier untersuchten Bentoniten in Abhängigkeit von der Vorbehandlung:

- Nicht aktiviert (Naturzustand)
- 15 h mit 5 % Soda nass aktiviert (10 g Soda gelöst in 1 Liter Wasser)
- mit gleicher Sodalösung und -menge verrührt und bei 105° C getrocknet
- do., nach dem ersten Trocknen mit Wasser wieder benetzt und ein zweites Mal eingetrocknet
- do., ein drittes Mal eingetrocknet
- do., ein viertes Mal eingetrocknet

Fig. 6 zeigt, dass Aktivierung von Bentoniten mit Soda in Gegenwart von Wasser, gefolgt von Eintrocknen, einen wesentlich stärkeren Effekt hat. Beim Eintrocknen erhöht sich die Soda-Konzentration und der Zwang zur Reaktion. Gut geführte Bentonit-Aktivierungsanlagen kneten deshalb auch den grubenfeuchten Bentonit zunächst intensiv mit der Aktiviersoda, bevor der Ton getrocknet wird.

Auch nach wiederholtem Befeuchten und Eintrocknen sodabehandelten Bentonits verbleibt immer noch ein erheblicher Anteil an nicht ausgetauschten Erdalkali-Ionen, wobei offenbar Mg schneller gegen Na ausgetauscht wird als Ca.

Diese Befunde zeigen, warum aus Ca-Bentoniten durch Soda-Aktivierung nie Na-Bentonite erzeugt werden können, die den natürlichen Na-Bentoniten (Wyoming) völlig entsprechen.

Bemerkenswert ist die hohe Austauschgeschwindigkeit des nontronitartigen Tons von Vicenza, der aber trotzdem nicht hochquellfähig wird. Es besteht keinerlei Zusammenhang zwischen Ionenumtauschvermögen, Ionenumtauschbereitschaft und erreichbarer Quellfähigkeit. Strukturelle Faktoren, wie z.B. der Grad der Fehlordnung des Kristallgitters, haben offenbar den grösseren Einfluss.

AKTIVIERUNG UND QUELLFÄHIGKEIT

Bestimmung des Sedimentvolumens

Ausgehend von Versuchen von U. HOFMANN & A. HAUSDORF (1945) wurde eine einfache Methode zur Bestimmung der Aktivierbarkeit, der Dispergierbarkeit und der Quellfähigkeit von Bentoniten, aber auch anderen Tönen entwickelt (F. HOFMANN, 1965), die seither noch etwas standardisiert wurde:

1 g gemahlener Ton (unter Umständen auch solcher, der benzingesprengt wurde) wird in einem 100 ml – Messzylinder mit Stopfen in 90 ml Wasser bis zur völligen Suspendierung geschüttelt. Nach frühestens 4 Stunden und nach nochmaligem kräftigem Schütteln werden 10 ml 1 m NH_4Cl -Lösung zugesetzt und das Ganze nochmals kräftig geschüttelt und anschliessend stehen gelassen. Das Ammoniumchlorid flockt den Ton aus, und nach etwa 2 Tagen kann das nunmehr ziemlich stabilisierte Sedimentvolumen in ml abgelesen werden. Es ist umso höher, je stärker der Ton aufgequollen und je feiner er vor dem Ausflocken dispergiert war.

Um das Ansprechen eines Tons auf Soda-Aktivierung zu überprüfen, wird wie folgt vorgegangen:

Je 1 g des getrockneten, gemahlenden Tons werden in kleine Porzellanschälchen gegeben. Sodann wird Sodalösung mit 10 g Na_2CO_3 im Liter Wasser zugegeben, und zwar 0, 1, 2, 3, 4 etc. ml, was pro g Ton 0, 1, 2, 3, 4 etc. % Soda entspricht. Die Lösung wird gut mit dem Ton verrührt. Anschliessend werden die Schälchen bei 105°C getrocknet und nachher je in 90 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt wie angegeben. Bei stark quellenden Tönen wartet man am besten etwa 2 Stunden, bis die Tonstückchen so stark gequollen sind, dass sie sich durch Schütteln nunmehr leicht aufschlämmen lassen.

Für die nachstehend beschriebenen Versuche wurde das Sedimentvolumen nach 4 Tagen abgelesen.

Fig. 7a zeigt die Sedimentvolumen-Kurven der Molassebentonite vom Typus Bischofszell (Gruppe I), Fig. 7b jene der Vergleichsbentonite (Gruppe II), je in Abhängigkeit vom Sodazusatz.

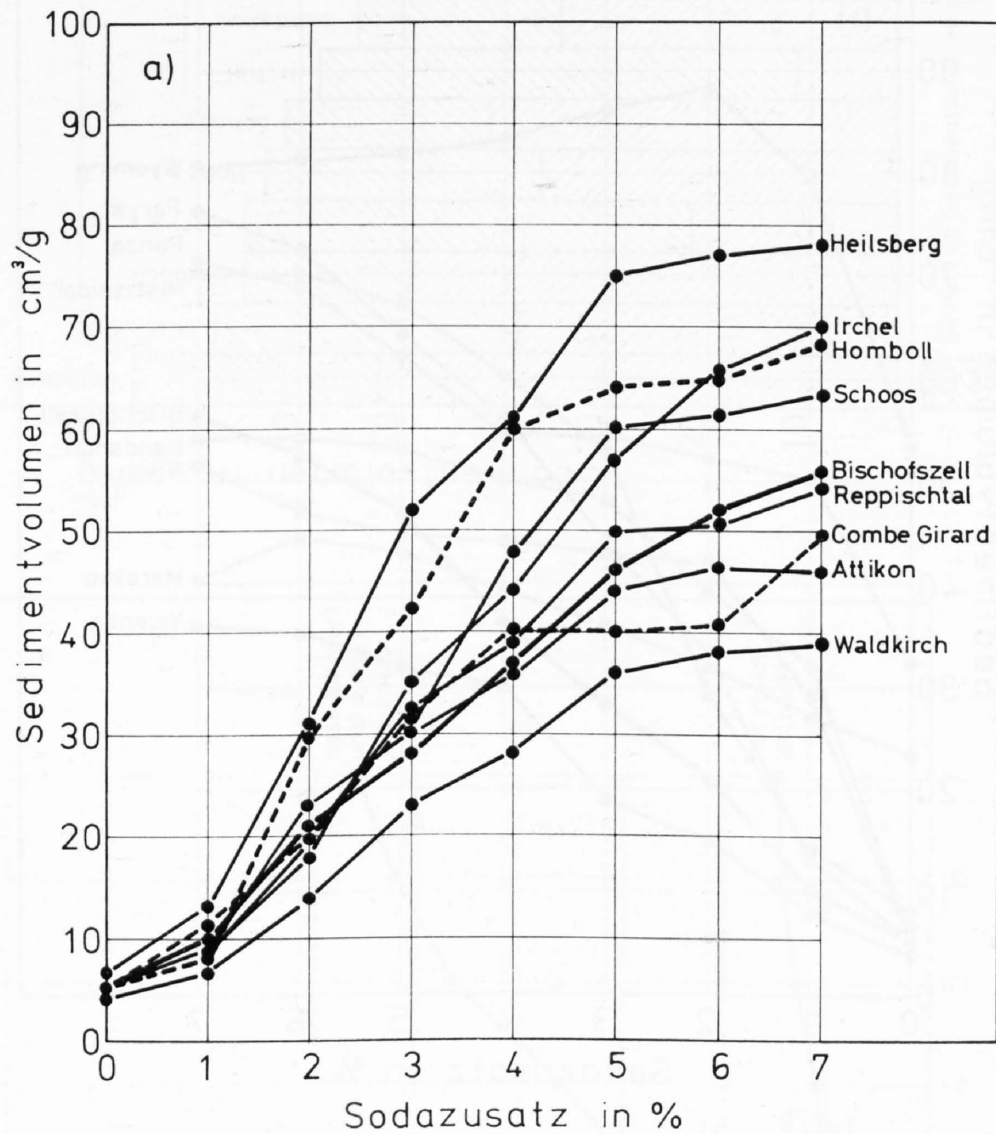


Fig. 7 a

Sedimentvolumen der Bentonite vom Typus Bischofszell in Abhängigkeit vom Sodazusatz.
Je 1 g Ton nass aktiviert und eingetrocknet.

Die Quellfähigkeit und Dispergierbarkeit können auch durch Behandeln mit Natriumpyrophosphatlösung ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) getestet werden, die wirksamer dispergiert, wie Soda (vgl. Tabelle 4). Man verrührt 1 g Bentonit mit 5 ml gesättigter Natriumpyrophosphatlösung, trocknet ein, dispergiert in 90 ml Wasser wie angegeben und bestimmt das Sedimentationsvolumen nach Ausflockung mit Ammoniumchloridlösung. Man erhält damit eine maximale Dispersität. Die untersuchten Bentonite zeigen beträchtliche Unterschiede im Verhalten.

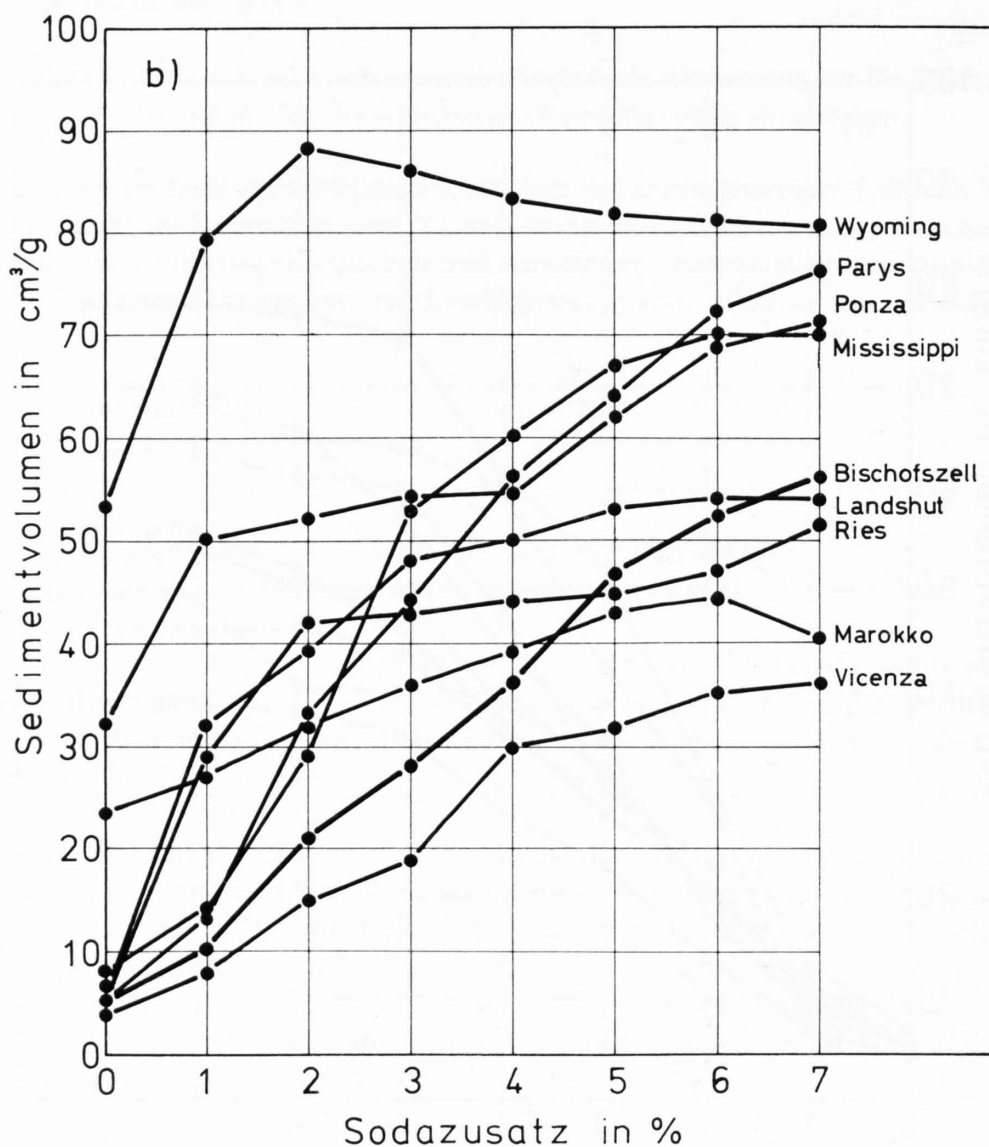


Fig. 7 b
Sedimentvolumen der Vergleichsbentonite in Abhängigkeit vom Sodazusatz.

Auch beim Sedimentationstest zeigt sich, dass Eintrocknungsaktivierung nach feuchter Vorbehandlung wirksamer ist, als blosse Nassaktivierung: Fig. 8 zeigt dies am Beispiel des sehr trägen Bentonits von Bischofszell, in einer Soda-Aktivierungsreihe, Fig. 9 für alle übrigen untersuchten Bentonite (exkl. Wyoming) bei stets 5 % Soda.

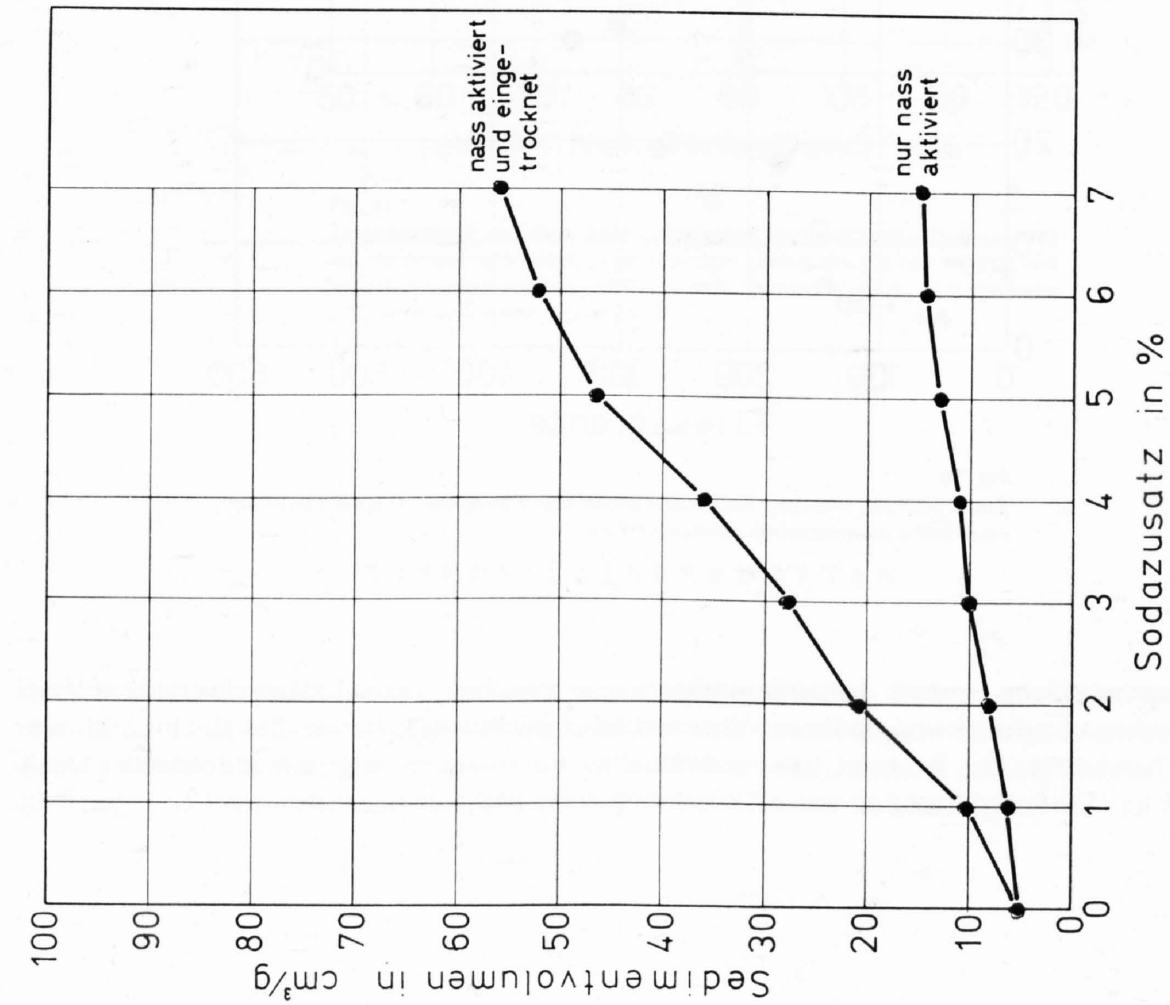


Fig. 8
Sedimentvolumen des Bentonits von Bischofszell in Abhängigkeit vom Sodazusatz
 — nur nass aktiviert (6 h mit Sodälösung stehen gelassen)
 - - mit entsprechender Menge gelöster Soda (10 g/L) verrührt und bei 105° C eingetrocknet

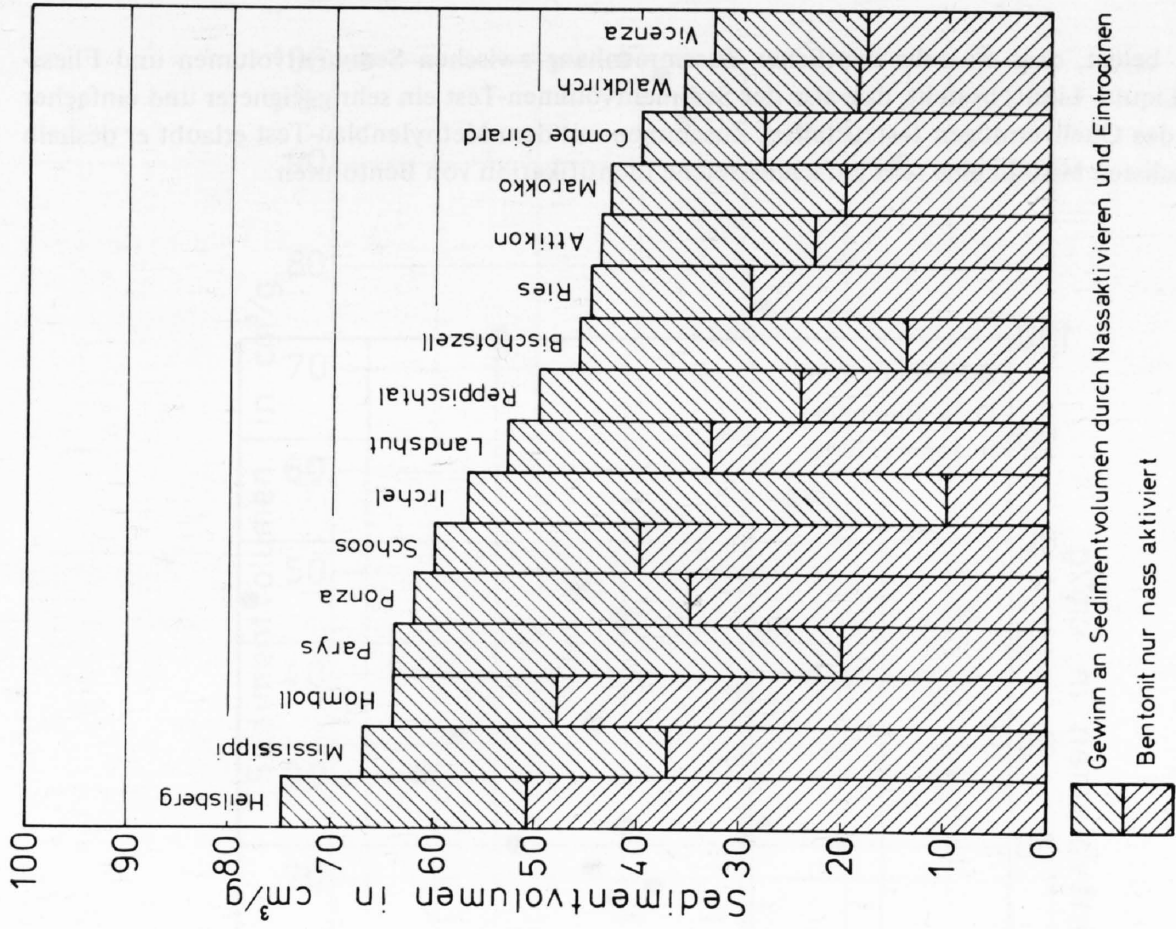


Fig. 9
Unterschiede zwischen blosser Nassaktivierung und Nassaktivierung, gefolgt von Eintrocknen bei 105° C auf das Sedimentvolumen. Aktivierung mit je 5 % Soda. Sodälösung 10 g/L.

Fig. 10 belegt, dass ein sehr deutlicher Zusammenhang zwischen Sedimentvolumen und Fließgrenze (Liquid Limit) besteht, dass also der Sedimentvolumen-Test ein sehr geeigneter und einfacher Test ist, das Quellvermögen festzustellen. Zusammen mit dem Methylenblau-Test erlaubt er deshalb mit einfachsten Mitteln eine sehr aufschlussreiche Identifikation von Bentoniten.

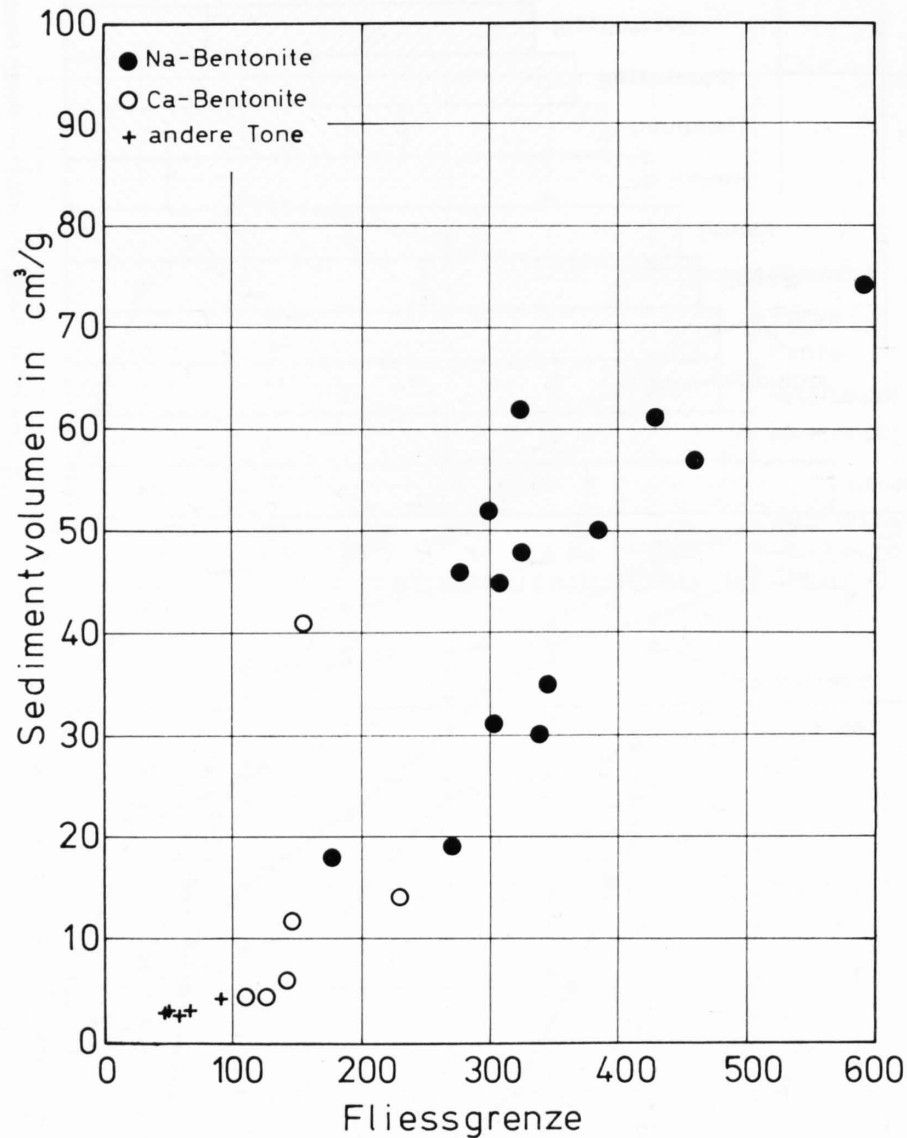


Fig. 10
Zusammenhang zwischen Sedimentvolumen und Fließgrenze (Liquid Limit) bei einer Reihe unterschiedlich quellender Tone.

Kein Zusammenhang besteht bemerkenswerterweise zwischen Ionen-Umtauschvermögen resp. Methylenblau-Adsorption und Sediment-Volumen (also Quellfähigkeit), wie dies aus Fig. 11 sehr deutlich hervorgeht. Der Bentonit jedes individuellen Vorkommens zeigt sein individuelles Quellverhalten im aktivierten Zustand, was offensichtlich nicht leicht deutbar ist.

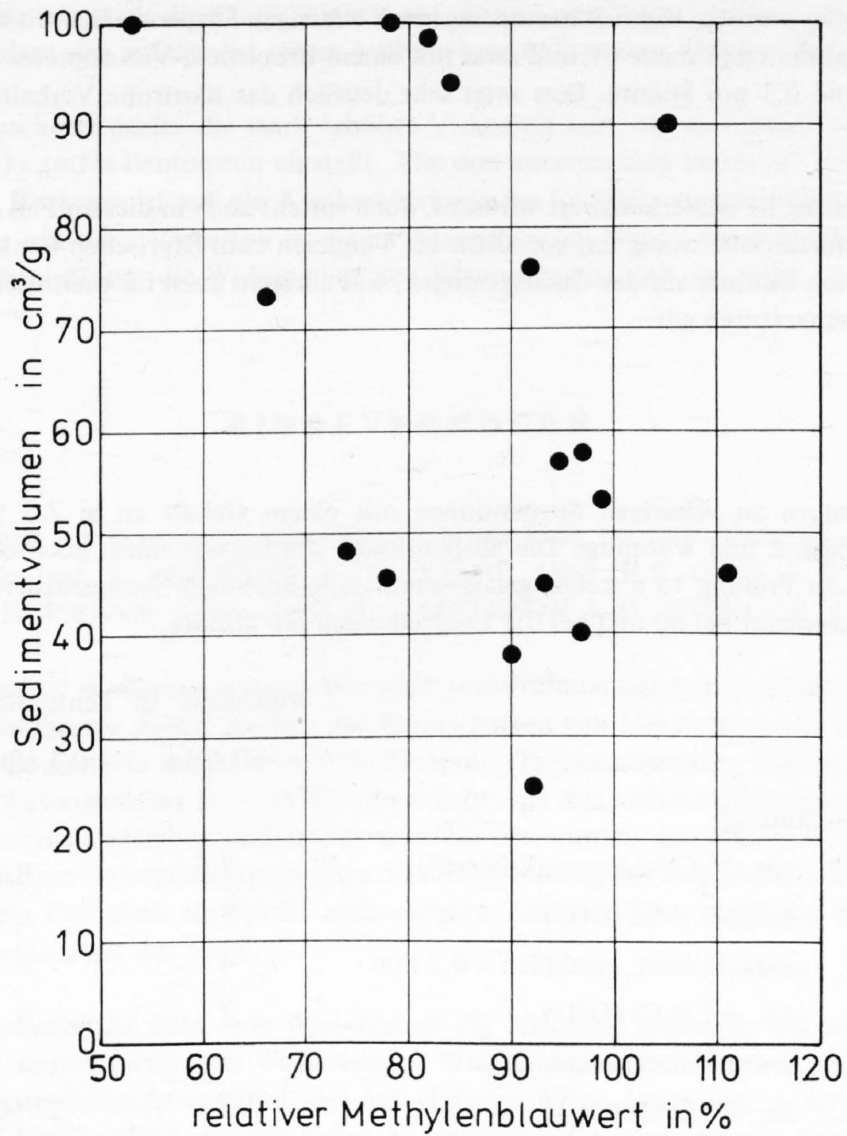


Fig. 11

Zusammenhang zwischen Sedimentvolumen nach vorheriger Dispergierung mit Natriumpyrophosphat (5 ml gesättigte Lösung mit 1 g Ton verrührt und bei 105° C eingetrocknet) und relativem Methylenblauwert in % (bezogen auf reinen bayrischen Testbentonit).

VISKOSITÄTSVERHALTEN

Die Viskosität von Bentonitsuspensionen in Wasser steht in direktem Zusammenhang mit dem Quellvermögen und damit mit der Aktivierbarkeit und dem Aktivierungsgrad. Wässrige Suspensionen mit einem Ca-Bentonitgehalt von 30 bis 40 % sind meist noch ohne weiteres giessbar, solche mit hochquellenden Na-Bentoniten sind es aber schon bei Gehalten um 10 % nicht mehr.

An drei Bentoniten wurden Viskositätsmessungen an wässrigen Suspensionen mit einem Gehalt von 7,5 % Ton vorgenommen (Tabelle 6), und zwar mit einem Brookfield-Viskosimeter bei Umdrehungszahlen von 60 und 0,3 pro Minute. Dies zeigt sehr deutlich das tixotrope Verhalten von Bentonit-schlickern.

Die NaCl-Aktivierung ist bemerkenswert wirksam, doch spricht auch in diesem Fall der Bentonit von Bischofszell allgemein sehr wenig an, vor allem im Vergleich zum bayrischen Bentonit. Das Mahlen hat einen negativen Einfluss auf das Quellvermögen, was übrigens auch für thermische Behandlungen bei niedrigen Temperaturen gilt.

Tabelle 6

Viskositätsmessungen an wässrigen Suspensionen mit einem Gehalt an je 7,5 % der Bentonite Bischofszell, Landshut und Wyoming. Die Suspensionen wurden mit einem hochtourigen Rührwerk aufbereitet, vor der Prüfung 15 h stehen gelassen und dann nochmals homogenisiert. Messungen mit Brookfield-Viskosimeter bei 60 und bei 0,3 Umdrehungen pro Minute.

	Viskosität in centipoisen	
	60 Upm	0,3 Upm
Bischofszell		
1. mit NaCl-Lösung aktiviert*)	7,5	n
2. do., + 1 % Ca (OH) ₂	8,5	n
3. sodaaktiviert, gemahlen < 0,2 mm	4	n
4. do., + 1 % Ca (OH) ₂	7	n
5. sodaaktiviert, ungemahlen	7	n
6. do., + 1 % Ca (OH) ₂	141	27'500
Landshut		
1. mit NaCl-Lösung aktiviert*)	97,5	13'200
2. do., + 1 % Ca (OH) ₂	1'800	120'000
3. sodaaktiviert, gemahlen < 0,2 mm	6	n
4. do., + 1 % Ca (OH) ₂	150	24'000
5. sodaaktiviert, ungemahlen	33	1'000
6. do., + 1 % Ca (OH) ₂	2'650	180'000
Wyoming		
1. Naturzustand, gemahlen	440	38'000
2. do., + 1 % Ca (OH) ₂	1'430	180'000

n nicht ansprechend

*) mit ca. 10prozentiger Kochsalzlösung 24 Stunden stehen gelassen und anschliessend chlorid-frei ausgewaschen.

Die Daten zeigen, wie stark die Quellfähigkeit auf die Art der Vorbehandlung eines Bentonits anspielt, insbesondere also auf die Art seiner Aufbereitung (Aktivieren, Mahlen, Trocknen).

Besonders überraschend dürfte die stark erhöhte Viskosität sein, die sich jeweils nach Zugabe von nur 1 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu Na-Bentoniten einstellt. Alle drei untersuchten Bentonite sprechen sehr stark darauf an. Diese Reaktion ist auf die Ausflockwirkung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zurückzuführen. Dabei werden jedoch nicht alle mit dem Verhalten in einem Überschuss an Wasser zusammenhängenden Eigenschaften positiv beeinflusst (die Wirkung auf den Filterverlust ist z.B. negativ).

BINDEVERMÖGEN

Das Bindevermögen von Bentoniten interessiert in erster Linie bei ihrer Verwendung als Bindetone für Giessereisande (vgl. F. HOFMANN & T.J. PETERS, 1969; R.E. GRIM & F.L. CUTHBERT, 1945, 1946; F. HOFMANN, 1956, 1965; W. PATTERSON & D. BOENISCH, 1961).

Bentonite und andere Bindetone werden mit Hilfe von Prüfquarzsanden zu Testmischungen aufbereitet. Für die vorliegende Arbeit wurden die Eigenschaften von Mischungen aus 100 % Quarzsand H 33 (Haltern, Quarzwerke Köln) und 5 % Bentonit (Trockensubstanz, Zugabe ermittelt durch Bestimmen des Wassergehaltes bei 105°C) untersucht, die bei unterschiedlichem Wassergehalt je 5 min. im Labormischkollergang aufbereitet wurden. Sie wurden anschliessend mit Hilfe von gerammten zylindrischen Normprüfkörpern (50 x 50 mm) vor allem auf ihre Gründruckfestigkeit untersucht, d.h. auf die Festigkeit im feucht aufbereiteten Zustand. Dies ergibt ein Mass für die entsprechende Bindefähigkeit des Tons.

Die Gründruckfestigkeit ist stark vom Wassergehalt der Mischung abhängig. Unterschiedliche Tone haben oft einen unterschiedlichen Wasserbedarf. Wichtig für vergleichende Beurteilungen ist ein stets gleicher Bezugs-Befeuchtungsgrad, der auf einfache Weise durch Prüfen der Verdichtbarkeit (F. HOFMANN, 1969) erfasst werden kann: je feuchter ein tongebundener Formsand ist, umso voluminöser ist er im lose geschütteten Zustand, umso stärker lässt er sich aber – ausgehend von einer gleichbleibenden Ausgangshöhe und bei gleichbleibender Presskraft – zusammendrücken. Die Verdichtbarkeit ist definiert als die Höhenabnahme in % eines lose in ein Rohr von 50 mm \varnothing und 100 mm innerer Höhe gesiebten Sandes, der auf genau 100 mm Ausgangs-Füllhöhe abgestreift und anschliessend mit einer Kraft von 10 kg/cm² zusammengedrückt wird.

Die Verdichtbarkeit ist – unabhängig von Bentonitgehalt, Wasserbedarf und sonstiger Zusammensetzung – ein ebenso einfach zu ermittelndes wie genaues Mass für den Befeuchtungsgrad eines Sandes. Die Kenntnis des Befeuchtungsgrades ist wichtiger als jene des absoluten Wassergehaltes.

Als Bezugs-Befeuchtungsgrad dient eine Verdichtbarkeit von 45 %, entsprechend dem sogenannten „handformgerechten Wassergehalt“.

Die Fig. 12 (a, b, c, d) gibt vier Beispiele über die Bindefähigkeit von Bentoniten in Abhängigkeit vom Wassergehalt aus der Reihe der für die vorliegende Arbeit untersuchten Tone. Dargestellt ist die Grünfestigkeit im nichtaktivierten und im aktivierten Zustand (ausgenommen beim natürlichen Na-Bentonit aus Wyoming).

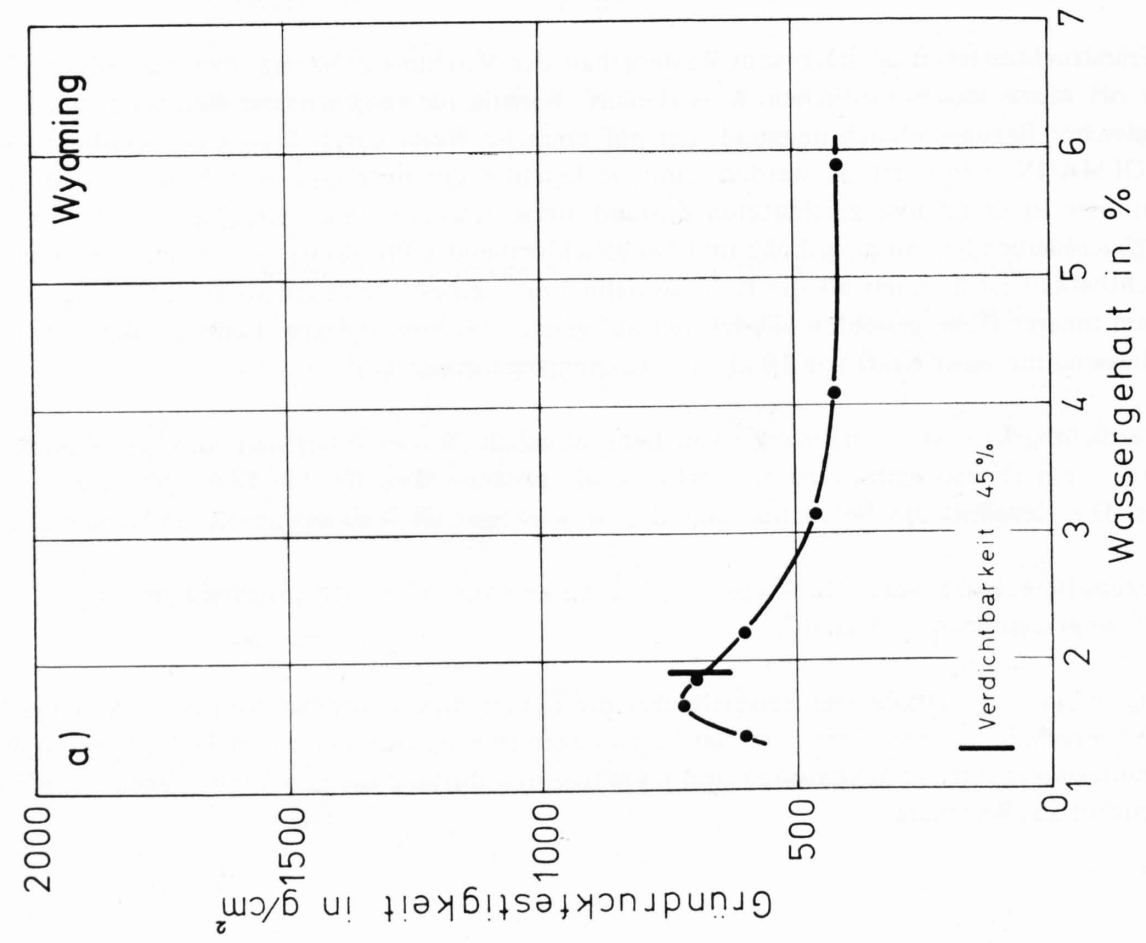


Fig. 12 a

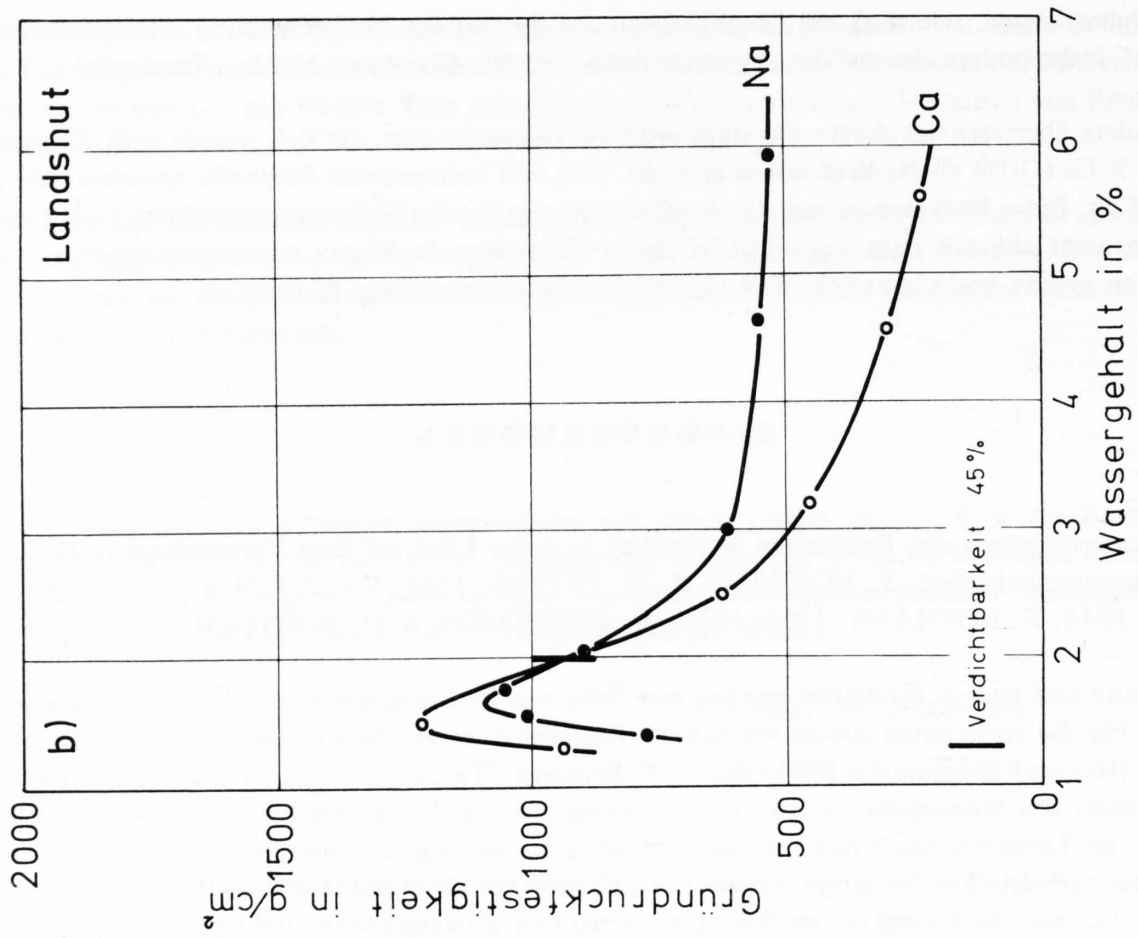


Fig. 12 b

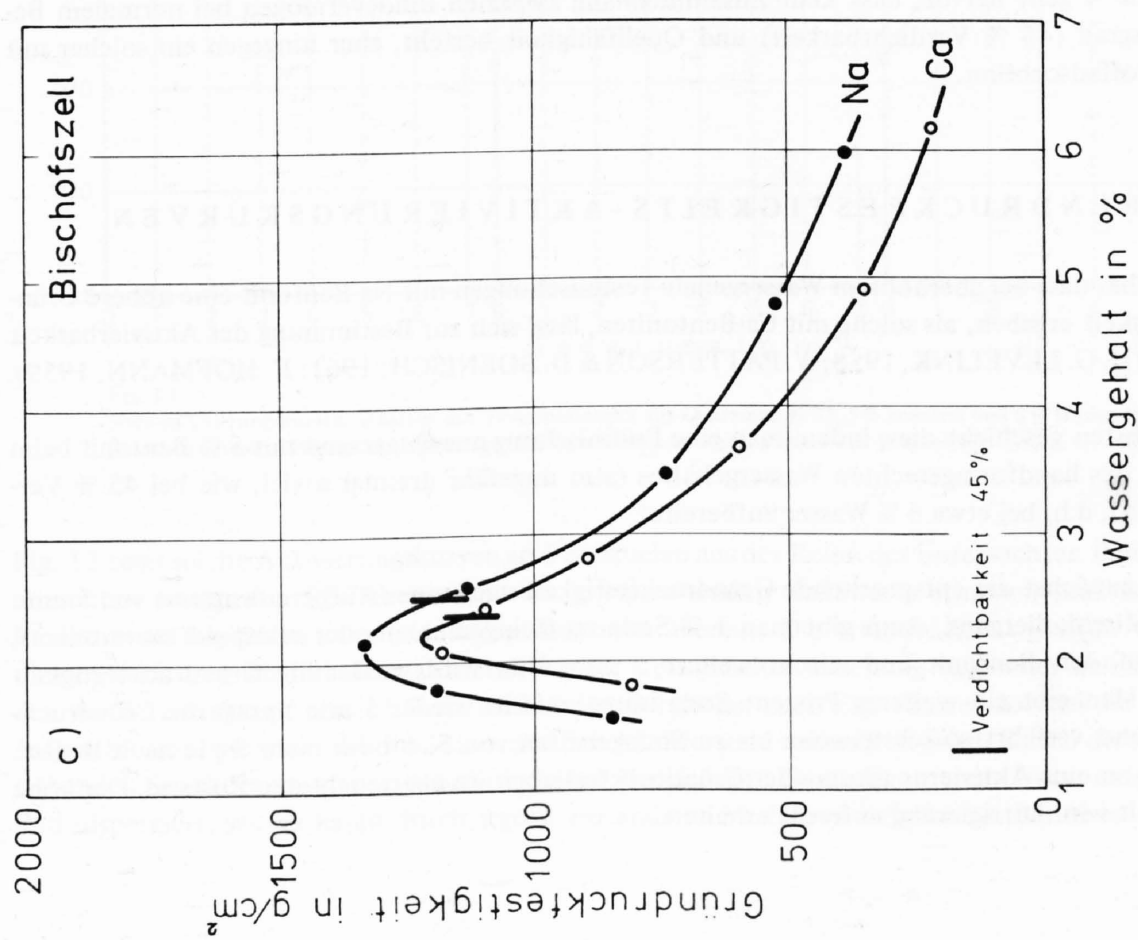


Fig. 12 c

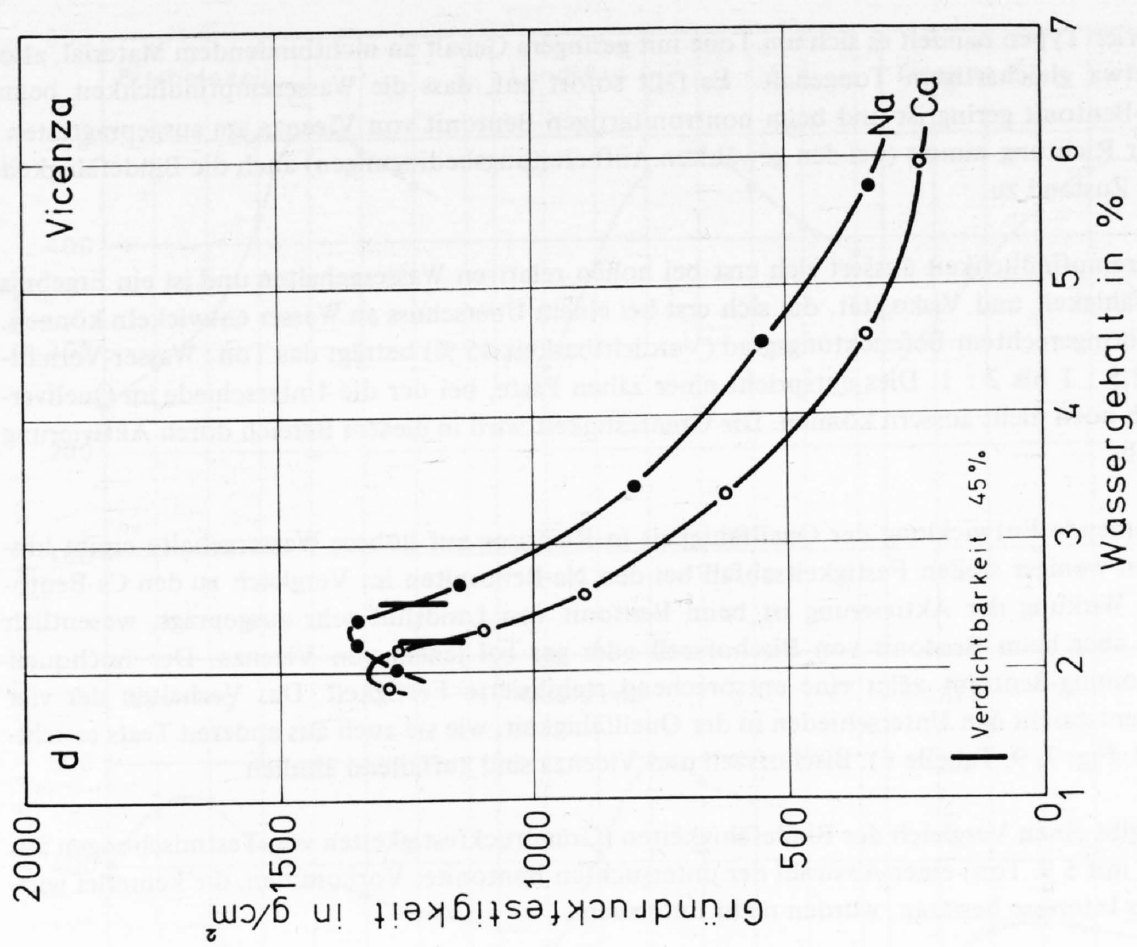


Fig. 12 d

Fig. 12
Grunddruckfestigkeit von Testmischungen aus Quarzsand H 33 + 5 % Bentonit in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Aufbereitung im Labormischkollergang. Mischzeit 1 min. trocken, 5 min. ab Beginn Wasserzugabe. Ca nichtaktivierte Bentonite. Na mit optimaler Sodamenge aktivierte Bentonite. 4 ausgewählte Bentonite.

Bei allen vier Typen handelt es sich um Tone mit geringem Gehalt an nichtbindendem Material, also hohem, etwa gleichartigem Tongehalt. Es fällt sofort auf, dass die Wasserempfindlichkeit beim Wyoming-Bentonit gering ist und beim nontronitartigen Bentonit von Vicenza am ausgeprägtesten. In gleicher Richtung nimmt (bei den gewählten Aufbereitungsbedingungen) auch die Bindefähigkeit im grünen Zustand zu.

Die Wasserempfindlichkeit äussert sich erst bei hohen relativen Wassergehalten und ist ein Ergebnis der Quelfähigkeit und Viskosität, die sich erst bei einem Überschuss an Wasser entwickeln können. Bei handformgerechtem Befeuchtungsgrad (Verdichtbarkeit 45 %) beträgt das Ton : Wasser-Verhältnis etwa 2,5 : 1 bis 2 : 1. Dies entspricht einer zähen Paste, bei der die Unterschiede im Quellvermögen sich noch nicht äussern können. Die Grünfestigkeit wird in diesem Bereich durch Aktivierung nicht erhöht.

Die zunehmende Entwicklung der Quelfähigkeit in Richtung auf höhere Wassergehalte ergibt hingegen einen weniger steilen Festigkeitsabfall bei den Na-Bentoniten im Vergleich zu den Ca-Bentoniten. Die Wirkung der Aktivierung ist beim Bentonit von Landshut sehr ausgeprägt, wesentlich schwächer aber beim Bentonit von Bischofszell oder gar bei jenem von Vicenza. Der hochquellfähige Wyoming-Bentonit zeigt eine entsprechend stabilisierte Festigkeit. Das Verhalten der vier Bentonite entspricht den Unterschieden in der Quelfähigkeit, wie sie auch aus anderen Tests ersichtlich ist (vgl. Fig. 7, 9, Tabelle 6). Bischofszell und Vicenza sind auffallend ähnlich.

Tabelle 4 gibt einen Vergleich der Bindefähigkeiten (Gründruckfestigkeiten von Testmischungen aus Quarzsand mit 5 % Ton) einer Auswahl der untersuchten Bentonite. Vorkommen, die keinerlei wirtschaftliches Interesse besitzen, wurden nicht untersucht.

Aus Tabelle 4 geht hervor, dass kein Zusammenhang zwischen Bindevermögen bei normalem Befeuchtungsgrad (45 % Verdichtbarkeit) und Quelfähigkeit besteht, eher hingegen ein solcher mit der Farbstoffadsorption.

GRÜNDRUCKFESTIGKEITS-AKTIVIERUNGSKURVEN

Die Tatsache, dass bei überhöhtem Wassergehalt Testmischungen mit Na-Bentonit eine höhere Gründruckfestigkeit ergeben, als solche mit Ca-Bentoniten, lässt sich zur Bestimmung der Aktivierbarkeit ausnützen (H. G. LEVELINK, 1958; W. PATTERSON & D. BOENISCH, 1961; F. HOFMANN, 1959).

Am einfachsten geschieht dies, indem man eine Prüfmischung aus Quarzsand mit 5 % Bentonit beim dreifachen des handformgerechten Wassergehaltes (also ungefähr dreimal soviel, wie bei 45 % Verdichtbarkeit), d.h. bei etwa 6 % Wasser aufbereitet.

Man misst zunächst die entsprechende Gründruckfestigkeit nach einer Aufbereitungszeit von 5 min. im Labor-Mischkollergang, dann gibt man 1 % Soda zu (feingemahlen oder gelöst gut zu verteilen), bezogen auf den Bentonit und mischt weitere 5 min. Nun wird wieder die Gründruckfestigkeit gemessen. Man gibt ein weiteres Prozent Soda hinzu, mischt wieder 5 min., prüft die Gründruckfestigkeit und verfährt so schrittweise bis zu Sodagehalten von 5, 6 oder mehr %, je nach Bedarf. Man erhält so eine Aktivierungskurve der Gründruckfestigkeit im überfeuchteten Zustand. Der hohe Wassergehalt wird korrigierend aufrecht erhalten.

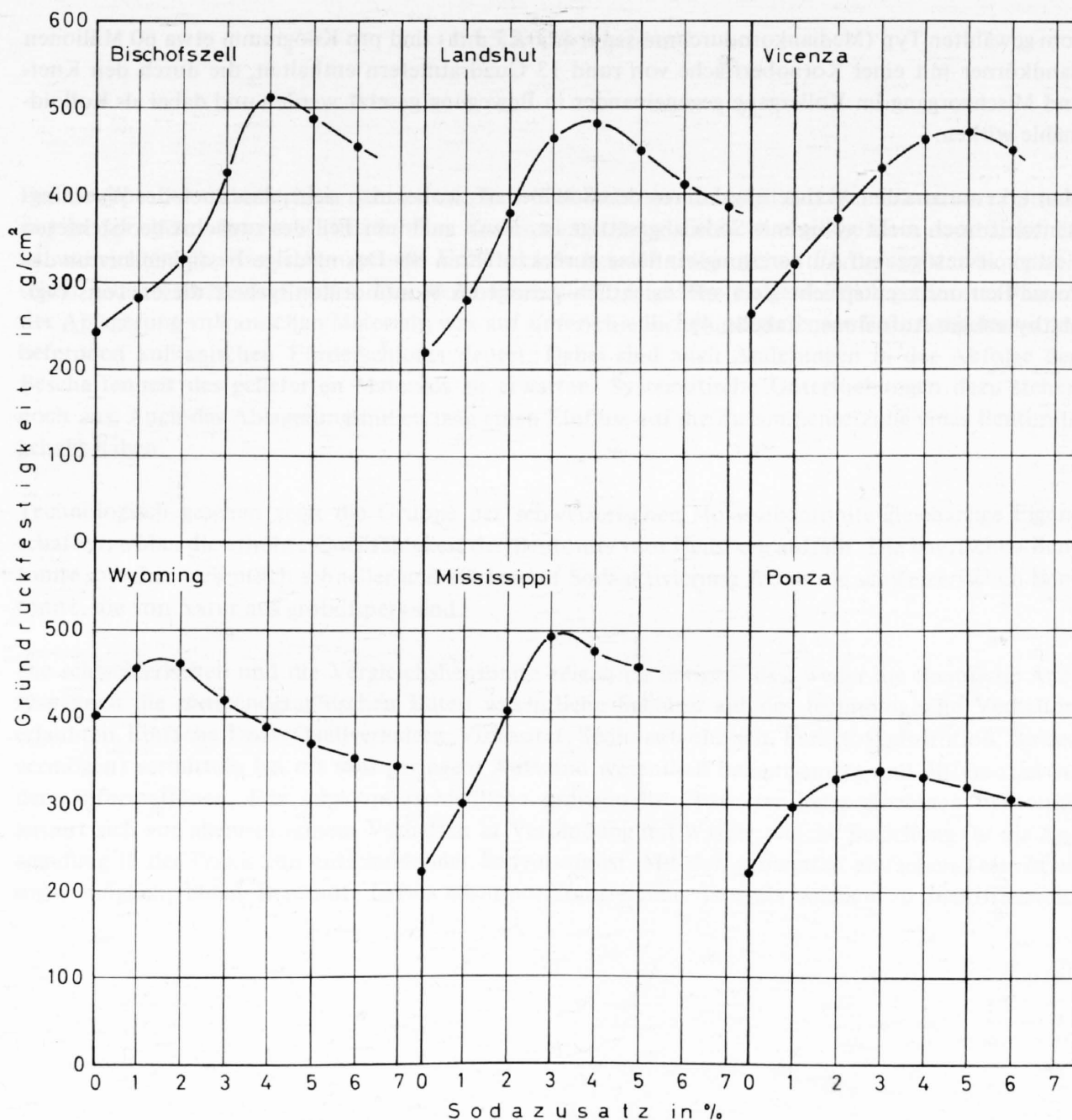


Fig. 13

Soda-Aktivierungskurven, erhalten mit Testmischungen aus Quarzsand H 33, 5 % Bentonit und 6 % Wasser (überfeuchteter Zustand). Gründruckfestigkeit in Abhängigkeit vom Sodazusatz (bezogen auf den Bentonit).

Fig. 13 zeigt solche Aktivierungskurven an 6 Beispielen aus der Reihe der untersuchten Bentonite. Die erreichten maximalen Festigkeits- und die entsprechenden Sodawerte stimmen praktisch mit der Ionenumtauschkapazität des jeweiligen Bentonits überein. Die Gründruckfestigkeiten werden bei diesem Verfahren wiederholter Aufbereitung der stets gleichen Mischung wegen der sich kumulierenden Aufbereitungszeit etwas höher, als bei den Beispielen nach Fig. 12, weil sowohl der Ton besser aufgeschlossen wie auch die Reaktion mit der Aktiviersoda unterstützt wird. Durch die aneinanderreibenden Sandkörner (Attritionswirkung) wird der feuchte Bentonit in einer Weise aufgeschlossen und dispergiert, wie es kaum durch irgend ein anderes Verfahren möglich ist. Bei einem Quarzsand

vom gewählten Typ (Mediankorndurchmesser etwa 0,25 mm) sind pro Kilogramm etwa 60 Millionen Sandkörner mit einer Kornoberfläche von rund 13 Quadratmetern enthalten, die durch den Knet- und Mischvorgang im Kollergang gegeneinander in Bewegung gesetzt werden und dabei als Kolloidmühle wirken.

Man erkennt aus den Aktivierungskurven den Sodabedarf, wobei man sieht, dass auch der Wyoming-Bentonit noch nicht völlig mit Soda abgesättigt ist, wenn auch ein Teil des zunächst beobachteten Festigkeitsanstiegs auf Aufbereitungseinflüsse zurückzuführen ist. Das niedrige Festigkeitsniveau des Ponza-Bentonits entspricht dem offensichtlich geringeren Montmorillonitgehalt dieses Tons (vgl. Methylenblau-Aufnahme, Tabelle 4).

DISKUSSION

Die Gruppe der untersuchten schweizerischen Molassebentonite zeigt eine bemerkenswerte Streuung in der chemischen und strukturellen Zusammensetzung, die nicht ohne weiteres deutbar ist. Es ist wahrscheinlich, dass schon primär Unterschiede bei der vulkanischen Förderung der bentonitischen Aschen vorhanden waren. Das Profil Bischofszell zeigt eine Folge deutlich getrennter Phasen der Ablagerung vulkanischen Materials, was auf unterschiedliche und getrennte Eruptionsphasen des liefernden vulkanischen Förderschlotens deutet. Dabei sind auch Änderungen in der Abfolge der Beschaffenheit des gelieferten Materials zu erwarten. Systematische Untersuchungen dazu stehen noch aus. Auch das Ablagerungsmilieu mag einen Einfluss auf die Zusammensetzung eines Bentonits gehabt haben.

Technologisch gesehen zeigt die Gruppe der schweizerischen Molassebentonite gleichartige Eigenschaften, wobei die erhöhte Quellfähigkeit des Bentonits vom Heilsberg auffällt. Die bayrischen Bentonite sprechen wesentlich schneller und stärker auf Sodaaktivierung an, als die schweizerischen Bentonite, die von Natur aus grobdispers sind.

Die schweizerischen und die Vergleichsbentonite zeigen im übrigen, dass weder die chemische Analyse noch die röntgenographischen Daten wesentliche Schlüsse auf das technologische Verhalten erlaubten. Einfache Tests (Quellverhalten, Viskosität, Sedimentvolumen, Farbstoffadsorption, Bindevermögen) vermitteln bei oft sehr geringem Aufwand wesentlich bedeutsamere und differenzierendere Informationen. Der sehr unterschiedliche individuelle Charakter jedes einzelnen Bentonits äussert sich vor allem in seinem Verhalten in Verbindung mit Wasser, welche Beziehung für die Anwendung in der Praxis von entscheidender Bedeutung ist. Mit den genannten einfachen Tests ist es sogar möglich, einen Bentonit, bzw. montmorillonitreichen Ton als solchen zu identifizieren.

LITERATURVERZEICHNIS

- BINDERNAGEL, I., GRANITZKI, K.-E., und ORTHS, K. (1963): Schnellverfahren zur Bestimmung der Methylenblauadsorption auf der Oberfläche von montmorillonithaltigen Tonmineralien. *Giesserei* 50/15, 457 - 460.
- BÜCHI, U.P. (1956): Über ein Vorkommen von Montmorillonit in der zürcherisch-aargauischen Molasse. *Bull. Ver. Schweizer. Petrol.-Geol. u. Ing.* 22/63, 19 - 22.
- BÜCHI, U.P. (1958): Geologie der Oberen Süswassermolasse (OSM) zwischen Reuss und Glatt. *Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. u. Ing.* 23/68, 5 - 24.
- BÜCHI, U.P., und HOFMANN, F. (1945): Spuren vulkanischer Tätigkeit im Tortonien der Ostschweiz. *Eclogae geol. Helv.* 38/2, 337 - 343.
- BÜCHI, U.P., WIENER, G., und HOFMANN, F. (1965): Neue Erkenntnisse im Molassebecken aufgrund von Erdöltiefbohrungen in der Zentral- und Ostschweiz. *Eclogae geol. Helv.* 58/1, 87 - 108.
- ENGELHARDT, W. v., STÖFFLER, D., und SCHNEIDER, W. (1969): Petrologische Untersuchungen im Ries. In: Arbeitsgemeinschaft Ries: Das Ries. *Geol. Bav.* 61, 25 - 35.
- FAHN, R. (1964): Zusammenhänge zwischen Viskosität und thermischer Beständigkeit von Aktivbentonit. *Giesserei* 51/1, 4 - 10.
- FAVRE, J. (1911): Description géologique des environs du Locle et de la Chaux-de-Fonds. *Diss. Genf. Lausanne.*
- FOSTER, M.D. (1951): The importance of exchangeable magnesium and cation exchange capacity in the study of montmorillonitic clays. - *Amer. Mineral.* 36, 717 - 730.
- FOSTER, M.D. (1953): Geochemical Studies of Clay Minerals: II. Relation between ionic substitution and swelling in Montmorillonites. - *Amer. Mineral.* 38, 994 - 1006.
- FOSTER, M.D. (1953): Geochemical Studies of Clay Minerals III. The determination of free silica and free alumina in Montmorillonites. - *Geoch. et Cosmochim. Acta* 3, 143 - 154.
- GENTNER, W., LIPPOLT, H.J., und SCHAEFFER, O.A. (1963): Argonbestimmungen an Kaliummineralien. XI. Die Kalium-Argon-Alter der Gläser des Nördlinger Rieses und der böhmisch-mährischen Tektite. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 27, 191 - 200.
- GREEN KELLY, R. (1953): Irreversible dehydration in Montmorillonite. II. *Clay Min. Bull.* 2, 52 - 56.
- GREEN KELLY, R. (1957): The montmorillonite minerals. In: The differential thermal investigation of clays. R.C. Mackenzie, Editor, *Mineralog. Soc. London.*
- GRIM, R.E., und CUTHBERT, F.L. (1945): The Bonding Action of Clays; Part. I: Clays in Green Molding Sands. *Illinois State Geol. Survey, Univ. of Ill. Bull.* 42/36, 3 - 46.
- GRIM, R.E., und CUTHBERT, F.L. (1946): The Bonding Action of Clays; Part. II: Clays in Dry Molding Sands. *Illinois State Geol. Survey, Univ. of Ill. Bull.* 43/36, 3 - 46.
- GRIM, R.E. (1953): *Clay Mineralogy.* McGraw-Hill Book Co., New York.
- GRIM, R.E. (1962): *Applied Clay Mineralogy.* McGraw-Hill Book Co., New York.
- HANTKE, R., LEUPOLD, W., LIENERT, O., PAVONI, N., und TRÜMPY, R. (1967): Umgebung von Zürich - Einsiedeln - Ibergeregg - (Mythen) - Brunnen - Flüelen, *Geologischer Führer der Schweiz, Exkursion Nr. 31, H. 7.*
- HOFMANN, F. (1952): Zur Stratigraphie und Tektonik des st. gallisch-thurgauischen Miozäns (Obere Süswassermolasse) und zur Bodenseegeologie. *Ber. Tät. St. Gall. Naturwiss. Ges.* 74, 1 - 87.
- HOFMANN, F. (1956): Sedimentpetrographische und tonmineralogische Untersuchungen an Bentoniten der Schweiz und Südwestdeutschlands. *Tonmineralogischer Beitrag von R. IBERG. Eclogae geol. Helv.* 49/1, 113 - 133.
- HOFMANN, F. (1958): Das Bentonitvorkommen von Le Locle (Kanton Neuenburg). *Eclogae geol. Helv.* 51/1, 65 - 71.
- HOFMANN, F. (1959): Modern Concepts on Clay Minerals for Foundry Sands. *The Brit. Foundryman* 52/4, 161 - 170.
- HOFMANN, F. (1959): Vulkanische Tuffhorizonte der Schienerbergeruptionen auf dem thurgauischen Seerücken. *Eclogae geol. Helv.* 52/2, 461 - 475.
- HOFMANN, F. (1965): Die stratigraphische Bedeutung der Bentonite und Tufflagen im Molassebecken. *Jber. u. Mitt. Oberrh. geol. Ver. (N.F.)* 47, 79 - 90.
- HOFMANN, F. (1965): Einfache Sedimentationsversuche für die Formstoffprüfung. *Giesserei* 52/12, 375 - 382.
- HOFMANN, F. (1969): Die Verdichtbarkeitsmessung als neues Prinzip zur Erfassung des Befeuchtungsgrades, des formgerechten Zustandes und des formtechnischen Verhaltens von Giesserei-Formsanden. *Giesserei* 56/2, 25 - 33.
- HOFMANN, F. (1973): Horizonte fremdartiger Auswürflinge in der ostschweizerischen Oberen Süswassermolasse und Versuch einer Deutung ihrer Entstehung als Impaktphänomen. *Eclogae geol. Helv.* 66/1, 83 - 100.
- HOFMANN, F. (1973): Fremdartige Trümmerhorizonte in der Molasse des ostschweizerischen Bodenseegebietes und ihre Beziehungen zur Entstehung des Nördlinger Ries und des Steinheimer Beckens. *Schrr. VG Bodensee*, 91, 125 - 139.
- HOFMANN, F. (1973): Blatt 1074 Bischofszell des Geologischen Atlas der Schweiz 1 : 25'000. Mit Erläuterungen. *Schweiz. Geol. Komm.*
- HOFMANN, F. (1975): Tongebundene Formsande. *Schriftenreihe Formstoffe und Formverfahren. Verein Deutscher Giessereifachleute. Giessereiverlag, Düsseldorf.*
- HOFMANN, F., GEIGER, TH., und SCHWARZACHER W. (1949): Über ein Vorkommen von Montmorillonit in der ostschweizerischen Molasse. *Schweiz. Min.-Petr. Mitt.* 29/1, 44 - 49.
- HOFMANN, F., und PETERS, T.J. (1969): Untersuchungen über die Verwendbarkeit schweizerischer Rohstoffe als Bindetone für Giessereiformsande. *Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Ser.* 47.
- HOFMANN, U., und HAUSDORF, A. (1945): Über das Sedimentvolumen und die Quellung von Bentonit. *Koll. Ztschr.* 110/1, 1 - 17.
- HOFMANN, U., SCHALLER, D., KOTTENHAHN, H., SAMMLER, I., und MORCOS, S. (1967): Die Adsorption von Methylenblau an Kaolin, Ton und Bentonit. *Giesserei* 54/4, 98 - 101.
- JASMUND, K. (1955): Die silicatischen Tonminerale. *Monogr. zu „Angew. Chemie“ u. „Chemie-Ing.-Techn.“*, 60. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

- KNECHTEL, M.M., und PATTERSON, S.H. (1962): Bentonite Deposits of the Northern Black Hills District, Wyoming, Montana and South Dakota. Geol. Survey Bull. 1082-M, 893 - 1030.
- LAPPARANT, J. DE (1936): Sur l'origine des bentonites de l'Afrique du Nord. C.R. Somm. Soc. Géol. France 10, 126.
- LEMCKE, K., ENGELHARDT, W.v., und FÜCHTBAUER, H. (1953): Geologische und sedimentpetrographische Untersuchungen im Westteil der ungefalteten Molasse des süddeutschen Alpenvorlandes. Beih. geol. Jb., H. 11, Hannover.
- LEMCKE, K., und WAGNER, R. (1961): Zur Kenntnis des vortertiären Untergrundes im Bodenseegebiet. Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. u. Ing. 27/73, 9 - 14.
- LEVELINK, H.G. (1958): Das Verhalten von grünem Formsand während einer plötzlichen Erhitzung im Hinblick auf das Entstehen von Gussfehlern. Giesserei 45/1, 1 - 9.
- OUTHWAITE, J.G., und MORGAN, A.D. (1972): Methylene-blue test for determination of active clay content in a green moulding sand. Foundry Tr. J. 133/2907, 203 - 209.
- PATTERSON, W., und BOENISCH, D. (1961): Die Bedeutung der Festigkeit feuchter, tongebundener Formsande, insbesondere der Nassfestigkeit. Giesserei, Techn.-Wiss. Beih. 13/3, 157 - 193.
- PAVONI, N. (1956): Zürcher Molasse und Obere Süswassermolasse der Ostschweiz, ein stratigraphischer Vergleich. Bull. Ver. Schweizer. Petrol.-Geol. u. Ing. 22/63, 25 - 32.
- PAVONI, N. (1957): Geologie der Zürcher Molasse zwischen Albiskamm und Pfannenstiel. Vjschr. Naturf. Ges. Zürich 102/5, 117 - 315.
- PAVONI, N. (1958): Neue Bentonitvorkommen in der Zürcher Molasse. Eclogae geol. Helv. 51/2, 299 - 304.
- PAVONI, N. (1959): Zur Gliederung der Oberen Süswassermolasse (OSM) im Bereich des Hörnischuttfächers. Eclogae geol. Helv. 52/2, 477 - 487.
- PAVONI, N. (1960): Zur Entdeckung des Künschter Bentonithorizontes im unteren zürcherischen Sihltal. Bull. Ver. Schweizer. Petrol.-Geol. u. Ing. 26/71, 37 - 40.
- PAVONI, N. (1963): Zur Geologie der Molasse zwischen Zürichsee und Pfannenstiel. Heimatbuch Meilen.
- PETERS, T.J. (1964): Tonmineralogische Untersuchungen an einem Keuper-Lias-Profil im Schweizer Jura (Frick). Schweiz. Min. Petr. Mitt. 44, 559 - 588.
- PETERS, T.J., MUMENTHALER, TH., und JENNI, J.P. (1972): Mineralogische und technologische Untersuchungen an Ziegeltonen aus der Molasse der NE-Schweiz. Schweiz. Min.-Petr. Mitt. 52/2, 331 - 348.
- ROSS, C.S., und HENDRICKS, S.B. (1945): Minerals of the montmorillonite group. - U.S. Geol. Survey Prof. Paper 205-B, 23 - 79.
- SAVELLI, F. (1943): La Bentonite, le argille colloidal e le loro applicazioni scientifiche ed industriali. Ulrico Hoepli, Milano.
- SCHINDLER, C., und KELLER, M. (1970): Sicherungsmassnahmen bei einem Einschnitt an der N1 nahe Winterthur, Strasse u. Verkehr 12, 1 - 3.
- SCHREINER, A. (1961): Graupensandrinne, Juranagelfluh und Deckentuff im Hegau. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. 51, 245 - 260.
- SCHREINER, A. (1970): Geologische Karte des Landkreises Konstanz mit Umgebung, 1 : 50'000. Mit Erläuterungen. Geol. L. A. Baden-Württ., Freiburg i.Br.
- STORZER, D., und GENTNER, W. (1970): Spaltspurenalter von Riesgläsern, Moldaviten und Bentoniten. Jber. Mitt. Oberrh. geol. Ver. (N.F.) 52, 97 - 111.
- ZINGG, TH. (1934): Blatt 7 des Geologischen Atlas der Schweiz 1 : 25'000. (Mönchaltorf-Hinwil-Wädenswil-Rapperswil). Mit Erläuterungen. Schweiz. Geol. Komm.