

# TECHNISCHER BERICHT 93-17

## **Wasserdampfadsorption und spezifische Oberfläche von Tonen**

(Vergleich verschiedener Oberflächen)

März 1996

G. Kahr  
F. T. Madsen

Institut für Geotechnik ETH, Zürich



# **TECHNISCHER BERICHT 93-17**

## **Wasserdampfadsorption und spezifische Oberfläche von Tonen**

(Vergleich verschiedener Oberflächen)

März 1996

G. Kahr  
F. T. Madsen

Institut für Geotechnik ETH, Zürich

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

"Copyright © 1996 by Nagra, Wettingen (Schweiz) / Alle Rechte vorbehalten.

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

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche von Calcium-Tonen aus dem Wassergehalt bei einer relativen Feuchtigkeit von 75 %, wie dies KEELING et al. (1980) beschrieben haben, ergaben nur bei den Tonen mit vorwiegend innerkristallinen Oberflächen (Smectite) gute Ergebnisse. Bei den Tonen mit ausschliesslich äusseren Oberflächen (Illite, Kaolinite) waren die so berechneten Oberflächen mehr als doppelt so gross wie die mit Stickstoff-Adsorption (BET) bestimmten Oberflächen.

Die Berechnung der Oberfläche von Calcium-Tonen aus dem Wassergehalt bei einer relativen Feuchtigkeit von 20 % ergab gute Uebereinstimmungen mit den gemessenen Stickstoff-BET-Werten bei den Tonen, die hauptsächlich äussere Oberflächen haben. Bei den Tonen, die vorwiegend innerkristalline Oberflächen aufweisen, wurde nur die Hälfte der eigentlichen Oberfläche bestimmt.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Tonen aus der Wasseradsorption kann nicht erfolgen ohne Kenntnis dessen, ob vorwiegend innerkristalline oder nur äussere Oberflächen vorliegen. Deshalb ist eine unabhängige Bestimmung z.B. der äusseren Oberfläche durch Stickstoff-Adsorption (BET) als zusätzliche Information nötig.

## SUMMARY

Calculating the specific surface area of calcium clays from their water content with a relative humidity of 75 %, as described by KEELING et al. (1980), only provided good results for clays with predominantly inner crystalline surfaces (smectites). In the case of clays with exclusively external surfaces (illites, kaolinites), the surface areas calculated in this way were more than twice the size of the surface areas determined using nitrogen adsorption (BET).

Calculations of the surface area of calcium clays from water content with a relative humidity of 20 % showed a good correlation with measured nitrogen-BET values for clays which mainly have external surfaces. In the case of clays with predominantly inner crystalline surfaces, only half of the actual surface area was measured.

When determining the specific surface area of clays from water adsorption, it is necessary to know whether predominantly internal surfaces are present or only external surfaces. Independent measurements, for example of the external surface using nitrogen adsorption (BET), are therefore required as an additional source of information.

## RÉSUMÉ

Le calcul des surfaces spécifiques d'argiles de calcium à partir de leur teneur en eau, pour une humidité relative de 75 % (KEELING et al., 1980), n'a donné de bons résultats que pour les argiles à surfaces essentiellement intracristallines (smectite). Pour les argiles à surfaces exclusivement externes (illite, kaolinite), les surfaces ainsi calculées étaient plus de deux fois plus élevées que les surfaces déterminées par l'adsorption d'azote (BET).

Le calcul des surfaces spécifiques d'argiles de calcium à partir de leur teneur en eau, pour une humidité relative de 20 %, a révélé de bons équilibres avec les valeurs d'azote-BET mesurées pour les argiles ayant des surfaces principalement externes. Pour les argiles présentant des surfaces essentiellement intracristallines seule la moitié des surfaces effectives a été déterminée.

On ne peut pas déterminer les surfaces spécifiques d'argiles à partir de l'adsorption de l'eau sans savoir si l'on est en présence de surfaces surtout intracristallines ou exclusivement externes. C'est pourquoi une information additionnelle est nécessaire, entre autres la détermination indépendante de la surface externe par l'adsorption d'azote (BET).





**INHALTSVERZEICHNIS**

Zusammenfassung.....	I
Summary .....	II
Résumé .....	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
1. Einleitung .....	1
2. Material und Methoden .....	3
3. Resultate .....	5
4. Diskussion.....	7
5. Literaturverzeichnis.....	11



## 1 EINLEITUNG

Nach dem Konzept der NAGRA soll Bentonit als Verfüllmaterial bei der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle verwendet werden. Dabei wäre eine schnelle und hinreichend genaue Methode zur Qualitätskontrolle von Bentoniten wünschenswert. Ein Qualitätsmerkmal ist die spezifische Oberfläche der Bentonite. Da Wasserdampf eines der wenigen Gase ist, welche in die Zwischenschichten der Tone eindringen können, würde sich die Einpunkt-Methode von KEELING et al. (1980) zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Calcium-Tonen aus der Wasserdampf-Adsorption bei einem relativen Wasserdampfdruck von 0.75 sehr gut eignen.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Tonen durch Adsorption von Gasen und Flüssigkeiten ist mit einigen Einschränkungen und Unsicherheiten behaftet. So kann mit der Adsorption von unpolaren Gasen wie Stickstoff nur die äussere Oberfläche von Tonen gemessen werden, da diese Moleküle nicht in die aufweitbaren Zwischenschichten dringen können. Für Tonminerale ohne aufweitbare Zwischenschichten werden so gute Ergebnisse erzielt. Zur Messung der inneren und äusseren Oberfläche von quellfähigen Tonen werden polare Moleküle wie Glycol, Glycoläther, Glycerin, Ammoniak und Wasser verwendet.

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche aus den Adsorptionswerten für Wasserdampf wird in der Literatur vornehmlich nach der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller (BET) ausgeführt (NEWMAN, 1987). Dabei sollten die Tone in der Calciumform vorliegen, um den von der theoretischen Herleitung geforderten, sigmoidalen Kurvenverlauf der Adsorptionskurve zu erhalten. Auch sollten mehrere Adsorptionswerte bei verschiedenen relativen Wasserdampfdrücken bis ca. 0.50 gemessen werden.

KEELING et al. (1980) beschrieben eine Einpunkt-Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Calcium-Tonen aus der Wasserdampf-Adsorption bei einem relativen Wasserdampfdruck von 0.75.

In diesem Bericht wird die Methode von KEELING et al. (1980) an verschiedenen Tonen angewendet, und die Resultate werden mit den in der Isothermenapparatur bestimmten Adsorptionswerten verglichen.

Als alternative Methode wurde die Wasseraufnahme und deren Umrechnung auf die Oberfläche bei einem relativen Wasserdampfdruck von 0.20 ebenfalls untersucht.



## 2 MATERIAL UND METHODEN

Es wurden die Bentonite Texas und Montigel, die Illite Massif Central und Sarospatak und der Kaolinit China Clay untersucht. Nach den Untersuchungen von MÜLLER-VONMOOS et al. (1985, 1991) liegen diese Tone vornehmlich in der Calcium-Form vor, so dass für die Messung der Wasseraufnahme keine Umwandlung in die Ca-Form vorgenommen wurde.

Die Austauschkapazität, die Oberfläche und die Oberfläche pro ausgetauschtes Kation sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Austauschkapazität wurde nach der Ammoniumazetatmethode durch Auswaschen mit Alkohol bestimmt. Die Oberfläche von MX-80 und Montigel wurde aus der röntgenographisch bestimmten Oberfläche der Elementarzelle und dem Montmorillonitgehalt berechnet (MÜLLER-VONMOOS & KAHR, 1983). Die Oberfläche des Texas-Bentonits und des Illits Massif Central ( $97 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) wurde durch Adsorption von Glyzerin bestimmt (MADSEN, 1977). Die Oberfläche der Illite und des Kaolinitis wurde durch Adsorption von Stickstoff nach der BET-Methode bestimmt (MÜLLER-VONMOOS et al., 1985).

**Tabelle 1:** Austauschkapazität, Oberfläche und die daraus berechnete Oberfläche pro ausgetauschtes Ammoniumion der untersuchten Tone

Ton	Austauschkapazität [mMol/g]	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Oberfläche / NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Ion [Å <sup>2</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]
Montigel	0.62	493	132
Texas	0.84	599	118
Illit MC	0.27	105 (97)	65 (60)
Illit SA	0.16	35	73
Kaolinit	0.038	24	103

Die Wasserdampf-Adsorptionsisothermen wurden gravimetrisch in einer Apparatur nach McBain bestimmt (KRAEHENBUEHL et al., 1987a & 1987b).

Für die Wasseraufnahme bei einem relativen Wasserdampfdruck von 0.75 wurden in Anlehnung an KEELING et al. (1980) zwei Methoden ausprobiert. Der relative Wasserdampfdruck von 0.75 wurde mittels einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung in einem Exsikkator eingestellt. Bei der einen Methode wurden ca. 0.15 - 0.20 g trockenes Material in einer runden Schale aus Aluminiumfolie (Durchmesser 28 mm und 0.3 g schwer) dünn verteilt und in einem Wägegglas aufbewahrt. Zur Wägung der Probe wurden die Aluminiumschalen mittels Pinzette aus den Wägegläsern herausgenommen. Bei der andern Methode wurde ca. 1 g Substanz direkt in ein Wägegglas plaziert und nach der

Wasseraufnahme das Wäageglas mit der Probe gewogen. Die Proben wurden zuerst über Nacht bei 105°C getrocknet, dann dem relativen Dampfdruck von 0.75 ausgesetzt und nach 3 Tagen Wasseraufnahme gewogen. Die Ablesung des Gewichtes erfolgte mit einer Genauigkeit von 0.1 mg.

Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche wurde die Steigung von 0.0302 der Regressionsgeraden der Wasseraufnahme gegen die Oberfläche für die getrockneten Tone aus der Arbeit von KEELING et al. (1980) verwendet. Dies entspricht einem Faktor von  $1/0.0302 = 33.1 \text{ m}^2$  pro adsorbierten Prozent Wassergehalt oder  $3310 \text{ m}^2$  pro Gramm adsorbierter monomolekularer Wasserschicht.

Als alternative Methode wurde die Wasseraufnahme der gleichen Proben bei einem relativen Wasserdampfdruck von 0.20 ausgeführt. Zur Herstellung dieses konstanten Dampfdruckes von 0.20 wurde eine gesättigte Kaliumacetat-Lösung verwendet. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche aus der angenommenen monomolekularen Bedeckung mit Wasser bei  $p/p_0 = 0.20$  erfolgte nach FARRAR (1963) mit einem Faktor von  $35 \text{ m}^2$  pro adsorbierten Prozent Wassergehalt.

### 3 RESULTATE

Die Wasseraufnahme-Werte von Proben in der Isothermen-Apparatur, von Proben in Aluschalen und in Wägegläsern bei den relativen Wasserdampf-Partialdrücken von  $p/p_0 = 0.75$  und  $0.20$  sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Werte aus den Isothermen-Messungen wurden, wie aus Figur 1 ersichtlich, linear aus den nächsten Punkten interpoliert.

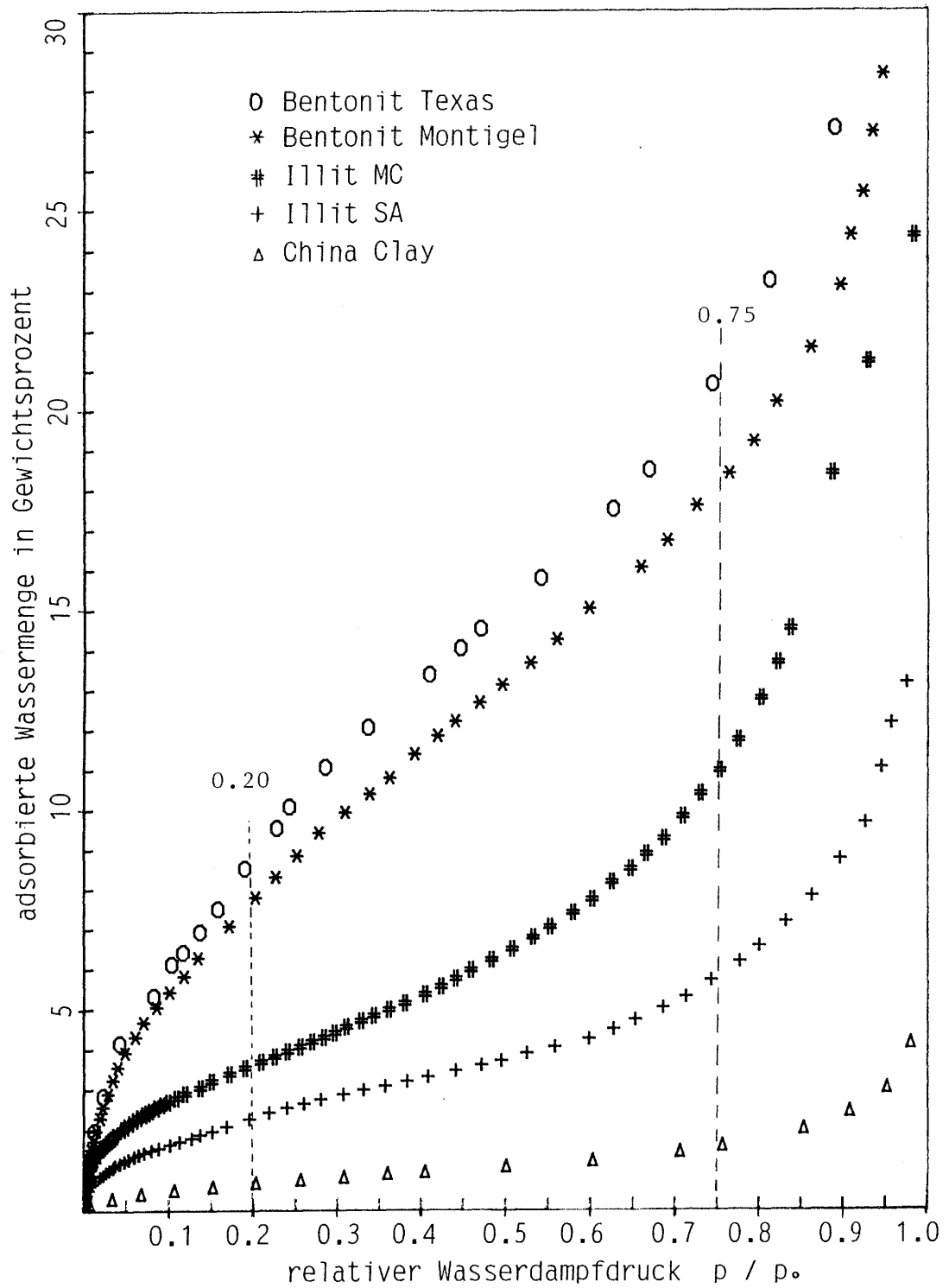
Mit dem Faktor für die monomolekulare Wasserschicht wurden die spezifischen Oberflächen in Tabelle 3 berechnet.

**Tabelle 2:** Wasseraufnahme bei relativem Wasserdampfdruck  $p/p_0 = 0.75$  und  $0.20$  aus Isothermen- und Exsikkatoren-Messungen in Prozent des Trockengewichtes

Ton $p/p_0 =$	Isotherme		Aluschalen		Wägegläser	
	0.75	0.20	0.75	0.20	0.75	0.20
Bentonit Montigel	18.1	7.7	16.5	7.1	17.4	7.4
Bentonit Texas	21.0	9.0	19.4	9.0	20.3	9.0
Illit MC	10.9	3.7	9.0	2.7	9.6	3.2
Illit SA	5.8	2.3	5.0	1.8	5.4	2.3
Kaolinit	1.7	0.7	1.6	0.5	1.7	0.7

**Tabelle 3:** Spezifische Oberfläche in  $m^2/g$ , berechnet aus der Wasseraufnahme bei  $p/p_0 = 0.75$  und  $0.20$  mit dem Faktor von  $33.1$  bzw.  $35 m^2$  pro Prozent Wassergehalt

Ton $p/p_0 =$	Isotherme		Aluschalen		Wägegläser	
	0.75	0.20	0.75	0.20	0.75	0.20
Bentonit Montigel	599	270	546	249	576	259
Bentonit Texas	695	315	642	315	672	315
Illit MC	361	130	298	95	318	112
Illit SA	192	81	166	63	179	81
Kaolinit	56	25	53	18	56	25



**Figur 1:** Wasserdampf-Adsorptions-Isothermen gemessen in der Apparatur nach McBain von Bentonit Texas, Bentonit Montigel, Illit MC, Illit SA und Kaolinit China Clay



## 4 DISKUSSION

Die Tone als Schichtsilikate sind in ihrer Grundeinheit (Elementarzelle) aus zwei bis vier  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder- und  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaederschichten in wechselnder Kombination aufgebaut. Die grosse Variabilität der Tonminerale ergibt sich ausser aus der wechselnden Aufeinanderfolge von Tetraeder- und Oktaederschichten auch aus der unterschiedlichen Besetzung der Tetraeder- bzw. der Oktaederzentren mit andern Kationen. Die Auswirkung dieses isomorphen Ersatzes beschränkt sich nicht nur auf die chemische Zusammensetzung der Tonminerale, sondern auch auf Eigenschaften als oberflächenaktives System.

Beim Kaolinit als Hauptvertreter der Zweischichtminerale (1 : 1 Tetraeder / Oktaederschicht) werden die Schichten ziemlich stark durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Daher besteht der Kaolinitkristall aus zahlreichen, schwer trennbaren Schichten. Ladungen entstehen nur durch Baufehler an der äussersten Tetraederschicht und durch abgebrochene Bindungen an den relativ grossen Kantenflächen. Die Schrumpfung und Schwellung sind gering, denn die Wassermoleküle können nicht zwischen die Schichten eindringen.

Die wichtigsten Vertreter der Dreischicht-Tonminerale (2 : 1 Tetraeder / Oktaederschicht) sind der Montmorillonit und der Illit. Beim Montmorillonit wird das Aluminium der Oktaederschicht (zwischen den beiden Tetraederschichten) vornehmlich durch Magnesium oder Eisen ersetzt. Durch die geringe Ladungsdichte und die Lokalisation der Ladung in der Oktaederschicht kann der Montmorillonit leicht Wassermoleküle zwischen die einzelnen Elementarschichten einlagern.

Die Struktur des Illits ist der des Montmorillonits ähnlich, jedoch wird vornehmlich Silizium der Tetraederschicht durch Aluminium ersetzt, sodass die daraus resultierenden negativen Ladungen meist grösser und wirksamer sind. Dadurch ist der Zusammenhalt der Elementarschichten wesentlich stärker, und es kann kaum Wasser in die Zwischenschichten eingelagert werden. Die Kantenflächen der Dreischichtminerale sind im Vergleich zur gesamten Oberfläche wesentlich kleiner als beim Kaolinit.

Bei der Aufnahme von Wasser werden die Wassermoleküle zuerst als monomolekulare Schicht planar um die adsorbierten Kationen angeordnet (maximal 6 Moleküle pro Natrium-, 12 Moleküle pro Calciumion). Mit der Zunahme des Wassergehaltes werden die Wassermoleküle als bimolekulare Schicht um die Kationen (6 - 12 Wassermoleküle pro Natrium-, ca. 12 - 24 Wassermoleküle pro Calciumion) angeordnet. Durch eine weitere Wasseraufnahme werden dann nicht nur mehr Wassermoleküle um die hydratisierten Kationen, sondern es wird auch der Raum dazwischen gefüllt.

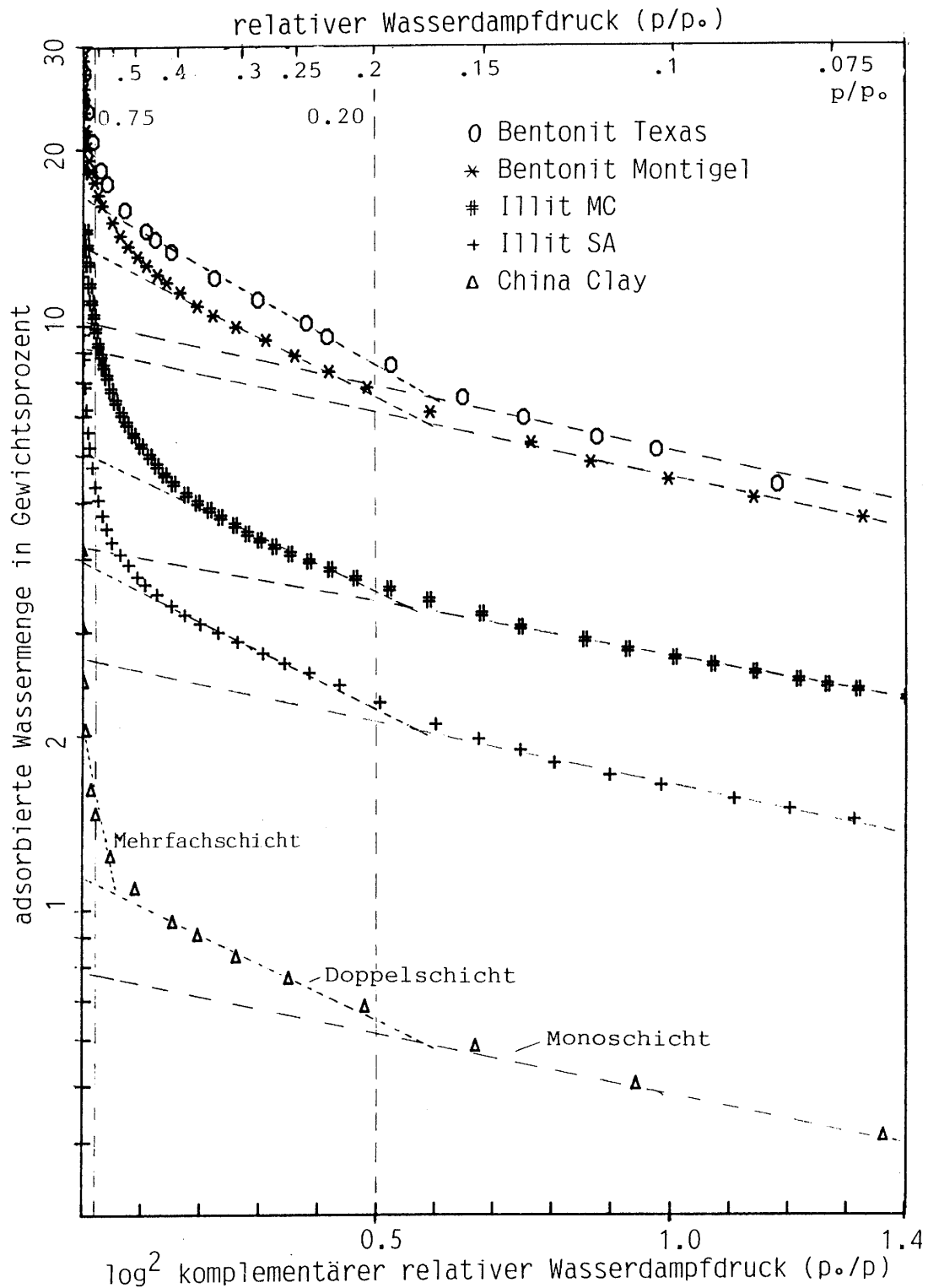
Die Wasseraufnahme der Proben in der Isothermen-Apparatur nach McBain war bei allen Proben bis zu 20 % grösser als bei den einfacheren Experimenten in den Exsikkatoren mit den gesättigten Salz-Lösungen. Dies ist wahrscheinlich auf die stabileren Versuchsbedingungen in der thermostatisierten Isothermen-Apparatur und die Abwesenheit von Luft als Konkurrenz zum Wasserdampf zurückzuführen. Bei den einfacheren Experimenten wurden die Proben in einem nicht thermostatisierten Gefäss

bei Raumtemperatur und ohne Evakuieren der Exsikkatoren aufbewahrt. Eine zusätzliche Unsicherheit in der Bestimmung der Wasseraufnahme bei den Experimenten in den Exsikkatoren besteht darin, dass die Proben zur Bestimmung des Gewichtes aus dem Gefäss herausgenommen werden mussten. Die Proben, welche in Wägegläsern aufbewahrt wurden, zeigten generell eine grössere Wasseraufnahme als die Proben in den Aluschalen. Die fünfmal grössere Probenmenge in den Wägegläsern scheint einen stabilisierenden Einfluss auf die Versuchsbedingungen zu haben.

Mit der Methode von KEELING et al. (1980) wurden generell zu hohe spezifische Oberflächen der Tone ermittelt. Bei den Tönen mit vorwiegend innerkristalliner Oberfläche (Montigel und Texas Bentonit) beträgt der Unterschied zu den mit anderen Methoden bestimmten Oberflächen (Tabelle 1) etwa 20 %. Bei den Tönen mit ausschliesslich äusserer Oberfläche erreichen die Keeling-Oberflächen den zwei- bis dreifachen Wert der mit der BET-Stickstoff-Methode bestimmten Oberflächen. Einerseits ist die Ursache dieser Unterschiede die, dass bei einem relativen Wasserdampfdruck von 0.75 mehr als eine Doppelschicht Wasser im Zwischenschichtraum und der äusseren Oberfläche der Tone vorhanden ist. Dies geht aus der Figur 2 hervor, in welcher die Adsorptionsisothermen der Proben nach Dubinin ausgewertet sind. Der Uebergang von der Doppelschicht zur Mehrfachschicht findet im Bereich von  $p/p_0 = 0.5 - 0.6$  (entspricht  $\log^2(p_0/p) \approx 0.1$ ) statt.

Andererseits wird bei der Berechnung der Oberfläche davon ausgegangen, dass sich eine monomolekulare Wasserschicht auf der Tonoberfläche befindet. Dies ist dann genau der Fall, wenn eine Doppelschicht Wasser im Zwischenschichtraum aufgebaut ist und der Ton keine äusseren Oberflächen aufweist. Die äusseren Oberflächen sind dann auch mit einer Doppelschicht Wasser bedeckt. Bei der obengenannten Berechnungsmethode wird das Wasser auf der äusseren Oberfläche nicht anders in der Berechnung berücksichtigt als das Wasser auf den inneren Oberflächen (d.h. im Zwischenschichtraum). Dies bedeutet, dass die äusseren Oberflächen mindestens zweimal zu gross bestimmt werden. Deshalb sind generell alle mit dieser Methode bestimmten Oberflächenwerte zu gross. In Unkenntnis der wahren Werte der äusseren Oberfläche kann eine Korrektur für diese Doppelschicht von Wasser nicht erfolgen. Proben mit ausschliesslich äusserer Oberfläche (Illit und Kaolinit) zeigen deshalb sehr grosse Abweichungen von den mit zuverlässigeren Methoden, wie beispielsweise BET-Stickstoff-Adsorption, ermittelten Werten.

ORCHISTON (1953) untersuchte das Adsorptionsverhalten von Böden und berechnete deren spezifische Oberfläche aus der Wasserdampfadsorption. Seine Untersuchungen hatten gezeigt, dass eine monomolekulare Wasserschicht bei  $p/p_0 = 0.2$  erreicht wird. Dies ist auch in Uebereinstimmung mit unseren Resultaten, wie es die Auswertung nach Dubinin in der Figur 2 zeigt. Werden die spezifischen Oberflächen der hier untersuchten Tone für den Wassergehalt bei  $p/p_0 = 0.2$  (monomolekulare Wasserschicht) berechnet, so besteht für Tone mit nur äusserer Oberfläche (Illit und Kaolinit in Tabelle 3) eine relativ gute Uebereinstimmung mit Werten anderer Methoden wie Stickstoffadsorption (BET, Tabelle 1). Die mit dieser Methode berechneten Oberflächen für Tone mit äusserer und innerer Oberfläche (Montigel und Texas Bentonit in Tabelle 3) sind hingegen viel zu klein.



**Figur 2:**

Auswertung der Adsorptions-Isothermen nach Dubinin:

$$\log w = \log w_0 - (b' \log p_0/p)^2,$$

wobei  $w_0$  Mono- bzw. Doppelschicht Wasser und  $b'$  der charakteristische Energieterm dieser Wasserschichten (verschiedene Steigungen der Geraden) bedeuten

Dies ist dadurch begründet, dass nicht nur auf der äusseren Oberfläche, sondern auch im Zwischenschichtraum nur eine monomolekulare Wasserschicht vorhanden ist. Die Fläche dieser Wasserschicht im Zwischenschichtraum müsste in der Berechnung der Oberfläche doppelt berücksichtigt werden, was in Unkenntnis der wahren Werte der inneren und äusseren Oberfläche nicht möglich ist.

HAAS et al. (1993) bestätigen, dass die Messungen der Wasseraufnahme in der Isothermenapparatur die besten Ergebnisse liefern und die Methoden in den Exsikkatoren bei Raumtemperatur über gesättigten Salzlösungen sich als rasche annähernde Bestimmung eignen. Auch ist die Probenvorbehandlung (bei 105°C oder im Vakuum getrocknet) für die maximale Wasseraufnahme entscheidend. Die Unterschiede in der Wasseraufnahme sind bei geringen relativen Wasserdampfdrücken weniger ausgeprägt als bei hohen Wasserdampfdrücken.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die spezifische Oberfläche von Tonen nur dann aus der Wasserdampfadsorption bestimmt werden kann, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Mit einer unabhängigen Messmethode, wie Röntgendiffraktometrie, muss festgestellt werden, ob der Ton nur äussere Oberflächen besitzt (wie beim Illit oder Kaolinit), oder ob der Ton sowohl äussere als auch innere Oberflächen hat (wie bei den Smectiten).
2. Bei Tonen mit sowohl äusserer wie innerer Oberfläche muss die äussere Oberfläche mit einer unabhängigen Methode, wie die Adsorption von Stickstoff (BET), bestimmt werden.

Sind diese Bedingungen erfüllt, kann die innere Oberfläche (Fall 2) ermittelt werden, indem die Wasserschicht auf der äusseren, bekannten Oberfläche berechnet und von der Gesamtoberfläche subtrahiert wird.

## 5. LITERATURVERZEICHNIS

- FARRAR, D. M. (1963): The use of vapor-pressure and moisture content measurements to deduce the internal and external surface area of soil particles; *J. Soil Sci.* 14, pp 303 - 321.
- HAAS, R., TEYSSEIRE, P. & BUCHER, F. (1993): Einfluss von Wasserdampf auf das Quellpotential von Bentonit; NAGRA Technischer Bericht NTB 94 - 15.
- KEELING, P. S., KIRBY, E. C. & ROBERTSON, R. H. S. (1980): Moisture adsorption and specific surface area; *J. Brit. Ceram. Soc.* 79, pp 36 - 40.
- KRAEHENBUEHL, F., SAUVAIN, J.-J. & STOECKLI, H. F. (1987a): Thermodynamique du gonflement de systèmes eau-bentonite, eau-méta-bentonite, eau-illite; NAGRA Technischer Bericht NTB 87 - 01.
- KRAEHENBUEHL, F., STOECKLI, H. F., BRUNNER, F., KAHR, G., MÜLLER-VONMOOS, M. (1987b): Study of the water-bentonite system vapor adsorption, immersion calorimetry and X-ray techniques: 1. Micropore volumes and internal surface areas, following Dubinin's theory; *Clay Minerals* 22, pp 1 - 9.
- MADSEN, F. T., (1977): Surface area measurements of clay minerals by glycerol sorption on a thermobalance; *Thermochimica Acta* 21, pp 89 - 93.
- MÜLLER-VONMOOS, M. & KAHR, G., (1983): Mineralogische Untersuchungen von MX-80 und Montigel; NAGRA Technischer Bericht NTB 83 - 12.
- MÜLLER-VONMOOS, M., HONOLD, P. & KAHR, G., (1985): Das Scherverhalten reiner Tone; *Mitteilungen des IGB der ETH*, Nr. 128.
- MÜLLER-VONMOOS, M., BUCHER, F., KAHR, G., MADSEN, F. T., & MAYOR, P.-A., (1991): Wechsellagerung und Quellverhalten von Kalium-Bentoniten; NAGRA Technischer Bericht NTB 91 - 13.
- NEWMAN, A. C. D. (1987): Interaction of Water with Clay Mineral Surfaces; In: *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, A. C. D. Newman (editor), Longman Scientific & Technical, Mineralogical Society, London. pp 237 - 274
- ORCHISTON, H. D. (1953): Adsorption of water vapor: 1. Soils at 25 °C; *Soil Sci.* 76, pp 453 - 465.