

## Lillebæltler

### En lermineralogisk undersøgelse

af

POUL GRAFF-PETERSEN

Det eocæne, marine plastiske ler udgør en meget interessant lagserie inden for de danske, sedimentære bjergarter. Serien er meget fossilfattig og kan derfor vanskelig tidsfæstes stratigrafisk, men på grundlag af den lagfølge, der er konstateret i mange borer, er det fastslået, at det plastiske ler er yngre end paleocæn og ældre end oligocæn, og samtidig har det været muligt at inddеле det plastiske ler i følgende underafdelinger (efter SORGENFREI & BERTHELSSEN 1954):

oligocæn

---

	grønt til gråt plastisk ler, overvejende kalkholdigt
eocæn	rødt til brunligt, kalkholdigt plastisk ler
	gråt, kalkfrit ler med askelag

---

paleocæn

Det plastiske ler har ofte inden for bestemte områder navn efter vigtige forekomststeder, f. ex. refsnæsler, helgenæsler, kollerupler og lillebæltler.

Her skal omtales en række undersøgelser, der er foretaget på prøver af det grågrønne, kalkholdige lillebæltler (prøverne, der venligst er stillet til rådighed af geotekniker, fru E. L. MERTZ, stammer fra borer i Lillebæltets bund udført under forundersøgelserne til anlægget af Lillebæltbroen). Lillebæltlerets lerfraktion ( $< 2\mu$ ) udgør normalt mere end 80 %, og indholdet af ikke-lerminerale består først og fremmest af gips, tungspat, calcit, kvarts, svovlkis samt jernspat- og fosfatkonkretioner. De her refererede undersøgelser er foretaget på lerfraktionen og omfatter optagelser af elektronmikrografier, optiske undersøgelser, differentialtermiske analyser, röntgenografiske undersøgelser og bestemmelser af fugtevarme og kationadsorptionsevne.

#### *Elektronmikrografier.*

Da størrelsen på de enkelte lermineralkorn i sedimentære lerbjergarter normalt ligger under  $2\mu$ , har man ikke i lerbestedelsesarbejdet den store hjælp, som polarisationsmikroskopet kan give i andet mineralogisk

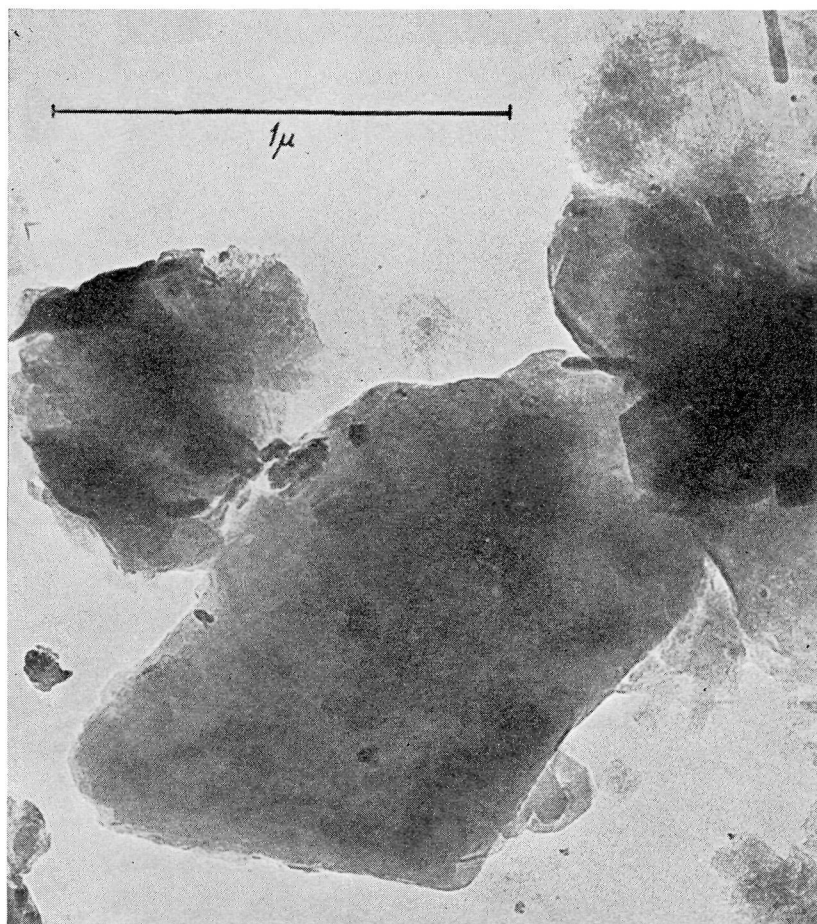


Fig. 1. Elektronmikrografi (ca. 60.000 x) af lillebæltler, der viser både pladeformede og stavformede korn. Det store korn ses at blive trinvis lysere udefter, hvilket er tegn på bladet afspaltning i lighed med, hvad der kan iagttages, når et glimmerkorn brækkes i stykker.

og petrografisk arbejde. Med elektronmikroskopet er det dog blevet muligt at bestemme lermineralernes størrelse og form ret nøje, men erstatte polarisationsmikroskopet kan det desværre ikke endnu.

Der er, i løbet af de ca. 15 år elektronmikroskopet har været brugt inden for lermineralogien, blevet publiceret en lang række elektronmikrografier, hvoraf HUBERT (1942), ROSS & HENDRICKS (1945), MARSHALL (1949) og GRIM (1953) gengiver de mest typiske. Af danske lærer er der hidtil kun publiceret et enkelt elektronmikrografi, nemlig bornholmsk kaolinit (NORIN 1949).

I fig. 1—4 vises elektronmikrografier af lillebæltler. Ganske overvejende har lerminerallerne form af tynde plader med regelmæssigt omrids. Enkelte

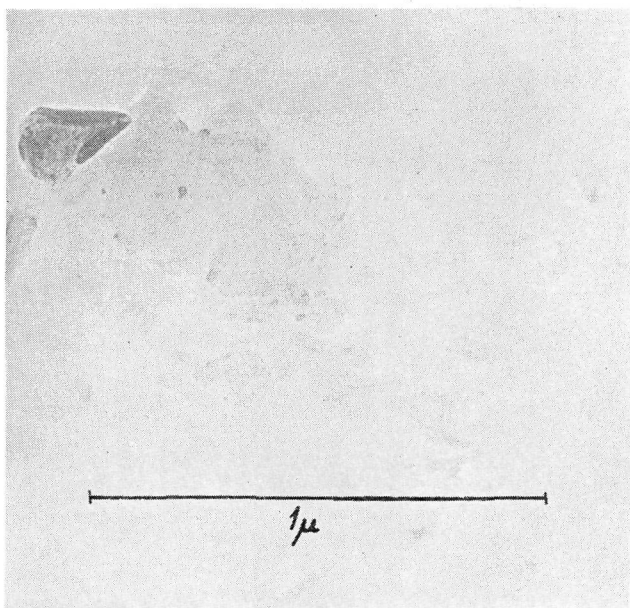


Fig. 2. Elektronmikrografi (ca. 60.000 x) af lillebæltler. De små, svagt tegnede korn formodes at have en tykkelse på ganske få elementarlag.

korn har mere eller mindre udtalt hexagonalt omrids (fig. 1 og 4), og nogle korn er stavformede med længden omkring 10 gange bredden (fig. 1 og 3) og, som de pladeformede, med en ganske ringe tykkelse.

En nogenlunde eksakt beregning af kornenes tykkelse har det i disse undersøgelser ikke været muligt at foretage, men ud fra en bedømmelse af den elektronstrøm, der har passeret kornene, kan der dog angives en omtrentlig størrelsesorden, idet elektronstrømmen bremses ganske betydeligt når materialetykkelsen når op på 100—200 ångström. Det store korn på fig. 1 må formodes at have en tykkelse på nogle få hundrede ångström, idet kornet ikke totalt har bremset elektronstrømmen, men har ladet en så stor del passere, at det er muligt at skelne betydeligt mindre korn, der ligger over eller under det store korn. De små, svagt tegnede korn på fig. 2 har kun bremset en så ringe del af elektronstrømmen, at kornenes tykkelse må formodes at være under eller omkring 50 Å, altså en tykkelse på ganske få elementarlag.

På det store korn (fig. 1) ses det tydeligt, især ved kornets nedre hjørner, at det trinvis bliver lysere udefter. Dette er tegn på, at det bliver tyndere og derfor lader flere og flere elektroner slippe igennem, og den trinvis overgang viser, at der ikke er tale om en kileformet udtynding, men at kornet bliver tyndere, fordi der sker en bladet afspaltning, det samme som kan iagttages, når et glimmerkorn brækkes i stykker.

Det er ikke muligt, på grundlag af lermineralernes morfologi alene, at udtale sig om, hvilke lermineraler der er til stede i lillebæltleret. Kun

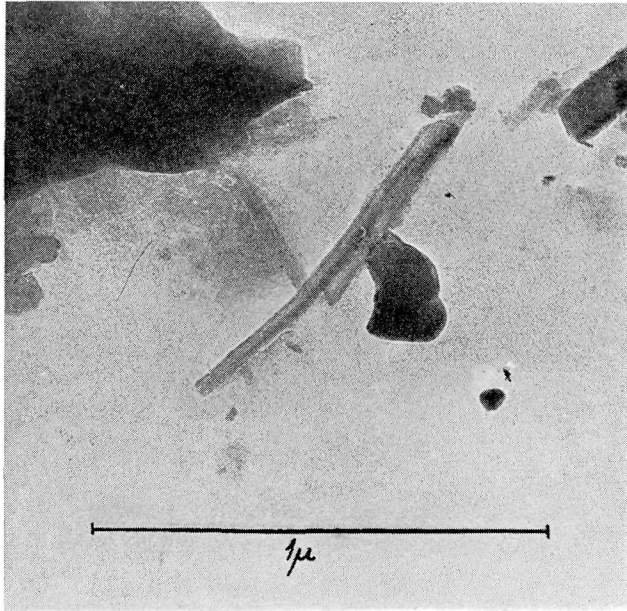


Fig. 3. Elektronmikrografi (ca. 60.000 x) af lillebættler. Det stavformede korn viser en længdestribning, der formodentlig afspejler den sekundære spaltelighed, hvorefter kornet er brudt. Det afbrudte stykke ses liggende på tværs af kornet.

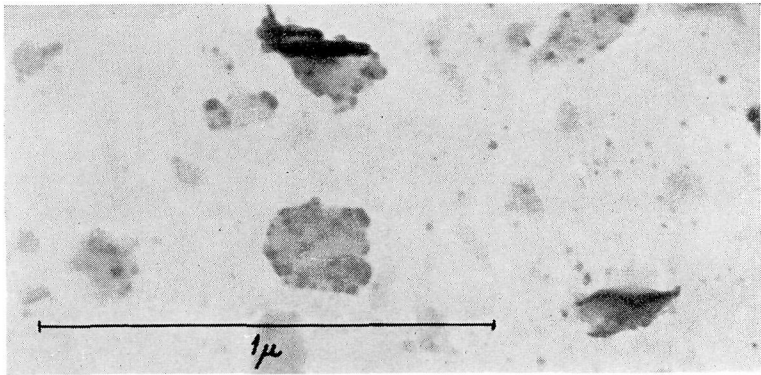


Fig. 4. Elektronmikrografi (ca. 60.000 x) af lillebættler. Foruden lermineralkornene ses en mængde små kalciumfosfatkolloider med diameter omkring 200 Å. Disse partikler er negative ligesom lerminerallerne, og når de alligevel bindes til lerminerallerne, som det særlig tydeligt ses på det hexagonale korn, formodes det at ske med kationer som mellemed (se side 11).

kan det fastslås, at der (mindst) er 2 forskellige lermineraller, der kendetegnes ved at have henholdsvis pladeform og stavform.

#### *Optiske forhold.*

Bestemmelse af de optiske forhold i de enkelte lermineralkorn er på grund af kornenes ringe størrelse ikke mulig. Det har derfor været nødvendigt at benytte den af GRIM (1934) beskrevne »film«-metode, hvor bestemmelsen af de optiske egenskaber foretages på orienterede aggregater, der fremstilles ved enten at lade en opslemning af lerpartikler langsomt inddampe på et urglas eller at lade en opslemning af lerpartikler inddampe over vandbad, hvorved der på overfladen dannes en hinde af lerpartikler, der kan tages op på et objektglas og tørres. I de således dannede film har de pladeformede lermineralkorn opnået en ganske god orientering efter spaltefladen (001), således at c-axen står nær vinkelret på filmen, hvorimod orienteringen af kornene i filmens plan ikke er særlig god. Når filmen er tør, kan den forsigtigt skrubes af urglasset eller objektglasset, og brudstykker af filmen betragtes som enkelte mineralkorn.

Lysbrydningsbestemmelsen er behæftet med nogen usikkerhed, fordi aggregaterne ikke har skarpkantet begrænsning, og fordi man må give afkald på at bruge forstørrelser mindre end 10:1 på objektivet (PAULY 1948). Yderligere kan lermineraller i forskellige lysbrydningsvædske vise forskellig lysbrydning på grund af adsorptionsfænomener og vandudtrækning, ligesom lysbrydningen varierer med den adsorbereede mængde vand. Den af lerminerallerne bundne mængde vand varierer med luftens relative fugtighed, og lysbrydningen falder med stigende mængde adsorberet vand. Nogen særlig stor hjælp ved bestemmelse af lerminerallerne kemiske sammensætning giver lysbrydningsbestemmelserne derfor ikke (CORRENS & MEHMEL 1936, VON ENGELHARDT 1937, ROSS & HENDRICKS 1945, WINCHELL 1945, GRIM 1953).

Af fraktionen  $< 2\mu$  blev der af syreudvasket lillebæltler fremstillet en række lerfilm med varierende vandindhold. Lysbrydningen blev bestemt dels lige efter, at leraggregaterne var kommet i lysbrydningsvædskerne, dels efter længere tids henstand i lysbrydningsvædskerne. Herved opnåedes stærkt varierende lysbrydninger;  $\alpha'$ : 1,52—1,57  $\gamma'$ : 1,54—1,60 med dobbeltbrydningen svingende mellem 0,02 og 0,03. Aggregaterne viste ingen pleokroisme, og enkelte noget utydelige axebilleder viste, at aggregaterne er optisk negative, og at 2V er lille ( $< 25^\circ$ ).

Disse bestemmelser giver ingen sikre oplysninger om det eller de tilstedeværende lermineraller, da brydningsindex og dobbeltbrydningens størrelse falder sammen med værdierne for en lang række af de specifikke lermineraller, som de findes opgivet i GRIM 1953.

#### *Differentialtermisk analyse (DTA).*

Formålet med en differentialtermisk analyse er, ved opvarmning af en lerprøve indtil  $1000^\circ\text{C}$ , at konstatere ved hvilke temperaturer, der sker endoterme (varmekrævende) og exoterme (varmeproducerende) ændringer i lerstrukturen, for ud fra disse resultater at kunne bestemme det eller de

tilstedeværende lerminerale. Et meget omfattende arbejde med DTA anvendt på lerer er udført af GRIM & ROWLAND (1942), men talrige afhandlinger har leveret bidrag til den differentialtermiske analyses anvendelighed på lerbjergarterne (ref. i SOVERI 1950 og GRIM 1953).

Resultaterne afbildes altid i kurveform (se fig. 5) således, at nedadgående udslag betegner endoterm reaktion og opadgående udslag exoterm reaktion. Udslagernes størrelse angiver intensiteten af den skete reaktion.

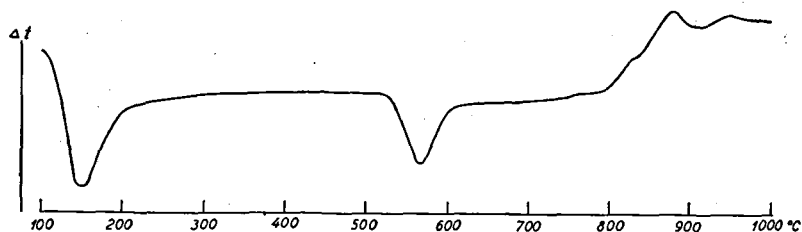


Fig. 5. DTA-kurve for en prøve af lillebæltler.

Kurven i fig. 5 viser analyseresultatet på en prøve af lerfraktionen fra udvasket lillebæltler. Prøvemængden var på 0,7 g, og prøven havde inden den termiske analyse været anbragt 5 døgn i exsikkator over en koncentreret opløsning af  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Prøveblokken består af krom-nikkel stål, og som termoelementer anvendtes Ni-NiCr. Som inaktivt referensmateriale brugtes  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Temperaturstigningen pr. minut var  $10^\circ \text{C} \pm 1$ .

Kurvebilledet har stor lighed med DTA-kurverne for illit. Det store endoterme udslag under  $200^\circ$  skyldes afspaltning af det vand, der er bundet på kornenes overflader. Det lidt mindre endotermudslag mellem  $530^\circ$  og  $610^\circ$  repræsenterer afgivelsen af OH-grupperne fra lermineralgitteret, og det lille endotermudslag omkring  $900^\circ$  hidrører fra en gitternedbrydning. Forklaringen på det ret store exotermudslag med maksimalværdi omkring  $880^\circ$  er endnu noget usikker, men da de her behandlede prøver er ret jernrige, foreligger den mulighed, at der samtidig med gitternedbrydningen foregår en hæmatit- eller magnetitdannelse, som forårsager, at den samlede proces resulterer i et exotermudslag. Reaktionen af denne art er påvist af KERR, KULP & HAMILTON (1949).

Selv om kurvebilledet har stor lighed med DTA-kurverne for ren illit, kan man deraf kun slutte, at illit formodentlig udgør en væsentlig del af prøven. Mange forfattere fremhæver, at et lermineral, der udgør mindre end 5—10 % af en lerbjergart med blandet mineralselskab, næppe lader sig påvise gennem en termisk analyse.

#### *Röntgenografisk undersøgelse med pulverdiagrammer.*

Röntgenografisk påvisning af lerminerale er først og fremmest baseret på bestemmelse af lermineralernes gitterplanafstand ( $d_{001}$ ), idet hver gruppe af lerminerale har en bestemt basalreflektion. Montmorillonoiderne er dog i stand til at optage vandmolekyllag mellem de enkelte elementarlag, og gitterplanafstanden vil derfor variere afhængig af vand-

mængden. På visse hydrerede stadier vil montmorillonoidernes gitterplanafstand falde sammen med andre lermineralers, og en bestemmelse af hvilket lermineral, der så er tale om, er ikke mulig. Ved anvendelse af en teknik, udviklet af MAC<sup>E</sup>WAN (1944) og BRADLEY (1945), der går ud på at lade organiske molekyler indgå mellem elementarlagene i stedet for vandmolekyler, kan denne vanskelighed imidlertid afhjælpes. Ved at benytte enten glycerin eller ætylenglykol vil gitterplanafstanden få en konstant værdi, som ikke falder sammen med andre lermineralers.

Ved optagelsen af röntgendiagrammerne anvendtes et 57,3 mm kamera, der tillader optagelse af linier med glansvinkel ned til ca. 2,5°. Der blev benyttet CoK $\alpha$ -stråling med en eksponeringstid omkring 4 timer. Desværre bevirker den lille kameradiameter, at opløsningen mellem de enkelte linier ikke altid er helt god, og at bestemmelsen af glansvinkler ud fra diffuse eller brede linier kan være behæftet med forholdsvis stor usikkerhed. De opnåede resultater er dog tilstrækkelig sikre til at give oplysning om lillebæltlerets lerfraktion.

Röntgendiagrammerne viser, at der er tale om en blanding af lermineraller, og at der i lerfraktionen også indgår andre mineraler. Af lermineraller er der påvist illit, montmorillonit, klorit og kaolin, og desuden findes kalkspat, kvarts og gips. I tabel 1 gengives glansvinkler,  $d_{hkl}$  og intensiteter fra et af pulverdiagrammerne, som er repræsentativt for de foretagne optagelser. Linierne 17,9, 9,96 og 7,12 er  $d_{001}$  for henholdsvis glycerin-

	$\theta$	$d_{hkl}$ Å	int.	mineral
1	2,85	17,9	8	M
2	5,15	9,96	6	I
3	5,8	8,85	3	M
4	7,2	7,12	2	Ka
5	7,4	6,93	4	Kl
6	8,75	5,86	2	M
7	10,35	4,97	1	I
8	11,1	4,63	1	Kl
9	11,35	4,54	2	M
10	11,55	4,46	2	Ka, I, Kl
11	11,85	4,35	6	M, Ka
12	12,25	4,21	3	Kv
13	12,4	4,16	1	Ka
14	13,4	3,85	3	Ca, I
15	14,45	3,58	3	Ka
16	14,6	3,54	2	M
17	14,8	3,49	3	Kl
18	15,6	3,34	7	Ka, I, Kv
19	16,6	3,13	1	Ka
20	16,85	3,08	1	Ka, I
21	17,2	3,02	10	Ca

Tabel 1. Glansvinkler,  $d_{hkl}$  i ångström og intensiteter for fraktionen  $< 2\mu$  (glycerinbehandlet) af en prøve af lillebæltler. Ud for de enkelte linier er der angivet, hvilke mineraler linien kan hidrøre fra. (M: montmorillonit, I: illit, Kl: klorit, Ka: kaolin, Ca: kalkspat, Kv: kvarts).

montmorillonit, illit og kaolin. Linien  $6,93$  er  $d_{002}$  for klorit, som forsvinder ved behandling af prøven med varm, fortyndet saltsyre. Klorits første basalreflektion ( $d_{001} = 14\text{\AA}$ ) kan, når der er tale om en jernrig klorit, være meget svag, hvorimod  $d_{002}$  vil være stærk (s. 187 i BRINDLEY 1951). Da der ikke er observeret nogen linie omkring  $14\text{\AA}$ , og da de her undersøgte prøver har et ret stort jernindhold, er det ikke usandsynligt, at der i lillebæltleret er tale om en jernrig klorit. Som grundlag for bedømmelsen af röntgendiagrammerne er brugt tabellerne i BRINDLEY 1951.

#### *Fugtevarme.*

Karakteristisk for lerminerallerne er deres store vandbindingsevne, et forhold der har den største betydning for lers og lerbjergarters praktiske anvendelse. Denne vandbinding sker på kornenes overflade og hos visse lermineraller desuden mellem elementarlagene.

Desværre unddrager det adsorbere vand sig direkte observation, men ad inddirekte vej er det muligt at danne sig et billede af dette vands natur. Almindelig kendt er lerarternes hygroskopicitet, d. v. s. evne til, fra en luftfugtig atmosfære, at optage vandmængder af størrelsesordenen flere procent af lerets tørvægt. Ligeledes er det almindelig kendt, at ler under almindeligt vanddamtryk først afgiver hele den adsorbere vandmængde efter længere tids opvarmning ved ca.  $110^{\circ}\text{C}$ . Allerede disse forhold gør det klart, at der mellem lermineralet og vandet må findes en eller anden form for stærk binding.

Et andet karakteristisk forhold i ler-vand systemet er, at der opstår varme ved fugtning af ler og lermineraller, den såkaldte fugtevarme, der sædvanligvis opgives i den mængde kalorier, der udvikles, når 1 g tørt ler fugtes (JANERT 1934).

Bestemmelsen foretages ved almindelige kalorimeterforsøg, hvor materialet fugtes med en vandmængde, der, i forhold til den mængde vand materialet maksimalt kan binde, er uendelig stor. Bestemmelsen kan foretages på tørt ler, hvorved man får den totale fugtevarme, eller på lerprøver med bestemt begyndelsesfugtighed, hvorved man får en fugtevarme, der er differensen mellem den totale fugtevarme og varmen, der er udviklet ved adsorptionen af den mængde vand, der udgør begyndelsesfugtigheden. En bestemmelse af varmetoningen ved gradvis tilsætning af små vandmængder til leret er det derimod ikke muligt at foretage, da det vil være umuligt at få blandet små vandmængder homogent med lermaterialet. Fra JANERT (1934) er den grafiske fremstilling (fig. 6) taget, og PURI (1949) offentliggør resultater, der stort set svarer hertil.

Disse resultater viser, at vandet nærmest lerkornet er stærkt bundet, og at bindingernes styrke aftager udefter, indtil de helt ophører.

Fugtevarmens årsager er, efter GRIMS (1953) opsummering, dels en ændring i det adsorbere vands fysiske natur, dels en hydrering af de på lerkornenes overflader bundne kationer. Om den sidste årsag, hydreringen af kationerne, har nogen større betydning, hersker stadig uvished, men om en ændring i det adsorbere vands natur kan der ikke være tvivl. Frie vandmolekyler besidder kinetisk energi, der, i det øjeblik vandmolekylerne bindes, frigøres som varme, og det må være denne overgang fra bevægelsesenergi til varme, der udgør størstedelen af lers fugtevarme.



Vandmolekylernes binding til lerkornene må ske næsten momentant, da der, ved forsøgene med lillebæltler, opnåedes maximal temperaturstigning efter 1—2 minutters forløb. Når fugtevarmen varierer med arten af bundne kationer, må det være, fordi disse kationer virker som en regulerende faktor over for den mængde vand, der bliver adsorberet.

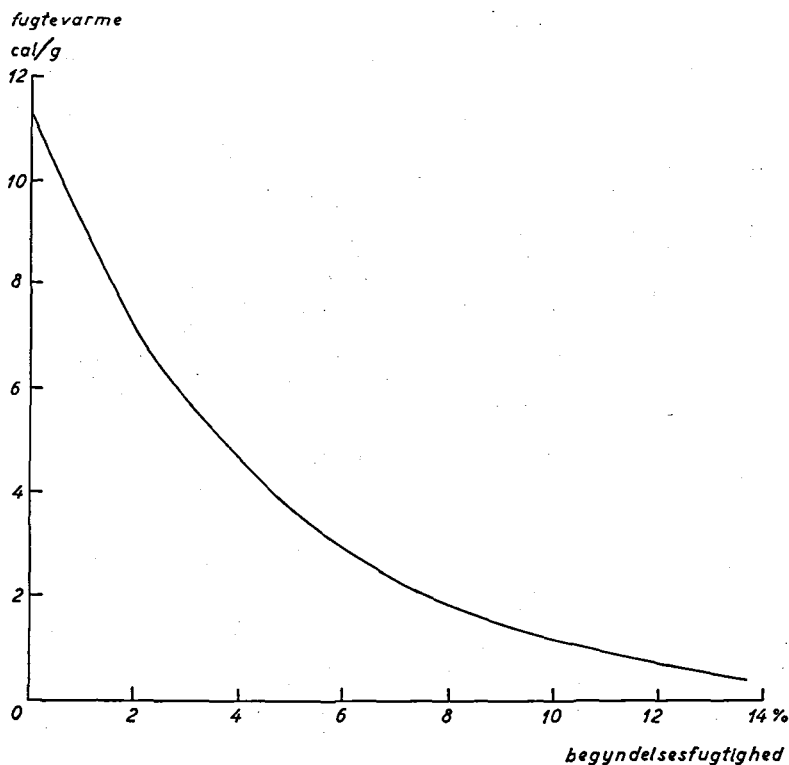


Fig. 6. Kurve over sammenhængen mellem fugtevarme og begyndelsesfugtighed (efter JANERT 1934). Kurvens form viser, at vandmolekylerne nærmest lerkornet er stærkest bundet, og at bindingernes styrke aftager bort fra lerkornets overflade.

Der er stærkt divergerende meninger om det bundne vands natur, men der er dog overvejende sandsynlighed for, at det er krystallinsk med en lignende struktur som hos is (MACEY 1942, FORSLIND 1952), i det mindste for det eller de inderste vandmolekylag, eftersom bindingerne udefter i vandhinden, som nævnt under fig. 6, bliver svagere.

Selv om der er foretaget fugtevarmebestemmelser på en lang række lerer, findes der desværre ikke bestemmelser på ret mange monomineralske lerbjergarter. I GRIM (1953) citeres nogle få værdier dels for naturligt lermineral, dels for lermineral med bestemt adsorberet kation. Disse værdier gengives i tabel 2 sammen med bestemmelser af totale fugtevarmer foretaget på lillebæltler.

Prøve	naturlig	Ca	H	Na	K
kaolinit*)	1,9—2,2	1,45	1,40	1,30	1,22
montmorillonit*)	11,8	22,1	20,1	12,1—16,1	9,1
illit*)	4,0				
lillebæltler a	6,7	7,4	7,0	6,0	
lillebæltler b	6,9		7,1		

\*) efter GRIM 1953.

Tabel 2. Fugtevarmer (cal/g).

Bestemmelserne er foretaget på naturligt lillebæltler og på lillebæltler med bestemte, adsorberede kationer. For at opnå disse prøver er den naturlige lillebæltler først udvasket i HCl (1:20) (hvorved der ikke skulle kunne ske ændringer i lermineralstrukturen (MIELENZ & KING 1951, UNMACK 1944, 1949)) og derefter i vand, hvorpå der er foretaget en sedimentation til udskillelse af lerfraktionen. Den på denne måde opnåede lerprøve vil være en H-ler (brintler, d. v. s. brint er udbyttelig kation. Selve problemet udbyttelig kation skal behandles senere). Fra H-leren blev der udtaget 2 prøver, som behandlede med henholdsvis 1 normale opløsninger af NaCl og CaCl<sub>2</sub> og derefter udvaskedes i vand. Herved dannedes Na-ler og Ca-ler.

Lillebæltler optræder som en ret aktiv ler, der i fugtevarme ligger betydeligt over kaolinit og på næsten det dobbelte af illit men noget under naturligt montmorillonit.

#### Adsorptionsevne.

Lerminerallerne har evne til at binde kationer til sig, og til at udbytte allerede bundne kationer med nye kationer. Mange bestemmelser af denne kationadsorptionsevne har været foretaget på rene lermineraller og på lerbjergarter, idet deres tekniske anvendelse meget ofte er baseret på adsorptionsevnen. Der skal her ikke gøres nærmere rede for årsagerne til kationadsorptionen, en gennemgang heraf findes i MARSHALL (1949) og GRIM (1953). Adsorptionsevnen angives almindeligvis i den mængde kationer, angivet i milliækvivalenter, som 100 g ler kan binde (mekv/100 g), og de forskellige lermineralgrupper har noget forskellig adsorptionsevne.

Ved bestemmelse af lillebæltlerets adsorptionsevne (ved pH = 7) er der benyttet en metode, udarbejdet af I. TH. ROSENQVIST (1954), som går ud på, at de i den naturlige lerprøve forekommende, udbyttelige kationer udbyttes med radioaktivt calcium (Ca 45), hvorefter disse præparaters radioaktivitet sammenholdes med standardpræparaters radioaktivitet ved måling i et Geiger-Müller anlæg, og ud fra disse målinger kan kationadsorptionen beregnes.

I tabel 3 er de forskellige lermineralgruppers adsorptionsevne gengivet (efter GRIM 1953) sammen med opnåede værdier for lillebæltler. Det ses, at de her undersøgte prøver af lillebæltler er relativt aktive i forhold til rene lermineraller.

	mekv/100g
kaolinit	3—15
halloysit	5—10
metahalloysit	40—50
montmorillonit	60—150
illit	10—40
vermiculit	100—150
klorit	10—40
sepiolit, attapulgit og palygorskit	20—30
lillebæltlerets lerfraktion	65—72

Tabel 3. Kationadsorptionsevne for en række lermineralgrupper (efter GARM 1953) og for lillebæltlerets lerfraktion.

Der har under de ret mange adsorptionsbestemmelser, der er foretaget, vist sig vanskeligheder med prøver, som havde et relativt stort indhold af kalkspat og/eller gips. Værdierne for disse prøver lå ret højt (helt op til ca 90 mekv/100 g), og det skyldes sandsynligvis, at inaktive calciumioner i disse mineralers overflade udskiftes med radioaktive calciumioner, men det kan først afgøres efter en nærmere undersøgelse. Variationen i adsorptionsevnen for lillebæltlerets lerfraktion, som opgivet i tabel 3, kan hidrøre fra en lille variation fra prøve til prøve i forholdet mellem de tilstedeværende, forskellige lermineraller.

På elektronmikrografiet fig. 4 ses en mængde små, runde partikler med en diameter omkring 200 ångström. Mange af disse partikler sidder på de pladeformede korn, især langs kanterne, som det særlig tydeligt ses på det hexagonale korn. Det har ved nærmere undersøgelse vist sig, at disse partikler ikke er en naturlig bestanddel af lerfraktionen, men at de må være dannet under laboratoriebehandlingen af prøven. Følgende forklaring må anses for sandsynlig. Prøven indeholdt både kalkspat og gips, og ved opslæmningen anvendtes natriumpyrofosfat som dispergator. Calciumioner og fosfationer danner negativt ladede, kolloide partikler med en diameter af størrelsesordenen et par hundrede ångström. Bindningen til lerminerallerne kan forklares på samme måde som MERING, MATHIEU-SICAUD & PERRIN-BONNET (1953) har gjort det for negative guldparklernes binding på kaolinit. Både lerminerallerne og partiklerne er negative, og de bindes sammen af positive kationer på de steder, hvor lerminerallerne har flest negative ladninger, i dette tilfælde langs kanterne.

Et forhold, som det her beskrevne, betyder, at såfremt man foretager en opslæmning med natriumpyrofosfat af et lersediment, der indeholder calciummineraller med blot ringe opløselighed, vil man få dannet fremmede partikler, der muligvis for de fineste lerfraktioners vedkommende kan påvirke forsøgsresultaterne på forskellig måde.

Disse undersøgelser af lillebæltler må betragtes som supplement til de mange — af andre — tidligere offentliggjorte undersøgelser af eocænt plastisk ler.

Det plastiske lers fysiske habitus er, efter omfattende geotekniske undersøgelser, udførligt beskrevet af E. L. MERTZ i Lillebeltsler og London Clay (1928).

Plastisk lers store vandbinding har været genstand for mange undersøgelser, hvis resultater dog ikke som her er angivet ved fugtevarme, men ved finhedstal, der altid ligger over 80 (MERTZ 1949). Prøver af kollerupler har meget høje finhedstal, højest målt er 354.

Lillebæltlerets ret høje kationudbytningssevne er tidligere beskrevet af ØDUM & CHRISTENSEN (1936) efter undersøgelser af lerets permutitvirkning på grundvand, hvis Ca- og Mg-ioner (hårdhedsdannerne) skulle udbyttes med de på naturligt lillebæltler adsorberede Na-ioner.

Også röntgenografiske undersøgelser af forskellige typer plastisk ler er tidligere udført. De første undersøgelser blev foretaget på rødt plastisk ler fra Røjle Klint (CLAUSEN 1932 og UNMACK 1944) og viste et lermineralindhold bestående af illit, kaolinit og muligvis lidt montmorillonit, desuden påvistes kvarts og kalcit i lerfraktionen. I grå og grønne prøver af refs næsler er påvist montmorillonit samt kvarts og lidt anatas (UNMACK 1949). Kolleruplerets lerfraktion indeholder montmorillonit og lidt kvarts (grå, grøngrå og mørkebrune prøver), og i to grå prøver påvistes desuden kaolinit og et glimmermineral (muskovit?) (UNMACK 1949).

Alle hidtil udførte undersøgelser af eocænt plastisk ler viser, at sedimentserien rummer interessante lermineralogiske træk. En kombineret undersøgelse — omfattende stratigrafi, mineralogi og petrografi — vil derfor uden tvivl kunne give værdifulde oplysninger om de faktorer, der har betinget og virket under dannelsen af dette sedimentkompleks.

En del af de omtalte undersøgelser påbegyndtes under et studieophold på Norges Geotekniske Institutt, Oslo, og jeg vil gerne takke forskningsleder, dr. phil. I. TH. ROSENQVIST for den store hjælp, han på så mange måder har ydet mig. Ligeledes takker jeg professor, fil. dr. ERIK NORIN, Uppsala og fil. lic. A. M. BYSTRÖM, S. G. U., Stockholm for værdifulde råd og vejledning. En særlig tak skal rettes til professor, dr. phil. ARNE NØE-NYGAARD, uden hvis hjælp — i form af lærerige samtaler og gode arbejdsforhold — arbejdet ikke havde kunnet gennemføres, og universitetslektor, mag. scient. HANS CLAUSEN samt geotekniker, fru E. L. MERTZ for imødekommenhed og hjælp på forskellig måde. For elektronmikrografieme, der velvilligst er optaget dels på Sentralinstituttet for industriell Forskning, Oslo, dels på Biofysisk Institut, takker jeg cand. real. J. MARKALI og amanuensis, cand. mag. F. E. CARLSEN.

## SUMMARY

The marine, Eocene deposits in Denmark are dominated by the so-called plastic clay, the clay fraction ( $< 2\mu$ ) of which normally constitutes more than 80%. Plastic clay is often, within certain areas, named after localities of importance, such as Refsnæs clay, Helgenæs clay, Kollerup clay, and Little Belt clay.

This paper deals with a number of investigations of the clay fraction of the greyish-green calcareous Little Belt clay.

The electron micrographs (figs. 1-4) show two types of clay minerals, partly a sheet-shaped one with a sometimes almost hexagonal outline, partly a lath-shaped one showing secondary cleavage which is demonstrated by the way in which the grain in fig. 3 is broken.

Optical determinations of clay film gave as a result:  $\alpha'$ : 1,52-1,57;  $\gamma'$ : 1,54-1,60, 2V small, optical negative, no pleochroism.

Differential thermal curve is shown in fig. 5. There is a considerable water loss below 200°. The endothermic reactions 530°-610° and about 900° suggest dominans of illite. The exothermic reaction with a maximum at 870-890° may, seeing that the Little Belt clay is rather rich in iron, possibly be interpreted as a hematite or a magnetite formation, as shown by KERR, KULP & HAMILTON (1949).

X-ray diffraction data were determined on powder specimens in 57,3 mm cameras in which it is possible to make determinations of reflections with Bragg angles down to about 2,5°. Even if the uncertainty on the position of the lines is somewhat varying, and even if the discrimination between adjacent lines may be poor in a camera with this small diameter, the results obtained are nevertheless supposed to be sufficiently correct so as to judge about the mineral content. CoK $\alpha$ -radiation was used. The result of a single diagram of a glycerine-treated sample is represented in table 1 (M: montmorillonite, I: illite, K: kaolin, Kl: chlorite, Ca: calcite, Kv: quartz). The reflections 17,9, 9,96, and 7,12 Å are  $d_{001}$  for glycerolmontmorillonite, illite, and kaolinite respectively, and 6,93 is  $d_{002}$  for chlorite (disappear together with the reflections Nos. 8, 17 and 21 when treated with hot, diluted hydrochloric acid).

The heat of wetting is determined by ordinary calorimeter experiments. The results for natural Little Belt clay and Ca-, H-, and Na-Little Belt clay are represented in table 2 together with the values for kaolinite, montmorillonite, and illite (quoted from GRIM 1953).

The cation adsorption capacity at pH = 7 has been determined with radioactive calcium (Ca 45) as tracer from a method proposed by ROSENQVIST (1954). The values measured are represented in table 3 together with the values for the various clay mineral groups (quoted from GRIM 1953).

On the electron micrograph fig. 4 is seen a great many small round particles with diameters of about 200 Å. Many of these particles are situated on the sheet-shaped grains, mainly along the edges, which are especially distinctly illustrated on the hexagonal grain. The particles have been formed in a suspension in which the Ca-ions from the gypsum in the natural sample precipitate with pyrophosphate from the dispersent sodiumpyrophosphate. The particles are negative, and the binding to the negative clay minerals must, as established by MERING, MATHIEU-SICAUD & PERRIN-BONNET (1953), take place with cations as links. In case a suspension with sodiumpyrophosphate is made of a clay sediment containing calcium minerals with only a slight solubility, foreign particles will appear probably influencing the laboratory tests in different ways.

Previous investigations of the clay fraction in Eocene plastic clay have been published in literature Nos. 3, 16, 17, 26, 27, and 29.

## LITTERATUR

- BRADLEY, W. F., 1945: Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 67, s. 975-981.
- BRINDLEY, G. W. (ed.), 1951: X-ray identification and crystal structures of clay minerals. *Min. Soc. Gr. Brit. Monograph.*
- CLAUSEN, HANS, 1932: Röntgenografiske Undersøgelser af danske Lerarter. *M.D.G.F.*, bd. 8, s. 167-174.
- CORRENS, C. W. & M. MEHMEL, 1936: Über den optischen und röntgenographischen nachweis von kaolinit, halloysit und montmorillonit. *Z. Krist.*, vol. 94, s. 337-348.
- FORSLIND, E., 1952: The clay-water system II. Water adsorption and cation exchange in montmorillonite. *Sv. forsk.inst. Cement och Betong. Handl.* 17.
- GRIM, R. E., 1934: Petrographic study of clay minerals — a laboratory note. *Journ. Sed. Petr.* vol. 4, s. 45-47.

7. GRIM, R. E., 1953: Clay mineralogy. New York.
8. — & R. A. ROWLAND, 1942: Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. *Am. Min.*, vol. 27, s. 746-761 & 801-818.
9. HUMBERT, R. P., 1942: Particle shape and behavior of clay as revealed by the electron microscope. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 21, s. 260-263.
10. JANERT, H., 1934: The application of heat of wetting measurements to soil research problems. *J. Agr. Sci.*, vol. 24 (cit. efter Marshall 1949 og Grim 1953).
11. KERR, P. F., J. L. KULP & P. K. HAMILTON, 1949: Differential thermal analysis of reference clay mineral specimens. *A.P.I. Proj.* 49.
12. MACEWAN, D. M. C., 1944: Identification of montmorillonite. *Nature*, vol. 154, s. 577.
13. MACEY, H. H., 1942: Clay-water relationships and the internal mechanism of drying. *Trans. Ceram. Soc.*, vol. 41, s. 73-121.
14. MARSHALL, C. E., 1949: The colloid chemistry of the silicate minerals. *Agronomy*, vol. 1.
15. MERING, J., A. MATHIEU-SICAUD & I. PERRIN-BONNET, 1953: Fixation des particules d'or colloïdal sur la kaolinite. *Congr. Geol. Int. Alger 1952*, fasc. XVIII.
16. MERTZ, E. L., 1928: Lillebeltsler og London Clay. *D.G.U. II*, 51.
17. — 1949: Vekselvirkningen mellem Geologi og Geoteknik. *D.G.U. III*, 29.
18. MIELENZ, R. C. & M. E. KING, 1951: Identification of clay minerals by staining tests. *Am. Soc. Test. Mat. Proc.*, vol. 51, s. 1213-1233.
19. NORIN, R., 1949: Studier över den mineralogiska sammansättningen av några lertyper från NV-Skånes rät-lias-, Vallåkra- och Kågeröds-bildningar. *G.F. F.*, vol. 71, s. 215-237.
20. PAULY, H., 1948: Nogle praktiske bemærkninger angående lysbrydningsmålinger efter dispersionsmetoden. *M.D.G.F.*, bd. 11, s. 306-311.
21. PURI, A. N., 1949: Soils, their physics and chemistry. New York.
22. ROSENQVIST, I. T., 1954: Cation exchange capacity of soil determined by calcium-45. *Proceedings of the second Radioisotope Conference, Oxford*, s. 412-416.
23. ROSS, C. S. & S. B. HENDRICKS, 1945: Minerals of the montmorillonite group. *U.S.G.S. Prof. Pap.* 205-B, s. 23-79.
24. SORGENFREI, TH. & O. BERTHESEN, 1954: Geologi og vandboring. *D.G.U. III*, 31.
25. SOVERI, U., 1950: Differential thermal analysis of some quaternary clays of Fennoscandia. *Finl. Vid. Akad. ser. A*, III, nr. 23.
26. UNMACK, A., 1944: Resultater af nyere lerundersøgelser. *Kgl. Vetr. Landbohsk. Årsskr.* 1944, s. 33-59.
27. — 1949: X-ray investigation of some danish clays II, Montmorillonitic clays. *Kgl. Vetr. Landbohsk. Årsskr.* 1949, s. 192-204.
28. WINCHELL, A. N., 1945: Montmorillonite. *Am. Min.* vol. 30, s. 510-518.
29. ØDUM, H. & W. CHRISTENSEN, 1936: Danske Grundvandstyper. *D.G.U. III*, 26.