Abschlussbericht zum Projekt

02 E 10025

Stabilität von Organotonen als Anionenadsorber unter Endlagerbedingungen – Experiment und Modellierung

Gefördert durch das
Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

Förderzeitraum:
01.08.2005 – 30.11.2008

Leibniz Universität Hannover:
Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie (Prof.Dr. R. Michel)
Institut für Bodenkunde

Wissenschaftliche Mitarbeiter:
ZSR: Dr. B. Riebe, Dr. A. Meleshyn
IfBk: PD Dr. S. Dultz, Dipl.-Geol. Birgit Schampera

Die diesem Bericht zu Grunde liegenden Arbeiten wurden im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi), vertreten durch den Projektträger Forschungszentrum Karlsruhe, Wassertechnologie und Entsorgung (PTKA-WTE), durchgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt liegt jedoch allein bei den Autoren.

Der Eigentümer behält sich alle Rechte an der weiteren Nutzung oder Vervielfältigung des Berichts vor.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart **Abschlussbericht**

3a. Titel des Bericht

Stabilität von Organotonen als Anionenadsorber unter Endlagerbedingungen – Experiment und Modellierung

3b. Titel der Publikation

4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) **Riebe, Beate; Meleshyn, Artur (ZSR)** **Dultz, Stefan; Schampera, Birgit (IfBk)**	5. Abschlussdatum des Vorhabens **November 2008**
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))	6. Veröffentlichungsdatum **Mai 2009**
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) **Leibniz Universität Hannover** **Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie** **Herrenhäuser Str. 2** **D – 30419 Hannover** **Leibniz Universität Hannover** **Institut für Bodenkunde** **Herrenhäuser Str. 2** **D – 30419 Hannover**	9. Ber.Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen **02 E 10025**
	11a. Seitenzahl Bericht **167**
	11b. Seitenzahl Publikation
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) **Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi)** **53107 Bonn**	12. Literaturangaben **219**
	14. Tabellen **8**
	15. Abbildungen **74**

16. Zusätzliche Angaben

17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)

18. Kurzfassung

Das Ziel dieses Forschungsvorhabens war die Untersuchung von Organotonen als Material für die Erstellung geotechnischer Barrieren mit Hinsicht auf ihre Stabilität unter endlagerrelevanten Bedingungen. Vier Organotone, die in vorausgegangenen Untersuchungen bereits eine hohe Austauschkapazität und Selektivität für Radionuklide in anionischer Form gezeigt hatten, wurden Temperaturen im Bereich von 90 bis 200 bzw. 300°C oder γ-Strahlung ausgesetzt und anschließend in Batchversuchen auf ihre Sorptionsfähigkeit für Iod untersucht. In Tests mit Mikroorganismen wurde deren Einfluss auf die Organotone geprüft. Die Auswirkungen von Benetzbarkeit und Oberflächenladung auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser in Organotonen unterschiedlicher Lagerungsdichte wurde mit Hilfe von Diffusionsversuchen mit D_2O an der ATR-Einheit eines FTIR-Spektrometers untersucht. Die untersuchten Organotone verloren in Abhängigkeit von Temperaturhöhe und Einwirkungsdauer zunehmend an Sorptionsfähigkeit für Anionen, jedoch zeigten sie in verdichtetem Zustand und in O_2-armer Atmosphäre wesentlich stabilere Sorptionseigenschaften. Nach Exposition gegenüber einer Gesamtdosis von 1 MGy (^{60}Co-Quelle) hatte der HDPy-Bentonit auch nach einer Gesamtdosis von 1 MGy für die γ-Exposition des Materials noch ca. 99 % seiner ursprünglichen Sorptionskapazität, BE-, TPP und HDTMA-Bentonit jeweils rund 60 %. Die erzielten Resultate lassen den Schluss zu, dass Organotone als Material für die Isolierung von Behältern mit radioaktiven Abfällen grundsätzlich geeignet sind. Ein Einbau als äußere Schicht um eine innere Lage aus reinem Bentonit herum erscheint empfehlenswert.

19. Schlagwörter

Organoton, geotechnische Barriere, Anionensorption, Iod, Temperaturbehandlung, ionisierende Strahlung, Mikroorganismen

20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report **Final Report**
3a. Report Title **Stability of organoclays as adsorbents for anions under final repository conditions – experiments and modelling**	
3b. Title of Publication	
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) **Riebe, Beate; Meleshyn, Artur (ZSR)** **Dultz, Stefan; Schampera, Birgit (IfBk)**	5.End of Project **11/2008**
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))	6. Publication Date **05/2009**
	7. Form of Publication
8. Performing Organization(s) (Name, Address) **Leibniz Universität Hannover** **Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie** **Herrenhäuser Str. 2** **D – 30419 Hannover** **Leibniz Universität Hannover** **Institut für Bodenkunde** **Herrenhäuser Str. 2** **D – 30419 Hannover**	9. Originator's Report No.
	10. Reference No. **02 E 10025**
	11a. No. of Pages Report **167**
	11b. No. of Pages Publication
13. Sponsoring Agency (Name, Address) **Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi)** **53107 Bonn**	12. No. of References **219**
	14. No. of Tables **8**
	15. No. of Figures **74**
16. Supplementary Notes	
17. Presented at (Title, Place, Date)	

18. Abstract

In order to test the adsorption performance under various near-field conditions of a waste repository, experiments on the retention of radioiodide by different organoclays were carried out, following a pre-treatment with elevated temperatures or gamma-irradiation with cumulative doses up to 5 MGy. Four organoclays, which had been tested in the course of the preceding project, were exposed to temperatures of up to 200 and 300°C, resp. Afterwards the materials were analysed for iodide adsorption in batch tests. Furthermore, test series with bacteria were performed in order to investigate the interaction of organoclays with microbes. Monte-Carlo-simulation, as well as thorough mineralogical and chemical characterization of the organoclays, provided valuable information on their structural details.
Depending on temperature level and duration of the pre-treatment, iodide sorption capacity of the organoclays decreased. This effect was retarded, when the material was compacted and when the pre-treatment was performed in an oxygen-free atmosphere. The organoclays pre-treated with ionising radiation showed a similar decrease in sorption capacity with increasing doses. However, HDPy-bentonite still was able to retain about 25 g iodine per kg clay after receiving 1 MGy of gamma-irradiation. The results achieved in this project allow us to conclude that it is conceivable to introduce organoclays as material for engineered barriers, provided that they are not placed directly at the container surface. A two-layer barrier, consisting of an inner layer made of pure bentonite and an outer organoclay layer, seems to be preferable.

19. Keywords
Organo-clay, engineered barrier, anion adsorption, iodine, temperature treatment, gamma-irradiation, microorganisms

20. Publisher	21. Price

1 INHALTSVERZEICHNIS 1

1 Einleitung und Übersicht 4
1.1 Aufgabenstellung 4
1.2 Voraussetzungen, Planung und Ablauf 6
1.3 Wissenschaftlicher und technischer Stand 7
1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 10
1.5 Literatur zu Kapitel 1 11

2 Herstellung der Organotone 16
2.1 Angaben zum verwendeten Ton 16
2.2 Organokationen 16
2.3 Herstellungsverfahren 17
2.4 Durchführung von Batchversuchen 19

3 Mineralogische und chemische Charakterisierung der Organotone 22
3.1 Aufnahme organischer Kationen 22
3.2 Basisnetzebenenabstände 23
3.3 Oberflächenladung 27
3.4 Benetzbarkeit 29
3.5 Mikrostruktur 31
3.6 Thermische Stabilität 34
3.7 Literatur zu Kapitel 3 38

4 Einfluss erhöhter Temperaturen 40
4.1 Versuchsdurchführung 41
4.2 Anionensorption der thermisch behandelten Organotone 42
4.2.1 Erste Versuchsreihe (Vorversuche) 42
4.2.2 Ansatz zur Untersuchung der Temperaturbeständigkeit der Anionensorption 47
4.2.3 Zweite Versuchsreihe 49
4.2.4 Extrapolation auf endlagerrelevante Zeiträume 56
4.3 Anionensorption der unter N_2-Atmosphäre thermisch behandelten Organotone 63
4.4 Anionensorption der unter N_2-Atmosphäre thermisch behandelten Organoton-Pellets 68
4.5 Einfluss der thermischen Behandlung auf die strukturellen und chemischen Eigenschaften der Organotone 71
4.5.1 pH- und Eh-Messungen 71
4.5.2 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der Organoton-Struktur 73
4.5.3 Infrarotspektroskopische Charakterisierung der Organotonstruktur 76
4.6 Abschließende Diskussion und Schlussfolgerungen 82
4.7 Literatur zu Kapitel 4 84

5 Einfluss ionisierender Strahlung 86
5.1 Verwendetes Probenmaterial 88
5.2 Versuchsdurchführung 88
5.3 Ergebnisse 90
5.3.1 Phänomenologie 90
5.3.2 Ergebnisse der Sorptionsversuche 90
5.3.3 Chemische und mineralogische Untersuchungen 92
5.4 Diskussion der Ergebnisse 96
5.5 Literatur zu Kapitel 5 98

6 Wechselwirkung mit Mikroorganismen 100
6.1 Mikroorganismen im Endlager 101
6.2 Mikrobieller Abbau von Tensiden 102
6.3 Einfluss von Mikroorganismen auf Organotone 103
6.3.1 Bestimmung der Lebendkeimzahlen 103
6.3.2 Agardiffusionstest 106
6.3.3 Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität 110
6.4 Diskussion der Ergebnisse 114
6.5 Literatur zu Kapitel 6 115

7 Wechselwirkung der Organotone mit gelöster organischer Substanz 119
7.1 Verwendete DOM-Lösungen 119
7.2 Versuchsdurchführung 119
7.3 Ergebnisse 120
7.3.1 Röntgenbeugungsanalyse 120
7.3.2 Oberflächenladung 122
7.4 Literatur zu Kapitel 7 124

8 Untersuchung des diffusiven Transportes in Organotonen 125
8.1 Grundlagen des H_2O-D_2O Austauschexperimentes 125
8.2 Aufbau des Diffusionsexperiments 126
8.2.1 Probenherstellung 128
8.2.2 Entwicklung der Absorbanz der OH- und OD-Streckschwingung während des $H_2O \rightarrow D_2O$ Austausches 129
8.2.3 Berechnung des Diffusionskoeffizienten 132
8.3 Zusammenfassung 134
8.4 Ergebnisse der Diffusionsexperimente 136
8.4.1 Einfluss der Gesamtdichte und der Wassersättigung auf den diffusiven Transport 136
8.4.2 Einfluss der Oberflächenladung und Benetzbarkeit auf den diffusiven Transport 139
8.5 Schlussfolgerungen 142
8.6 Literatur zu Kapitel 8 143

9 Monte-Carlo-Simulationen 145
9.1 Prinzip des Verfahrens 146
9.2 Ergebnisse der Zwischenschichtraumsimulationen (TPP-Montmorillonit) 151
9.3 Ergebnisse der Oberflächensimulationen (TPP-Montmorillonit) 156
9.4 Temperatur- und Druckeinfluss auf Schichtabstand des HDPy-Montmorillonits 161
9.5 Literatur zu Kapitel 9 162

10 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse 164

11 Zusammenfassung 165

1 Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des FuE-Förderkonzeptes "Entsorgung gefährlicher Abfälle in tiefen geologischen Formationen" des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) wurde ein Projekt zur Überprüfung der Stabilität von Organotonen als Anionenadsorber unter Endlagerbedingungen durchgeführt.

Die geotechnische Barriere als wesentliches Isolationselement zwischen Wirtsgestein und Abfallbehälter ist vielfältigen Belastungen ausgesetzt. Hohe Temperaturen an der Behälteroberfläche, die von den wärmeentwickelnden Abfällen während der ersten Jahrzehnte nach der Einlagerung produziert werden, ionisierende Strahlung und potentielle Aktivität von Mikroorganismen nach der Abkühlung und Wiederbefeuchtung des Barrierematerials müssen in Betracht gezogen werden. Um die Funktionstüchtigkeit der Barriere über lange Zeiträume zu gewähren, muss das verwendete Material auch unter dem Einfluss solcher Bedingungen neben seinen günstigen mechanischen und hydraulischen Eigenschaften seine Sorptionsfähigkeit für Schadstoffe behalten.

Radionuklide mit sehr langen Halbwertszeiten, hoher Mobilität in der wässrigen Phase und biologischer Relevanz sind für die Geo-, Hydro- bzw. Biosphäre besonders problematisch. Sie stellen ein langfristiges Gefährdungspotential dar. Dazu gehören neben den Actiniden vor allem ^{129}Iod (1,5 10^7 a HWZ), ^{79}Se (1,1 10^6 a HWZ) und ^{99}Tc (2,1 10^5 a HWZ), die in der wässrigen Phase als Anionen vorliegen. Während die Rückhaltung positiv geladener Radionuklide über die Adsorption an permanent negativ geladene Tonminerale weitgehend unproblematisch anzusehen ist, ist das Rückhaltevermögen für Anionen von natürlichen Tonen äußerst gering. Die für die Verwendung im Endlager vorgeschlagenen zumeist smectitreichen Tone zeigen eine hohe Sorptionskapazität für Kationen, besitzen jedoch fast keine Austauschplätze für Anionen. Eine Option zur Bindung von Anionen stellen die sog. Organotone dar. Sie werden durch den Austausch der im natürlichen Ton vorhandenen anorganischen Zwischenschicht-Kationen gegen bestimmte organische Kationen erzeugt.

Im Verlauf des vorangegangenen Projektes (Abschlussbericht Projekt 02E9481) waren solche Tone entwickelt, hergestellt und hinsichtlich ihrer Sortionsfähigkeit für Anionen geprüft worden. Die in diesem Bericht dargestellten Ergebnisse basieren auf der Untersuchung der dort als am vielversprechendsten identifizierten Organo-Ton-

Kombinationen im Bezug auf ihre Stabilität unter endlagerrelevanten Bedingungen. Batchversuche nach entsprechender Vorbehandlung der verschiedenen Materialien mit unterschiedlich hohen Temperaturen bzw. Strahlung sollten dem Ziel dienen, mögliche Änderungen in der Adsorptionskapazität gegenüber Anionen aufzuklären. In weiteren Tests sollte der Einfluss von Mikroorganismen auf die Organotone und die Wechselwirkung des Materials mit gelöster organischer Substanz untersucht werden. Die Aufklärung der Struktur des Zwischenschichtraumes mit Hilfe der Analyse chemischer/mineralogischer Parameter und Modellierung der Struktur über Monte-Carlo Simulationen sollten das Verständnis der Adsorptionsprozesse und -eigenschaften erweitern. Das mit Hilfe der Ergebnisse der Strukturanalyse gestaltete und an den Sorptionsergebnissen überprüfte Simulatonsprogramm sollte weiterhin dazu beitragen, aus den energetischen Betrachtungen Stabilitätskriterien sowohl für die Organotone als auch für die Sorption unter Berücksichtigung der untersuchten Nahfeldbedingungen zur ermitteln. Weiterhin war die Simulation als Instrument vorgesehen, um Auskunft über die Stabilität des Adsorbers für Zeiträume zu erhalten, die experimentell nicht erfasst werden können.

1.2 Voraussetzungen, Planung und Ablauf

Die geotechnische Barriere ist ein wesentlicher Bestandteil des mehrere Barrieren (technische und geotechnische Barrieren, einschlusswirksamer Gebirgsbereich) umfassenden Sicherheitskonzepts bei der Endlagerung in tiefen geologischen Formationen. Sie kann als Verfüll- bzw. Versatzmaterial oder als Ummantelung der Abfallbehälter eingebracht werden und eventuelle Schwächen der anderen Barrieren ausgleichen. Ihre Aufgabe besteht darin, den Wasserzutritt zu den Abfallbehältern/Abfällen zu unterbinden bzw. zu begrenzen und den Transport von Radionukliden aus korrodierten Behältern in Richtung Geosphäre zu verzögern.

Bentonit, der für diesen Zweck weltweit in den meisten Endlagerkonzepten vorgesehen ist, verfügt über eine Reihe günstiger physikalischer und chemischer Eigenschaften. Lediglich seine geringe Anionenadsorptionskapazität ist nachteilig. Daher wurden im vorangegangenen Projektzeitraum Organotone mit dem Ziel hergestellt und geprüft, ein endlagertaugliches Material für die Herstellung geotechnischer Barrieren zu entwickeln, das gegenüber den bisher vorgeschlagenen Tonen deutliche Vorteile in Bezug auf die Adsorptionskapazität für Anionen hat. Da bestimmte Nahfeldbedingungen destabilisierend auf Materialien mit organischen Komponenten sein können, sollten in diesem Projekt die als am vielversprechendsten identifizierten Organotone zum Nachweis ihrer Funktion und ihrer Langzeitstabilität im Bezug auf die folgenden Bedingungen untersucht werden:

- erhöhte Temperaturen vor dem Sorptionsereignis;
- intensives Strahlungsfeld;
- Einwirkung von Mikroorganismen;
- Wechselwirkungen mit organischen Anionen im Sickerwasser.

Nach der Herstellung der entsprechenden Organotone war vorgesehen, diese den simulierten Endlagerbedingungen auszusetzen und anschließend mit Hilfe von Batchversuchen und entsprechenden chemischen und mineralogischen Untersuchungen Aussagen über ihre Stabilität und Funktionstüchtigkeit zu treffen.

Weiterhin sollte der Einfluss der Ionenverteilung auf die Sorptionseigenschaften und auf die Mikrostruktur der Organotone, und damit auf deren Permeabilität, geklärt werden. Schließlich sollte eine Verbesserung des Verständnisses der strukturellen Veränderungen von Organotonen bei Sorptionsprozessen und bei Einwirkung der Nah-

feldbedingungen erreicht werden. Eine Langzeitprognose für die Beständigkeit der Organotonbarrieren sollte durch Monte-Carlo Simulationen erhalten werden.

1.3 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Weltweit ist für Endlager in Kristallin- und Tongestein (z.B. Schweden, Finnland, Schweiz, Frankreich, Kanada, Japan etc.) der Einbau einer geotechnischen Barriere als Puffer zwischen Abfallbehälter und Wirtsgestein vorgesehen [OECD/NEA 2003]. In den meisten Konzepten werden Bentonite als Material dafür vorgeschlagen, deren chemische und physikalische Eigenschaften bereits sehr gut untersucht sind [z.B. Madsen 1998, Huertas et al. 2000, JNC 2000, Bradbury und Bayens 2002, Keto 2004, SKB 2006, Pusch et al. 2007, Van Loon et al. 2007, Geckeis und Rabung 2008].

Organotone entstehen durch den Austausch der anorganischen Zwischenschichtkationen von Tonen gegen organische Kationen. Besonders häufig werden quartäre Ammoniumverbindungen hierfür verwendet [Betega de Paiva et al. 2008], es kommen aber auch eine Reihe anderer Stoffe in Frage, wie z.B. nichtionische Tenside [Shen 2001], Imidazolium-Salze [Bottino et al. 2003], Phosphonium-Verbindungen [Xie et al. 2002, Avalos et al. 2009], natürliche Polymere, wie Chitosan [Darder et al. 2003] usw.. Zur Herstellung und Charakterisierung von Organotonen existiert eine Fülle von Informationen [z.B. Boyd et al. 1988, Favre und Lagaly 1991, Lee und Kim 2002, He et al. 2006].

Typische Anwendungsbereiche von Organotonen sind der Einsatz als Schmiermittel beim Bohren, als Zusatz zu Gießereisanden oder als Bestandteile von Farben und Kosmetika [Jasmund und Lagaly 1993, Luckham und Rossi 1999, Dolz et al. 2007, Kojima 1993]. In den letzten zehn Jahren jedoch haben Organotone hauptsächlich an Bedeutung als Ausgangsprodukt für sogenannte Nanocomposite zugenommen. Tone sind normalerweise hydrophil und damit natürlicherweise inkompatibel mit Polymeren. Die Sorption organischer Kationen in den Zwischenschichten und an den äußeren Oberflächen der Tonminerale lässt diese organophil werden und macht somit die Bindung von hydrophoben Polymeren möglich. [LeBaron 1999, Alexandre und Dubois 2000, Burmistr et al. 2005]. Die so entstandenen Composite weisen gegenüber den als Ausgangssubstanzen verwendeten Polymeren vielfach höhere Zugfestigkeit, Formsteifigkeit und Hitzebeständigkeit auf, während Gasdurchlässigkeit und Brennbarkeit herabgesetzt sind [Ray und Okamoto 2003].

Die Fähigkeit von Organotonen, organische Verbindungen und anionische Schadstoffe zu adsorbieren macht sie für die Abwasserreinigung geeignet [Alther 2002,

Beall 2003]. Die Sorption von Chromat und anderen anorganischen Anionen aus wässriger Lösung wurde sowohl an mit Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) organophiliertem Smectit [Krishna et al. 2000], wie auch Kaolinit [Li und Bowman 2001] und Zeolith [Haggerty und Bowman 1994] beschrieben. Auch mit Chitosan modifizierter Montmorillonit zeigte gute Sorptionseigenschaften im Bezug auf Chromat und Arsenat [An und Dultz 2008]. Weiterhin weisen Organotone ein gutes Adsorptionsvermögen für Öle, organische Lösungsmittel und Fette [Jaynes und Boyd 1991, Ake et al. 2003, Alther 2004, Akçay 2004], sowie organische und synthetische Farbstoffe [Zeng 2006, Pernyeszi 2006] und andere unpolare Stoffe auf [Rytwo et al. 2007]. So werden Organotone unter anderem vorgeschlagen, um die Auswaschung von Herbiziden aus dem Boden ins Grundwasser zu verhindern [Zhao 1996, Bruna et al. 2008, Rytwo et al. 2008]. In diesem Zusammenhang werden Organotone auch als Material für reaktive Wände bei der Sanierung von Böden und Grundwasserleitern, bzw. als Deponieabdichtung vorgeschlagen [Stockmeyer 1991, Wiedemann 1995, Fiechter-Scharr 1998, Gullick und Weber 2001, Huttenloch 2002, Rodrìguez-Cruz 2007].

Bei vergleichenden Untersuchungen von Zuschlägen zu Bentonit für geotechnische Barrieren in Endlagern zur Erhöhung der Anionenadsorptionskapazität stellte sich Organoton als das vielversprechendste Material heraus [Maes et al. 2004, Kaufhold et al. 2007]. Sowohl Aktivkohle, Hydrotalcit, verschiedene Silicate und Hydroxide, als auch $BiPbO_2(NO_3)$ zeigten geringere Sorptionsfähigkeit für Iodid. Bei Mattigod (2003) findet sich ein umfassender Überblick über Untersuchungsergebnissen zu potentiellen ‘Gettern’ für ^{129}I und ^{99}Tc und Hinweise zur Vorgehensweise für eine Auswahl, jedoch keine Empfehlung. Der vorgeschlagene Weg für die Auswahl eines passenden Barrierematerials schließt u.a. Tests zur chemischen, radiologischen und mikrobiologischen Stabilität ein.

Die Eignung von verschiedenen Organotonen für die Rückhaltung von anionischen Radionukliden wurde in eigenen Untersuchungen gezeigt [z.B. Bors et al. 1997, Dultz und Bors 2000, Riebe et al. 2001, Behnsen und Riebe 2008].

Durch die Modifizierung mit organischen Kationen ist eine Veränderung der Mikrostruktur und der physikochemischen Eigenschaften des Organotons zu erwarten, die möglicherweise auch den Diffusionsprozess beeinflussen. In der Geotechnik wird der effektive Diffusionskoeffizient für H_2O, D_{eff}, zur Beurteilung der Nutzbarkeit eines Materials in Barrieresystemen eingesetzt [Shackelford 1991, Bourg et al. 2006], da die

Mirgation von Wasser und dissoziierten Schadstoffen als Hauptprozess in verdichteten Tonen betrachtet wird [Madsen 1998]. Während die Diffusion in Tonen eingehend untersucht wurde [z.B. Becker et al. 2001, García-Gutiérrez et al. 1997, Himmelsbach et al. 1998, Yllera et al. 2004], gibt es nur wenige Arbeiten zum diffusiven Transport in Organotonen [Lorenzetti et al. 2005].

Für Organotone existieren viele Untersuchungen hinsichtlich ihrer Temperaturstabilität, da einige Herstellungsverfahren von Nanocompositen Temperaturen von über 200°C erfordern [Calderon 2008]. Diese Untersuchungen beruhen alle auf thermogravimetrische und kalorimetrische Messungen (TG/DTA – Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse), jedoch wurde hier das Material nicht für längere Zeiträume hohen Temperaturen ausgesetzt (siehe auch Kap. 4).

Zum Einfluss ionisierender Strahlung auf Organoton gibt es nur sehr begrenzte Informationen. Lediglich Gournis et al. (2000) beziehen sich auf Untersuchungen an Tonen und Organotonen (vergl. Kap. 5). Die Literatur, die sich mit dem Einfluss von Mikroorganismen auf organische Verbindungen, wie sie für die Herstellung der Organotone verwendet werden, auseinandersetzt, stammt aus dem Bereich des biologischen Abbaus von Tensiden im Wasser und im Boden, beruht jedoch nicht auf Untersuchungen an Organotonen (siehe Kap. 6). Die Literatur zu molekularen Simulationen von Organotonen ist nur von begrenztem Umfang, weil die anzuwendenden Methoden zum Teil erst kürzlich enwickelt wurden und hohe Rechenanforderungen stellen (siehe Kap. 9). Nach Durchsicht der bis zum Projektbeginn vorhandenen Literatur ergab sich der in Abschnitt 1.2 genannte Untersuchungsbedarf.

1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Bestrahlung der Organotone wurde von Dr. E. Janata am Hahn-Meitner-Institut in Berlin durchgeführt.

Dr. R. Dohrmann und Dr. S. Kaufhold von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Hannover (Abt. 4 Geochemie, Mineralogisches Labor) übernahmen einen Teil der die mineralogischen Analysen (RFA, XRD, KAK-Bestimmung) zum Bentonit.

Prof. Behrens vom Institut für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover unterstütze die Planung und den Aufbau des Diffusionsexperimentes.

Der Arbeitskreis Analytik von Frau Prof. Vogt am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover erschloss uns die Möglichkeit von µRFA-Messungen.

Literatur zu Kapitel 1:

Akçay, M. (2004): Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of *p*-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci*. **280**, 299–304.

Ake, C.L., Wiles, M.C., Huebner, H.J., McDonald, T.J., Cosgriff, D., Richardson, M.D., Donelly, K.C. Phillips, T.D. (2003): Porous organoclay composit for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater. *Chemosphere* **51**, 9: 835-844.

Alexandre, M., Dubois, P. (2000): Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mat. Sci. .Eng*. **28**, 1-63.

Alther, G. (2002): Using organoclays to enhance carbon filtration. *Waste Management* **22**, 507-513.

Alther, G. (2004): Some practical observations on the use of bentonite. *Environ*. *Eng*. *Geoscience* **10** (4), 347-359.

An, J.-H., Dultz, S. (2008): Adsorption of Cr(VI) and As(V) on chitosan-montmorillonite: selectivity and pH-dependance. *Clays Clay Min.* **56** (5), 549–557.

Avalos, F., Ortiz, J.C., Zitzumbo, R., López-Manchado, M.A., Verdejo, R., Arroyo, M. (2009): Phosphonium salt intercalated montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* **43**, 27–32.

Beall, G.W. (2003): The use of organo-clays in water treatment. *Appl. Clay Sci.* **24**, 11-20.

Becker, M.W., Coplen, T.B. (2001): Use of deuterated water as a conservative artificial groundwater tracer. *Hydrogeology Journal* **9**, 512-516.

Behnsen, J., Riebe, B. (2008): Anion selectivity of organobentonites. *Appl. Geochem.* **23**, 2746–2752.

Betega de Paiva, L., Morales, A.R., Valenzuela Díaz, F.R. (2008): Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl. Clay Sci.* **42** (2008) 8–24.

Bors, J., Gorny, A., Dultz, S. (1997): Sorption characteristics of radioiodide on organophilic bentonite. *Radiochim. Acta* **78**: 117-121.

Bottino, F.A., Fabbri, E., Fragalà, I.L., Malandrino, G., Orestano, A., Pilati, F., Pollicino, A. (2003): Polystyrene-clay nanocomposites prepared with polymerizable imidazolium surfactants. *Macromol. Rapid Commun.* **24**, 1079–1084.

Bourg, I.C., Sposito, G., Bourg, A.C.M. (2006): Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite*. Clays Clay Min.,* **54**, 363-374.

Boyd, S.A., Mortland, M.M., Chiou, C.T. (1988): Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 652-657.

Bradbury, M.H., Baeyens, B. (2002): Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modelling. PSI Bericht Nr. 02-10, Paul Scherrer Institut, Villingen, Schweiz, ISSN 1019-0643, 42 S.

Bruna, F., Pavlovic, I., Celis, R., Barriga, C., Cornejo, J., Ulibarri, M.A. (2008): Organohydrotalcites as novel supports for the slow release of the herbicide terbuthylazine. *Appl. Clay Sci.* **42**, 194–200.

Burmistr, M.V., Sukhyy, K.M., Shilov, V.V., Pissis, P., Spanoudaki, A., Sukha, I.V., Tomilo, V.I., Gomza, Y.P. (2005): Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes). *Polymer* **46**, 12226–12232.

Calderon, J.U., Lennox, B., Kamal, M.R. (2008): Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays. *Appl. Clay Sci.* **40,** 90–98.

Darder, M., Colilla, M., Ruiz-Hitzky, E. (2003): Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated montmorillonite. *Chem. Mater.* **15**, 3774-3780.

Dolz, M., Jiménez, J., Hernández, M.J., Delegido, J., Casanovas, A. (2007): Flow and thixotropy of non-contaminating oil drilling fluids formulated with bentonite and sodium carboxymethyl cellulose. *J. Petrol. Sci. Eng.* **57**, 294–302.

Dultz, S., Bors, J. (2000): Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides. II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* **16**, 15-29.

Favre, H., Lagaly, G. (1991): Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. *Clay Minerals* **26**, 19-32.

Fiechter-Scharr, I. (1998): Beeinflussung von Erdbaustoffen durch Beimischen eines organophilen Bentonits. Institut f. Geotechnik, Uni Stuttgart, Mitteilung 44, 188p.

García-Gutiérrez, M., Guimerá, J., Yllera de Llano, A. Hernández Benitez, A., Humm J., Saltink, M. (1997): Tracer test at El Berrocal site. *J. Contam. Hydrol.,* **26**, 179-188.

Geckeis, H., Rabung, T. (2008): Actinide geochemistry: From the molecular level to the real system. *J. Cont. Hydrol.* **102**, 187–195.

Gournis, D., Mantaka-Marketou, A.E., Karakassides, M.A., Petridis, D. (2000): Effect of γ-irradiation on clays and organoclays: a Mössbauer and XRD study. *Phys. Chem. Minerals* **27**, 514-521.

Gullick, R.W., Weber, W.J. (2001): Evaluation of shale and organoclays as sorbent additives for low-permeability soil containment barriers. *Environ. Sci. Technol.* **35 (**7), 1523-1530.

Haggerty, G.M., Bowman, G.S. (1994): Sorption of chromate and other inorganic anions bei organo-zeolite. *Environ. Sci. Technol*. **28**, 452-458.

He, H., Frost, R.L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., Kloprogge, J.T. (2006): Changes in the morphology of organoclays with $HDTMA^+$ surfactant loading. *Appl. Clay Sci*. **31**, 262–271.

Himmelsbach, T., Hötzl, H., Maloszewski, P. (1998): Solute transport processes in a highly permeable fault zone of Lindau fractured rock test site (Germany). *Ground Water* **36** (5), 792-800.

Huertas, F., Fuentes-Cantilliana, J.L., Rivas, F., Linares, J., Farina, P., Jockwer, N., Kickmaier, W., Martinet, M.A., Samper, J., Alonso, E., Elorza, F.S. (2000): Full scale engineered barriers experiment for a high level radioactive waste in crystalline host rock (FEBEX Project). Final Report. European Commission. Report No. EUR 19147 EN, 356 S.

Huttenloch, P. (2002): Neue Sorptionsmedien für die Grundwassersanierung mit Reaktiven Wänden. Dissertation, Universität Karlsruhe, 201 S.

Jasmund, K., Lagaly, G. (1993): Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. Steikopff Verlag Darmstadt, 490 S.

Jaynes, W.F., Boyd, S.A., (1991): Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 43–48.

JNC (2000): H12: Second progress report on R&D for the geological disposal of HLW in Japan. JNC TN1410 2000-001, JAEA, Tokai, Japan.

Kaufhold, S., Pohlmann-Lortz, M., Dohrmann, R., Nüesch, R. (2007): About the possible upgrade of bentonite with respect to iodide retention capacity. *Appl. Clay Sci*. **35**, 39–46.

Keto, P. (2004):Natural clays as backfilling materials in different backfilling concepts. Working report 2003-79, POSIVA OY, Olkiluoto, Finland, 63 S.

Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O. (1993): Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.* **8** (5), 1185-1189.

Krishna, B.S., Murty, D.S.R., Jai Prakash, B.S. (2000): Thermodynamics of chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant–modified montmorillonite clay. *J. Colloid Interface Sci.* **229**, 230-236.

LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J. (1999): Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Appl. Clay Sci.* **15**, 11–29.

Lee, S.Y., Kim, S.J. (2002): Expansion of smectite by hexadecyltrimethylammonium. *Clays Clay Min.* **50**, 435-445.

Li, Z., Bowman, R.S. (2001): Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. *Water Res*. **35**, 16, 3771-3776.

Lorenzetti, R.L., Shannon, L., Bartelt-Hunt, S.L., Burns, S.E., Smith, J.A. (2005): Hydraulic conductivities and effective diffusion coefficients of geosynthetic clay liners with organobentonite amendments. *Geotextiles and Geomembranes*, **23**, 385-400.

Luckham, P.F., Rossi, S. (1999): The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv.Colloid Interface Sci.* **82**, 43-92.

Madsen, F.T. (1998): Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals* **33**, 109-129.

Maes, N., de Cannieére, P., Sillen, X., van Ravestyn, L., Put, M. (2004): DS 2.6. Migration of iodide in backfill materials containing an anion getter. Restricted Contract Report SCK•CEN-R-3896, CCHO-98/332 – KNT 90 97 915 01, 45 S.

Mattigod, S.V., Serne, R.J., Fryxell, G.E. (2003): Selection and testing of “getters” for adsorption of Iodine-129 and Technetium-99: a review. Report prepared for the U.S. Department Of Energy under contract DE-AC06-76RL01830, PNNL-14208. 34 S.

Riebe, B., Bunnenberg, C., Dultz, S., Gehrt, S., Michel, R. (2005): Einsatz von Organotonen als Adsorber für problematische Anionen in geotechnischen Barrieren. Abschlussbericht zum Projekt 02E9481, 90 S.

OECD/NEA (2003): Engineered barrier systems and the safety of deep geological repositories. State-of-the-art report EUR 19964 EN, OECD Publications, Paris, France, ISBN 92-64-18498-8, 70 S.

Pusch, R.; Kasbohm, J.; Pacovsky, J.; Cechova, Z. (2007): Are all smectite clays suitable as “buffers”?, *Phys. Chem. Earth* **32**, 116-122.

Ray, S.S., Okamoto, M. (2003): Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* **28**, 1539–1641.

Riebe, B., Bors, J., Dultz, S. (2001): Retardation capacity of organophilic bentonite for anionic fission products. *J. Contam. Hydrol*. **47**, 255-264.

Rodrìguez-Cruz, M.S., Sànchez-Martìn, M.J., Andrades, M.S., Sànchez-Camazano, M. (2007): Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils. *J. Hazardous Mat. B* **139**, 363–372.

Rytwo, G., Kohavi, Y., Botnick, I., Gonen, Y. (2007): Use of CV- and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water. *Appl. Clay Sci.* **36**, 182–190.

Rytwo, G., Gonen, Y., Afuta, S. (2008): Preparation of Berberine-montmorillonite-metolachlor formulations from hydrophobic/hydrophilic mixtures. *Appl. Clay Sci.* **41**, 47–60.

Shackelford C.D. (1991): Laboratory diffusion testing for waste disposal: a review. *J. Contam. Hydrol.* **7**, 177-217.

Shen, Y.H. (2001): Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere* **44**, 989–995.

SKB (2006): Buffer and backfill process report for the safety assessment SR-Can. Technical Report TR-06-18, Svensk Kärnbränslehantering AB, ISSN 1404-0344, 202 S.

Stockmeyer, M.R. (1991): Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites. *Appl. Clay Sci*. **6**, 39-57.

Van Loon, L.R., Glaus, M.A., Müller, W. (2007): Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion. *Appl. Geochem*. **22**, 2536–2552.

Wiedemann, H.U. (1995): Organotone in der Abfalltechnik. Umweltbundesamt Berichte 4/95, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 197 p.

Xie, W., Xie, R., Pan, W.-P., Hunter, D., Koene, B., Tan, L.-S., Vaia, R. (2002): Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites. *Chem. Mater.* **14**, 4837-4845.

Yllera A., Hernández, A., Mingarro, M., Quejido, A., Sedano, L.A., Soler, J.M., Samper, J., Molinero, J., Barcala, J.M., Martín, P.L., Fernández, M., Wersin, P., Rivas, P., Hernan, P. (2004): DI-B experiment: planning, design and performance of an in situ diffusion experiment in the Opalinus Clay formation. *Appl. Clay Sci.* **26**, 181-196.

Zeng, X.Q. (2006): Sorption of wastewater containing reactive red X-3B on inorgano-organo pillared bentonite. *J. Zhejiang Univ. SCIENCE B* **7** (4), 314-319.

Zhao, H., Jaynes, W.F., Vance, G.F. (1996): Sorption of the ionizable organic compound, Dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid), by organo-clays. *Chemosphere,* **33** (10), 2089-2100.

2 Herstellung der Organotone

2.1 Angaben zum verwendeten Ton

Der von uns verwendete Ton war fein granulierter MX-80 Bentonit (Aggregatgrößenmaximum zwischen 0,08 und 0,8 mm) von der Firma AMCOL Speciality Minerals, Winsford, Großbritannien. Er enthält laut Händlerangaben mindestens 90% Montmorillonit, außerdem kleine Mengen von Feldspat und Biotit u.a.. Die chemische Zusammensetzung wird folgendermaßen angegeben:

$(Al, Fe_{1.67}, Mg_{0.33})\ Si_4O_{10}\ (OH_2)\ Na^+\ Ca^{2+}_{0.33}$

Die KAK von MX-AMCOL wurde mit der Silberthioharnstoff- (AgTU-) Methode (van Reeuwuijk, 1993) bestimmt und lag bei 0,86 $mol_c\ kg^{-1}$.

2.2 Organokationen

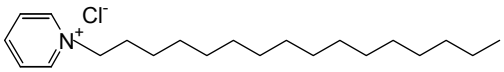
Nach den Erfahrungen aus der ersten Antragsphase des Projektes wurden drei Organokationen für die Herstellung der Organotone ausgewählt. Es handelte sich um $HDPy^+$ (Hexadecylpyridinium), BE^+ (Benzethonium) und TPP^+ (Tetraphenylphosphonium). Für bestimmte Versuche wurde zu einem späteren Zeitpunkt auch $HDTMA^+$ (Hexadecyltrimethylammonium) eingesetzt .

Tab. 2.1: Liste der verwendeten Organokationen

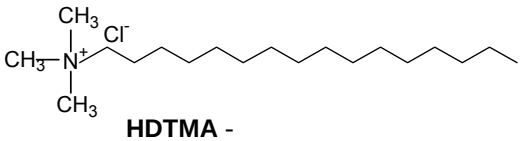
Name	Summenformel	Molekular-gewicht (rel.)
HDPy (Hexa-decyl-pyridinium-chlorid)	$C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$	358,01
BE (Benzethonium-chlorid)	$C_{27}H_{42}NO_2Cl$	448,10
TPP (Tetra-phenyl-phosphonium-chlorid)	$C_{24}H_{20}PCl$	374,86
HDTMA (Hexa-decyl-trimethyl-ammonium-chlorid)	$C_{19}H_{42}ClN$	320,01

$HDPy^+$ (wie auch $HDTMA^+$) ist ein typischer Vertreter der quartären Ammoniumverbindungen, bestehend aus einem Pyridinring mit einem N-Atom als Ladungsträger und einer langen, hydrophoben Alkylkette. HDTMA weist als 'Kopfgruppe' statt des Pyridinrings drei Methylgruppen auf. BE^+ (eigentlich: Diisobuthylphenoxyethoxyethyl-

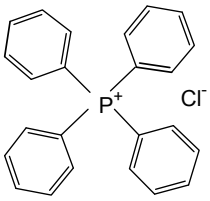
dimethylbenzyl-ammonium) ist ebenfalls ein langgestrecktes Molekül mit Stickstoff als Ladungsträger, das jedoch keine Alkylkette hat. TPP^+ dagegen ist von planarer Struktur und besteht aus vier Benzenringen, die um ein zentrales Phosphor-Atom angeordnet sind. Alle Organokationen wurden als Chlorid-Verbindungen verwendet (Bezugsquellen: Sigma-Aldrich, molekula).



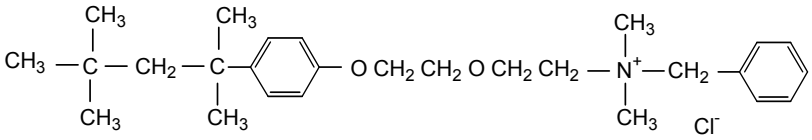
HDPy - hexadecylpyridinium(chloride)



HDTMA - hexadecyltrimethylammonium(chloride)



TPP - tetraphenylphosphonium(chloride)



BE - benzethonium(chloride)

Abb. 2.1: Strukturformeln der für die Herstellung der Organotone verwendeten Organokationen.

2.3 Herstellungsverfahren

Die verwendeten Organokationen lagen in wasserlöslicher Form als Chlorid-Verbindungen vor, aus denen mit bidestilliertem Wasser Lösungen hergestellt wurden. Zur Organophilierung des Tons wurden jeweils 20 g Ton in 1 Liter einer solchen Lösung dispergiert. Die Menge des Organokations entsprach, abgesehen von den Vorversuchsreihen und den in Kapitel 3 beschriebenen strukturellen Untersuchungen, immer 200 % der Kationenaustauschkapazität (KAK) des eingesetzten Tons, bzw. 150 % der KAK im Falle von TPP. Nach 24 Stunden Reaktionszeit unter Rühren wurde die Suspension dann durch einen Filter gegeben (Schleicher & Schuell Nr. 602 H ½, Porengröße 2 µm), mit 1 L bidestilliertem Wasser aus einer Tropfflasche gespült und anschließend gefriergetrocknet. Die Menge an aufgenommenen Orga-

nokationen wurde durch Bestimmung des C_{org}-Gehaltes mit einem CNS-Analysator der Firma ELEMENTAR ermittelt. Die Benennung erfolgte, außer in Kap. 3, nach dem Angebot an organischen Kationen (z.B. HDPy-200, TPP-150).

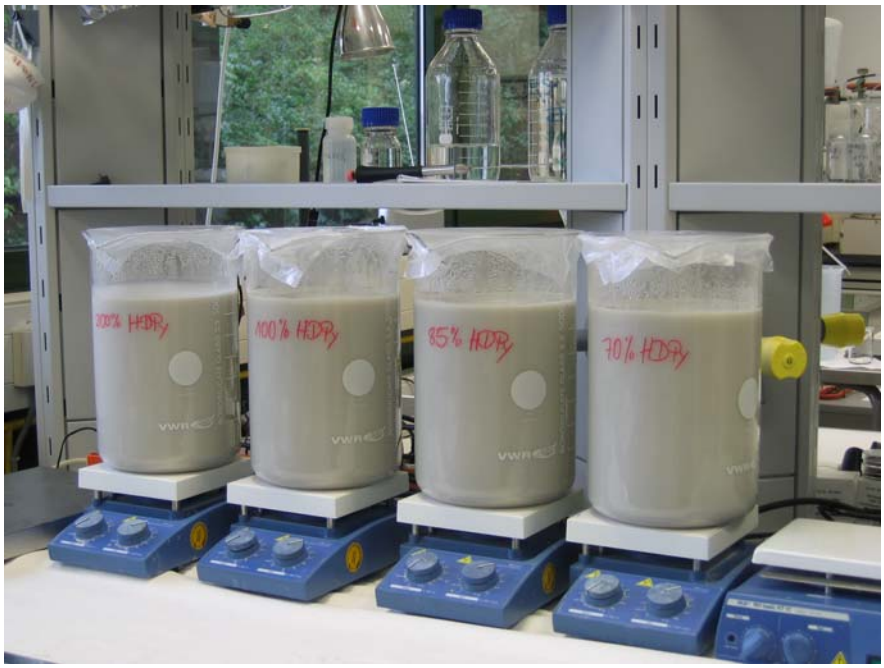


Abb. 2.2: Herstellung der Organotone (Ansatz).

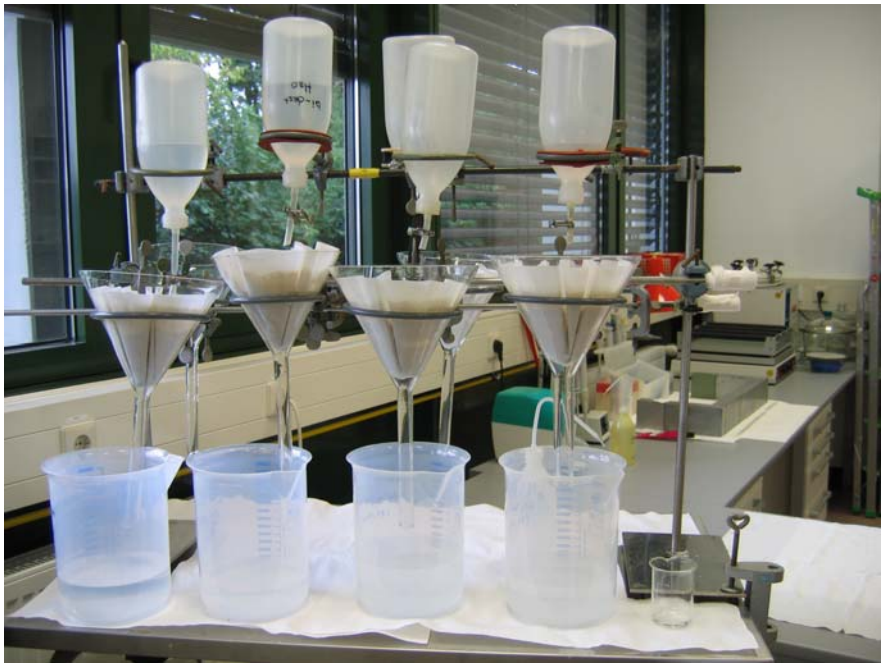


Abb. 2.3: Herstellung der Organotone (Spülen und Filtrieren).

Für die in Kapitel 3 beschriebenen Untersuchung des Basisnetzebenenabstandes, der Mikrostruktur, Oberflächenladung und Benetzbarkeit wurden besonders feinskalig abgestufte Belegungsvarianten der Organotone hergestellt, die zum Verständnis der durch die Belegung mit organischen Kationen hervorgerufenen strukturellen Änderungen in den Zwischenschichten und an den äußeren Oberflächen beitragen sollten. Von den drei in den Untersuchungen eingesetzten organischen Kationen wurden jeweils Serien hergestellt, bei denen zu dem Bentonit organische Kationen in Mengen von 2, 10, 20, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 150, 300 und 400 % der KAK zugesetzt wurden. Für die Diffusionsversuche wurden Proben mit großen Merkmalsunterschieden ausgewählt, die mit organischen Kationen in Mengen von 40, 80, 120, 200 und 400 % der KAK belegt waren.

Zur Herstellung der Proben wurde jeweils 100 mg Ton in bidestilliertem Wasser dispergiert und mit 10 mL Lösung versetzt, die die entsprechende Menge an organischen Kationen enthielt. Die Proben wurden 20 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Zur Entfernung freier Salze wurde die Probe über einem Acetatfilter der Porengröße 0,45 µm mit bidestilliertem Wasser gespült und anschließend gefriergetrocknet.

2.4 Durchführung von Batchversuchen

Als Verfahren zur Untersuchung der Sorptionsfähigkeit der verwendeten Organotone für Anionen wurden Batchversuche gewählt. Der Ton wird bei diesem Verfahren in einem bestimmten Masse:Volumen-Verhältnis einer Anionen enthaltenden Gleichgewichtslösung ausgesetzt. In den beschriebenen Versuchen waren dies immer 0,5 g Ton : 10 mL Lösung, was einem Masse:Volumen-Verhältnis von 1:20 entspricht. Das Verfahren ist zwar weniger realitätsnah als ein Perkolations- oder Diffusionsverfahren, erlaubt jedoch einen wesentlich schnelleren und höheren Probendurchsatz und damit eine schnellere Beurteilung der Sorptionsfähigkeit der Tone als diese.

Als Lösung für die Batchversuche wurde bidestilliertes Wasser verwendet, dem zur Verbesserung der Benetzbarkeit der temperaturbehandelten Tone Methanol im Verhältnis 1:5 zugesetzt wurde. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass die Zugabe einer kleinen Menge an Methanol die Handhabbarkeit der Tone (Zentrifugieren, Pipettieren, Dekantieren) wesentlich verbessert, den Sorptionsvorgang bei unbehandelten Tonen, anders als Ethanol, jedoch nicht beeinflusst. Als Anion diente Iodid, das dem System in Form von Kaliumiodid zugeführt wurde. Jeweils 0,5 g Organoton

wurden in Zentrifugenröhrchen (Polypropylen-Copolymer, Fa. Nalgene) eingewogen und in einem Gemisch von je 7,5 mL bidestilliertem Wasser und 1,5 mL Methanol dispergiert. Nach einer Vorkonditionierungsphase von drei Tagen im Horizontalschüttler bei Labortemperatur (22 ± 1°C) wurde 1 mL KI-Lösung einer 10fach höheren Konzentration zugegeben. Einige Versuche wurden mit Trägerlösung in verschiedenen Konzentrationen (10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-5}, 10^{-7} und 10^{-9} mol L^{-1}) durchgeführt, meist jedoch wurde nur mit einer Lösungskonzentration (10^{-2} mol L^{-1}) gearbeitet. Als Tracer wurden 0,1 mL ^{125}I in Form von NaI-Lösung zugegeben. Das entspricht einer Aktivität von ca. 13,6 kBq. Ein Versuchsglied bestand aus je drei Parallelproben.

Bis zur Probenahme nach 7 Tagen wurden die Röhrchen wiederum bei Labortemperatur geschüttelt, anschließend die flüssige und die feste Phase durch Zentrifugieren für 30 Minuten bei 4500 U·min^{-1} (Rotixa 120 R, Fa. Hettrich) voneinander getrennt. Jeweils 1 mL Lösung wurde aus dem Überstand entnommen, in eine Petrischale mit Aktivkohlefilter pipettiert und diese fest verklebt. Der restliche Überstand, jeweils der der drei Parallelproben, in einem separaten Gefäß gesammelt, diente zur Überprüfung von pH-Wert und Redox-Potential der Lösung. Nach Bestimmung der nach Dekantieren im Ton verbliebenen Restlösung durch Wägung wurden die Röhrchen mit 10 mL trägerfreier Gleichgewichtslösung (hier: bidestilliertes Wasser) aufgefüllt und für die Desorption für vier Tage zurück in die Schüttelmaschine gestellt. Im Anschluss daran wurde eine Probenahme analog zur Sorptionsphase durchgeführt.

Die Bestimmung der Aktivität, bzw der Impulsrate der Lösung für Iod erfolgte gammaspektroskopisch im NaI-Detektor. Aus der Aktivität der Lösung vor und nach der Inkubation wurde die relative Sorption als Maß für die Iodsorption durch den Organoton verwendet, die ausdrückt, welcher Anteil des angebotenen Iods (in Prozent) vom Ton sorbiert wird. Als Maß für die Aktivität vor der Sorption dienten Referenzproben, die die gleiche Menge Aktivität in der Lösung enthielten, wie alle Versuchsglieder, jedoch keinen Ton.

$$RS = \frac{A_0 - \left(\frac{A_{p,sor}}{V_{p,sor}} \cdot V_{ges,sor} \right)}{A_0} \cdot 100 \qquad (1)$$

RS = Relative Sorption, ausgedrückt in %

A_0 = Aktivität der Referenzprobe in Impulse pro Sekunde (entspr. Aktivität der Probe vor der Sorption)

$A_{p,sor}$ = Aktivität der Probe in Impulse pro Sekunde

$V_{p,sor}$ = Probenahmevolumen in mL (1 mL)

$V_{ges,sor}$ = Gesamtvolumen der Parallelprobe in mL (10,1 mL), bestehend aus bidestilliertem Wasser, Träger- und Tracerlösung

Analog dazu wurde die relative Desorption bestimmt. Sie drückt aus, welcher Anteil des ursprünglich angebotenen Iod wieder vom Ton desorbiert wird.

$$RD = \frac{\left(\frac{A_{p,des}}{V_{p,des}} \cdot V_{ges}\right) - \left(\frac{A_{p,sor}}{V_{p,sor}} \cdot V_{rest}\right)}{A_0} \cdot 100 \qquad (2)$$

RD = Relative Desorption, ausgedrückt in %

$A_{p,des}$ = Aktivität der Probe nach Desorption in Impulse pro Sekunde

$V_{p,des}$ = Probenahmevolumen in mL (1 mL)

$V_{ges,des}$ = Gesamtvolumen der Desorptionslösungin mL (10 mL + V_{rest})

V_{rest} = Volumen der nach dem Dekantieren im Ton verbliebene Lösungs-*menge* in mL

Die relativen Standardunsicherheiten für die Sorptions- und Desorptionsberechnungen sind in der Diplomarbeit von Jeschke ausführlich dokumentiert [Jeschke 2007] und belaufen sich auf 3,9 % für die Sorption und 6,8 % für die Desorption.

Literatur:

van Reeuwijk, L.P. (1993): Procedures for soil analysis. ISRIC Technical paper 9, 4. Auflage, Wageningen, Niederlande. 95 S.

3 Mineralogische und chemische Charakterisierung der Organotone

3.1 Aufnahme organischer Kationen

Bei der Belegung der Tone mit organischen Kationen wird insbesondere bei hohem Angebot nur ein Teil der angebotenen organischen Kationen aufgenommen. Daher wurde die tatsächliche Aufnahme an organischen Kationen durch den Bentonit bestimmt.

Methode: Die Aufnahme organischer Kationen wurde zum einen durch die Bestimmung des C-Gehaltes der Festphase mit Hilfe eines CNS-Elementaranalysator (Vario EL, elementar), zum anderen in der überstehenden Lösung mit Hilfe eines TOC-Analysators (liqui-TOC-trace, elementar) bestimmt. Aus dem C-Gehalt in der Festphase bzw. in der Lösung wird die sorbierte Menge an organischen Kationen berechnet.

Auf der Basis dieser Bestimmungen werden die Proben im Folgenden nach der aufgenommen Menge an organischen Kationen bezeichnet, z.B. steht HDPy-37 für Hexadecylpyridinium als zugesetztes organisches Kation, das der Bentonit in einer Menge von 37 % der KAK aufgenommen hat. Die Probenbezeichnungen für den Zusatz von Benzethonium ist z.B. BE-74 und für Tetraphenylphosphonium TPP-107.

Ergebnisse: Bei einer Zugabe an organischen Kationen bis zu einer Höhe von 80 % der KAK werden diese praktisch vollständig durch Bentonit adsorbiert (Abb. 3.1). Eine Aufnahme in dieser Höhe kann nicht allein durch die Adsorption an den äußeren Oberflächen bedingt sein, sondern ist auch auf die Einlagerung in den Zwischenschichtraum von Montmorillonit zurückzuführen. Die maximale Aufnahme organischer Kationen durch den Bentonit ist stark von ihrer Struktur abhängig. Für TPP liegt die bei einer Zugabe von 400 % der KAK maximal aufgenommene Menge bei 144, für BE bei 191 und für HDPy bei 222 % der KAK des Bentonit. Im Vergleich der beiden Methoden zur Bestimmung der Aufnahme organischer Kationen zeigte sich, dass die mit Hilfe des TOC-Analysators bestimmten Mengen zu einer Überbewertung der Aufnahme von organischen Kationen führen. Dies gilt insbesondere für Proben mit hohen zugesetzten Mengen. Daher wurde die Berechnung auf Basis der mit dem CNS-Analysator bestimmten Werte vorgenommen.

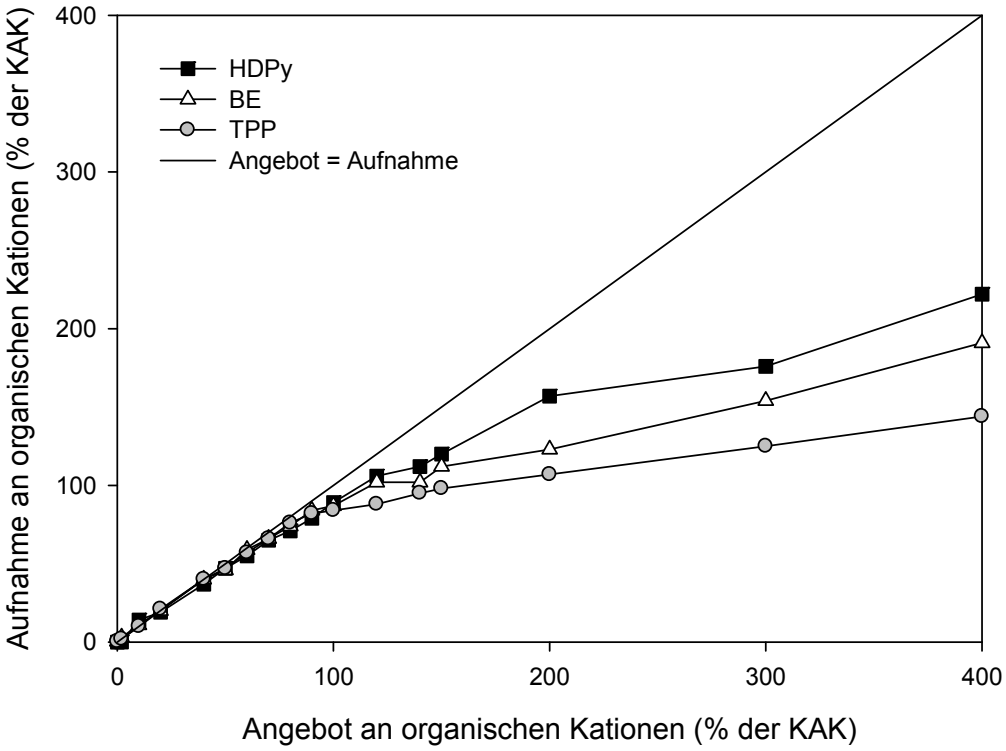


Abb. 3.1: Vergleich der tatsächlichen Aufnahme von HDPy, BE und TPP durch Bentonit mit der zugegebenen Menge an organischen Kationen.

Die über die KAK hinausgehende Aufnahme an organischen Kationen zeigt an, dass sich die eingesetzten organischen Kationen durch van der Waals-Kräfte gegenseitig stabilisieren. Dies ist sowohl im Zwischenschichtraum als auch an den äußeren Oberflächen möglich. Für organische Kationen sind Ein- und Zweischichtanordnungen an den äußeren Oberflächen bekannt [Atkin et al. 2003, Meleshyn 2009]. Die Ladung der im Überschuss aufgenommenen organischen Kationen wird durch die gleichzeitige Aufnahme von Anionen (Bindung von Ionenpaaren) neutralisiert und ist eine Grundlage des Anionenaustauschvermögens der Organotone. Aus der über die KAK hinausgehenden Aufnahme an organischen Kationen kann die Anionenaustauschkapazität abgeschätzt werden.

3.2 Basisnetzebenenabstände

Durch die Belegung des Bentonits mit organischen Kationen kommt es zu einer Aufweitung des Zwischenschichtraumes. Die Struktur im Zwischenschichtraum ist dabei u.a. für die Diffusion von Anionen, Stabilität des Adsorbers, Festkörperdichte und Teilchenmorphologie von Bedeutung.

Methode: Röntgenbeugungsdiagramme des ursprünglichen Bentonits und der Organotone wurden mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers (PW 1390, Philips) mit Cu-Kα-Strahlung aufgenommen. Hierfür wurden Suspensionen der Proben auf Glasobjektträger gebracht und bei Raumtemperatur getrocknet.

Ergebnisse: Der ursprüngliche Bentonit weist im Röntgenbeugungsdiagramm ein Maximum bei 1,40 nm auf, dass Montmorillonit zuzuordnen ist (Abb. 3.2). Interferenzen bei 0,99 nm zeigen an, dass die Probe neben Montmorillonit auch Glimmer/Illit enthält.

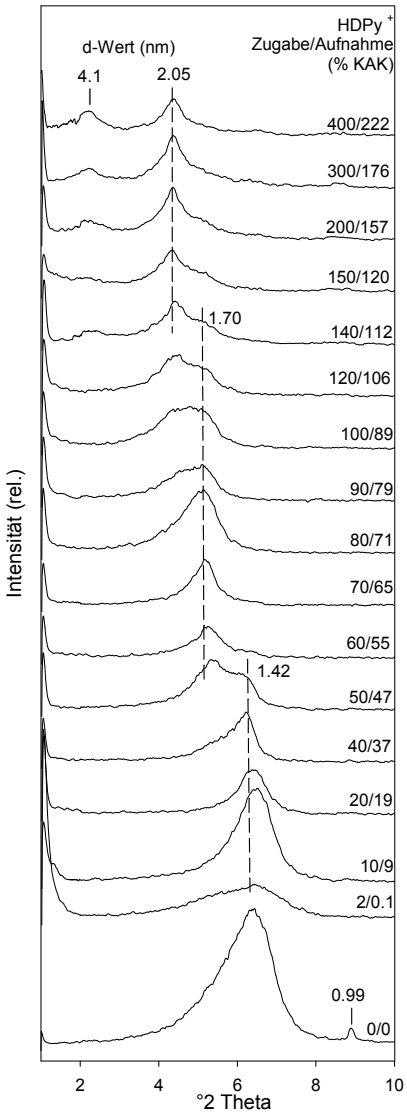


Abb. 3.2:

Röntgenbeugungsdiagramme des mit HDPy in Mengen von 0 - 400 % der KAK belegten Bentonits.

Die Basisnetzebenenabstände in den Proben HDPy-0,1 bis HDPy-37 sind denen des ursprünglichen Bentonits sehr ähnlich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die zugesetzten organischen Kationen zunächst auf den äußeren Oberflächen adsorbiert

werden bevor sie in die Zwischenschichten aufgenommen werden. Analog zeigt sich auch ein sprunghafter Anstieg der Oberflächenladung bei geringen Belegungen mit HDPy (Abb. 3.4). Darüber hinaus kommt es bei der Aufnahme geringer Mengen von HDPy in die Zwischenschicht zur Ausbildung einer monomolekularer Lage, die nach den Berechnungen von Meleshyn und Bunnenberg (2006) einen Basisnetzebenabstand von 1,42 nm aufweist und damit dem Netzebenenabstand des ursprünglichen Bentonits sehr ähnlich ist. In den Zwischenschichten können dabei neben HDPy auch deutliche Mengen an Na^+ and Ca^{2+} vorhanden sein.

Mit weiterer Aufnahme an HDPy erfolgt eine stufenweise Aufweitung der Zwischenschichten, die im Röntgenbeugungsdiagramm im Kleinwinkelbereich zu erkennen ist (Abb. 3.2). Beginnend mit HDPy-47 zeigt sich eine Abnahme des Maximums bei 1,42 nm und eine Zunahme der Interferenzen bei 1,70 nm. Diese sind auf eine bimolekulare Einlagerung von HDPy in den Zwischenschichtraum zurückzuführen. Nach den Röntgenbeugungsdiagrammen ist die bimolekulare Anordnung am deutlichsten für HDPy-71 ausgeprägt. Probe HDPy-89 und alle HDPy-Montmorillonite mit höheren Belegungen weisen Interferenzen bei 2,05 nm auf, die durch eine pseudotrimolekulare Anordnung von HDPy im Zwischenschichtraum bedingt ist. Interferenzen bei 4,1 nm können auf eine Überstruktur zurückgeführt werden, zum Teil werden diese in der Literatur aber auch als eine Einlagerung von HDPy in Form von zweilagigen Paraffinkomplexen interpretiert [He et al. 2006, Koh et al. 2005]. Bei der höchsten Belegung (HDPy-222) sind neben organischen Kationen relative hohe Anteile an HDPyCl-Molekülen in der Struktur vorhanden.

Auch für BE- und TPP-Montmorillonit treten bei niedrigen Belegungen bis zu 20 % der KAK monomolekulare Anordnungen im Zwischenschichtraum mit Interferenzen bei 1,52 bzw. 1,84 nm auf (ohne Abb.). In den Röntgenbeugungsdiagrammen für TPP-Montmorillonite bleibt das Maximum bei 1,8 nm auch für die höchsten Belegungen bestehen (Abb. 3.3). Dies zeigt, dass für TPP-Montmorillonite durch die geringe Aufweitung der Einbau von organischen Kationen in den Zwischenschichtraum nur begrenzt möglich ist [Patel et al. 2007]. Mit einer Aufnahme von TPP in Höhe von 144 % der KAK bleibt diese recht begrenzt, während unter den gewählten experimentellen Bedingungen für HDPy maximal 222 und BE 191 % der KAK erhalten werden.

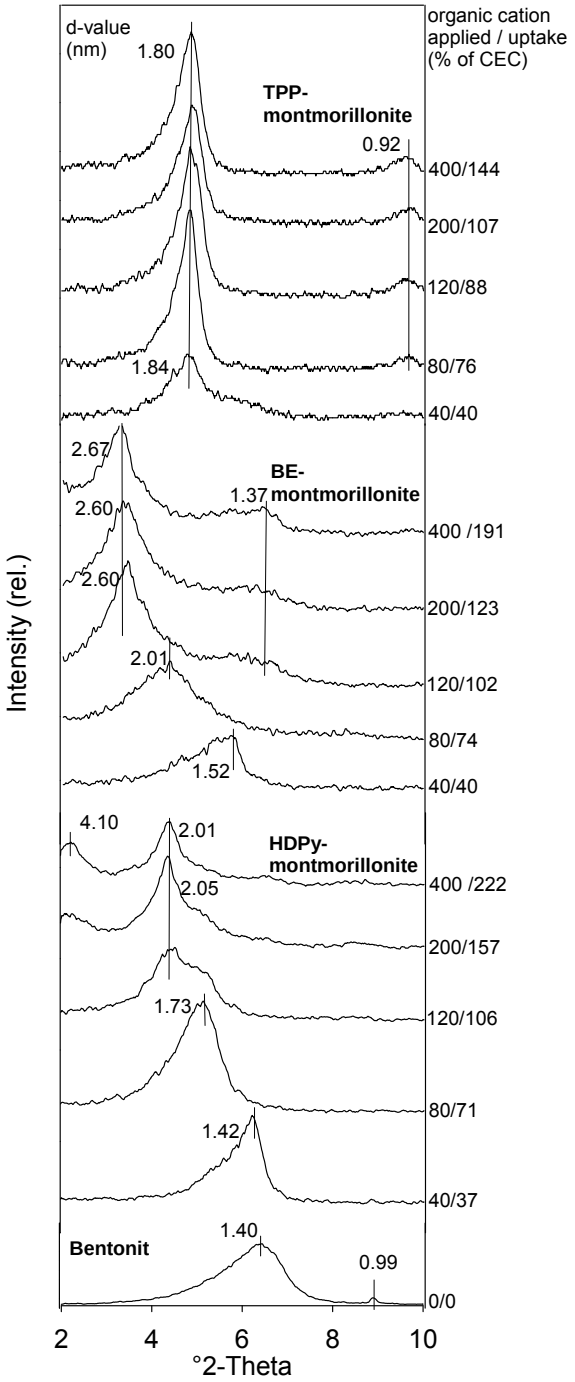


Abb. 3.3:

Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme der mit 40, 80, 120, 200 und 400 % der KAK belegten HDPy-, BE- und TPP-Montmorilloniten.

Im Gegensatz zu der stufenweisen Aufweitung bei HDPy-Montmorillonit kommt es bei einer Aufnahme von BE zwischen 40 und 100 % der KAK und Diffraktionsmaxima von 1,52 bis 2,39 nm zu einer kontinuierlichen Aufweitung des Zwischenschichtraumes. Dies ist auf die im Vergleich mit HDPy komplexe Struktur von BE zurückzuführen (Abb. 2.1). Bei BE ist die positive Ladung nicht endständig sondern mehr mittig zwischen zwei aromatischen Ringen lokalisiert. Diese Anordnung behindert offen-

bar die geregelte Anordnung von BE in Lagen im Zwischenschichtraum und die Aufweitung erfolgt kontinuierlich mit Zunahme an BE. Erst bei höheren Belegungen (≥BE-102) wird ein konstantes Diffraktionsmaximum mit Interferenzen bei 2,65 nm erreicht. Hier können pseudotrimolekulare oder auch parraffinähnliche Strukturen im Zwischenschichtraum vorliegen. Die erhaltenen Diffraktionsmaxima für BE-Montmorillonite stimmen mit den Daten von Koh und Dixon (2001) überein.

Durch die Aufnahme von organischen Kationen in den Zwischenschichtraum nimmt die Dichte der Festsubstanz erheblich ab. Die Dichte der Festsubstanz beeinflusst dabei die Lagerungsdichte der in den Diffusionsexperimenten genutzten Proben (Kap. 8). Für den ursprünglichen Montmorillonit mit einem Netzebenenabstand von 1,42 nm beträgt diese 2,27 g cm^{-3} und für HDPy-Montmorillonit mit einem Netzebenenabstand von 2,05 nm bei pseudotrimolekularer Anordnung im Zwischenschichtraum 1,79 g cm^{-3}. Für BE-Montmorillonit bei dem die vergleichsweise höchste Aufweitung mit Netzebenenabständen bei 2,68 nm erhalten wurde, beträgt bei pseudotrimolekularer oder auch paraffinartiger Anordnung von BE im Zwischenschichtraum die Dichte der Festsubstanz 1,30 g cm^{-3}. Für TPP-Montmorillonit bei monomolekularer Anordnung von TPP im Zwischenschichtraum und einem d_{001} von 1,84 nm ist die Dichte der Festsubstanz 1,78 g cm^{-3}.

Auch der durch die Auflast in den Diffusionsversuchen aufgebrachte Druck auf die Proben kann die Dichte der Festsubstanz beeinflussen, wenn es durch den äußeren Druck zu einer Neuorientierung der Bestandteile im Zwischenschichtraum kommt oder diese aus dem Zwischenschichtraum abgegeben werden. Für Bentonite ist eine Abnahme des Zwischenschichtwassers mit zunehmender Verdichtung bekannt [Van Loon et al. 2007]. In diesem Zusammenhang muss auch die Quellfähigkeit von Organotonen berücksichtigt werden [Koh et al. 2005]. So ist die Aufweitung von HDPy-Montmorillonit in Wasser größer als im lufttrockenen Zustand [Patzko et al. 1993] und beträgt für bi- und pseudotrimolekulare Strukturen ~15 Vol.%.

3.3 Oberflächenladung

Durch die Belegung von Bentoniten mit organischen Kationen kommt es zu einem starken Anstieg der Oberflächenladung, der u.a. für die Sorptionseigenschaften, die Mikrostruktur und den diffusiven Transport von großer Bedeutung ist.

Methode: Die Oberflächenladung wurde durch Titration mit ladungskompensierenden Polyelektrolyten in der Messzelle eines Oberflächenladungsdetektors (PCD 03, Mütek) quantifiziert. Die Messmethode für die Ladung von Teilchen in wässrigen Suspensionen basiert dabei auf einem elektrokinetischen Strömungseffekt [Böckenhoff und Fischer 2001]. Für die Bestimmung der negativen Oberflächenladung wird Poly-DADMAC (Poly-Diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid) als kationischer Polyelektrolyt eingesetzt und für positive Oberflächenladung der anionische Polyelektrolyt PES-Na (Natrium-Polyethylensulfonat). Die Titration mit Polyelektrolyten wird bis zum Ladungsnullpunkt (Nullpotential) durchgeführt. Aus dem Verbrauch an Polyelektrolyt wird die Ladungsmenge berechnet. Jede Bestimmung wurde mit zwei Wiederholungen durchgeführt.

Ergebnisse: Die Ladung des ursprünglichen Bentonits beträgt -99,5 $mmol_c\ kg^{-1}$. Aus dem Vergleich mit der KAK (0,86 $mmol_c\ kg^{-1}$) geht hervor, dass 11,5 % der KAK auf die äußeren Oberflächen zurückzuführen sind.

Die Adsorption von organischen Kationen an Bentonit führt bereits bei geringen Zugaben in Höhe von 2 % der KAK zu einem starken Anstieg der Oberflächenladung (Abb. 3.4). Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die organischen Kationen bevorzugt an den äußeren Oberflächen adsorbiert werden. Der Ladungsnullpunkt wird zuerst für TPP bei einer Aufnahme des organischen Kations von 57 % der KAK, für HDPy bei 71 % und BE bei 84 % erreicht. Bei der zugesetzten Menge an organischen Kationen in Höhe von 400 % der KAK zeigt HDPy-Montmorillonit die höchste Oberflächenladung mit 229 $mmol_c\ kg^{-1}$, während sie für BE (152 $mmol_c\ kg^{-1}$) und TPP (23 $mmol_c\ kg^{-1}$) deutlich niedriger ist. Die Unterschiede in der Oberflächenladung sind dabei in der Struktur der organischen Kationen begründet. Durch die hydrophobe, aus 16 C-Atomen bestehende Kette von HDPy werden in besonderem Umfang weitere Kationen stabilisiert. Für BE ist dies in deutlich begrenzterem Umfang festzustellen während für TPP Überschusssorption an den äußeren Oberflächen nur in sehr eingeschränktem Umfang vorhanden ist.

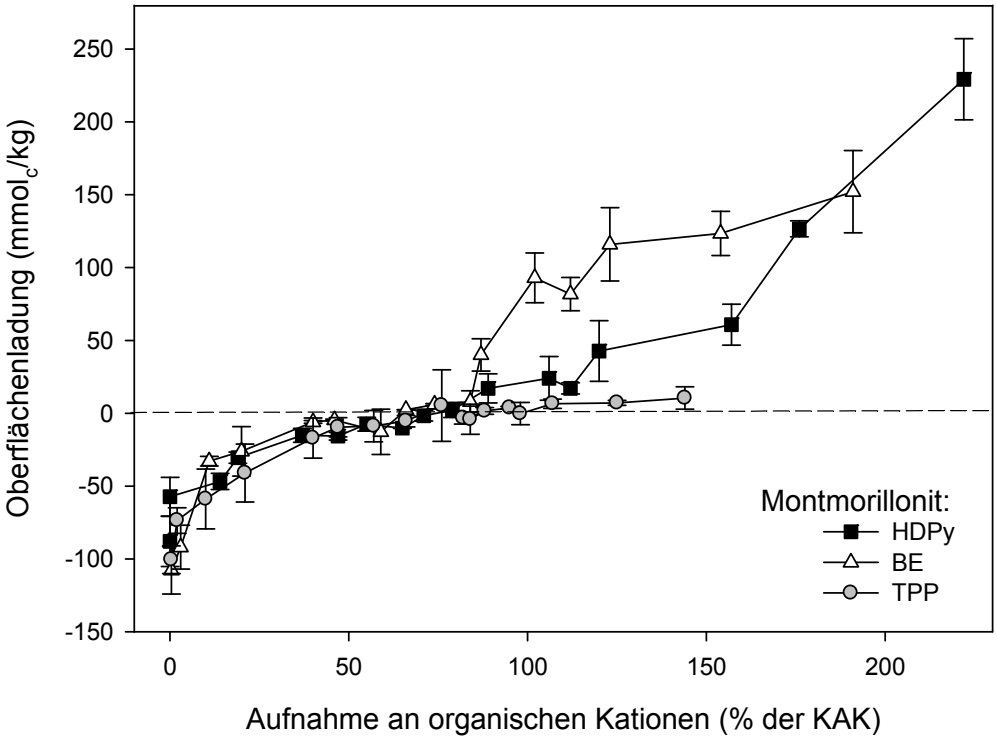


Abb. 3.4: Oberflächenladung von HDPy-, BE- und TPP-Montmorillonit in Abhängigkeit von der aufgenommenen Menge an organischen Kationen.

3.4 Benetzbarkeit

Durch die Belegung der äußeren Oberflächen von Bentonit mit den ausgewählten organischen Kationen wird die Benetzbarkeit der Oberflächen verändert. Um die für das Anionaustauschvermögen notwendige Überschussadsorption zu erreichen, wurden gezielt organische Kationen ausgewählt, die sich durch hydrophobe Wechselwirkungen stabilisieren. Hydrophobe Gruppen der organischen Kationen können dabei die Benetzbarkeit herabsetzen und der Bildung von Wassersäumen auf den Oberflächen entgegenwirken. Dies kann die Mikrostruktur und den Diffusionskoeffizienten für Wasser von Bentoniten verändern.

Methode: Die Benetzbarkeit wurde über den Kontaktwinkel mit Hilfe der Wilhelmy-Platten-Methode [Woche et al. 2005] an einem Mikrotensiometer (DCAT II, DATA PHYSICS) mit einer Auflösung von 10^{-5} g untersucht. Ein mit doppelseitigem Klebeband auf beiden Seiten überzogener Glasobjektträger wird hierfür mit einer dünnen Schicht der Probe bestreut, das Material angepresst und überschüssige Probe durch Abklopfen entfernt. Die Bestimmung der Benetzbarkeit cos Θ, dies ist der Kontaktwinkel, erfolgt nach der in Bachmann et al. (2003) beschriebenen Formel:

$$\cos \Theta = F_w/(\sigma_{lv} l_w) \qquad (1)$$

Hierin steht F_w für die Benetzungskraft, σ_{lv} für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit (N m^{-1}) und l_w für die benetzte Länge der eingetauchten Probe. Nach der Berechnung der Auftriebskraft mit Hilfe des Gradienten der Eintauchkurve wurde die Benetzungskraft über den Schnittpunkt des Gradienten mit der y-Achse ermittelt. Die Werte geben den vorrückenden Kontaktwinkel wieder. Jede Probe wurde mindestens dreimal gemessen. Die Bestimmungen erfolgten an Proben, die in Mengen von 0, 10, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 200, 400 % der KAK mit organischen Kationen versetzt wurden.

Ergebnisse: Für HDPy- und BE-Montmorillonit kommt es durch die Aufnahme organischer Kationen zu einem starken Anstieg des Kontaktwinkels (Abb. 3.5). Für die Proben HDPy-9 bis HDPy-55 sind die Kontaktwinkel über 90° und diese Organotone als benetzungsgehemmt zu bezeichnen. Höchste Kontaktwinkel von 110° weist die Probe HDPy-37 auf. Bemerkenswert ist, dass höchste Kontaktwinkel nicht im Bereich des Ladungsnullpunktes von HDPy-Montmorillonit erhalten werden, sondern bereits davor, bei schwach negativer Oberflächenladung. Die am Ladungsnullpunkt befindliche Probe HDPy-71 weist bereits einen deutlich niedrigeren Kontaktwinkel von 74° auf. Mit weiter ansteigender positiver Oberflächenladung verringert sich der Kontaktwinkel. Nahezu die gleiche Hydrophilie wie die ursprüngliche Probe (Kontaktwinkel bei 53°) weist die Probe HDPy-157 mit einem Kontaktwinkel von 48° auf. Bei höherer Aufnahme an HDPy (Proben HDPy-110 bis 222) bleibt der Kontaktwinkel nahezu konstant (~40°).

Trotz einer Zunahme des Kontaktwinkels von BE-Montmorillonit bei niedrigen Belegungen haben alle Proben hydrophile Oberflächeneigenschaften. Für BE-Montmorillonite variiert der Kontaktwinkel zwischen 29 und 78°. Analog zu den HDPy-Montmorilloniten wurden die höchsten Kontaktwinkel für Proben mit schwach negativer Oberflächenladung erhalten und der Kontaktwinkel bei höheren Belegungen bleibt wieder konstant. Geringste Kontaktwinkel wurden für TPP-Montmorillonit gemessen, die zwischen 12 und 44° liegen und auf hydrophile Benetzungseigenschaften hinweisen.

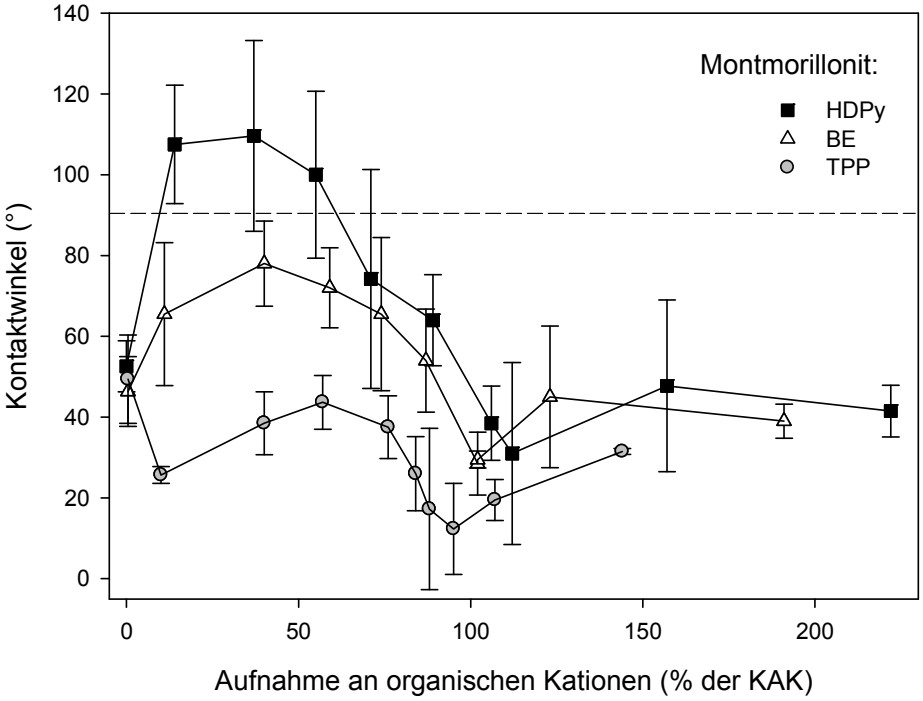


Abb. 3.5: Kontaktwinkel von HDPy-, BE- und TPP-Montmorilloniten in Abhängigkeit von der aufgenommenen Menge an organischen Kationen.

3.5 Mikrostruktur

Durch die Belegung des Bentonits mit organischen Kationen kommt es durch Ladungsumkehr und eine zunehmende Menge an organischen Kationen an den äußeren Oberflächen zu einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften. Dadurch kann die Mikrostruktur der verschieden belegten Organotone deutlich von der des ursprünglichen Bentonits abweichen und durch Orientierungsunterschiede der Tonplättchen z.B. den Stofftransport im Ton beeinflussen. Da für die Diffusionsversuche die Proben unterschiedlich stark verdichtet wurden, ähnlich zu den Verhältnissen im Deponiebau, sind auch hier durch Druck bedingte Veränderungen der Mikrostruktur, die den diffusiven Transport in unterschiedlichem Umfang beeinflussen können, zu erwarten.

Methode: Die Bestimmung der Mikrostruktur von sedimentierten Tonen in Abhängigkeit von der Oberflächenladung wurde mit Hilfe von Sedimentationsversuchen in Reagenzgläsern nach Lagaly et al. (1997) durchgeführt. Hierfür wurden 10 mL der bei der Herstellung der Organotone (siehe Abschnit 2.3) entstehenden Suspensionen in Reagenzgläser überführt. Durch Schütteln wurden die Proben dispergiert und bei

Raumtemperatur für 20 h stehengelassen. Danach wurde die Sedimenthöhe gemessen.

An Presslingen von Proben die in den Diffusionsexperimenten (Kap. 8) eingesetzt worden waren, wurde die Mikrostruktur an einem Rasterelektronenmikroskop (Quanta 200, FEI) untersucht. Dafür wurden die Ton- bzw. Organotonproben vorsichtig aus der Diffusionszelle entnommen und bei 105 °C getrocknet. Die Proben wurden in Diffusionsrichtung senkrecht zur Auflagefläche durchgebrochen. Von den so entstandenen Bruchflächen wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht.

Ergebnisse: Im Bereich des Ladungsnullpunktes kommt es bei den Organotonen zu einer starken Zunahme der Sedimenthöhe (Abb. 3.6), die auf die Ausbildung voluminöser, sogenannter Kartenhausstrukturen mit Kante-zu-Fläche-Kontakten der Tonplättchen zurückzuführen ist. Diese Anordnung wird erhalten, wenn die Abstoßung der Teilchen am Ladungsnullpunkt am geringsten ist. Die Sedimenthöhe bei Vorliegen von Kartenhausstrukturen liegt dabei bis zu einem Faktor von vier höher als die des ursprünglichen Tons. Dies gilt auch für HDPy-Montmorillonite bis zu einer zugesetzten Menge an organischen Kationen von 140 % der KAK.

Geringe Sedimenthöhen sind auf die Ausbildung von Fläche-zu-Fläche-Kontakten zurückzuführen, die zur Ausbildung relativ dicht gelagerter Bänderstrukturen führt. Die Ausbildung von Fläche-zu-Fläche-Kontakten wird durch stark negative und positive Oberflächenladung forciert. Bezeichnenderweise ist die Sedimenthöhe der mit hohen Anteilen organischer Kationen belegten Montmorillonite vergleichbar mit der vom ursprünglichen Bentonit, obwohl durch die Einlagerung von organischen Kationen im Zwischenschichtraum und eine Adsorption an den äußeren Oberflächen eine Zunahme der Dicke der Teilchen erhalten wird. Dabei muss berücksichtigt werden, dass auch Bentonit quellfähig ist.

Fläche-zu-Fläche-Kontakte des Tons, verbunden mit geringen Sedimenthöhen, ist für BE-Montmorillonit bei einem Angebot organischer Kationen von ≤10 % und ≥80 % der KAK und für TPP-Montmorillonit von ≤40 % und ≥300 % der KAK vorhanden (ohne Abb.).

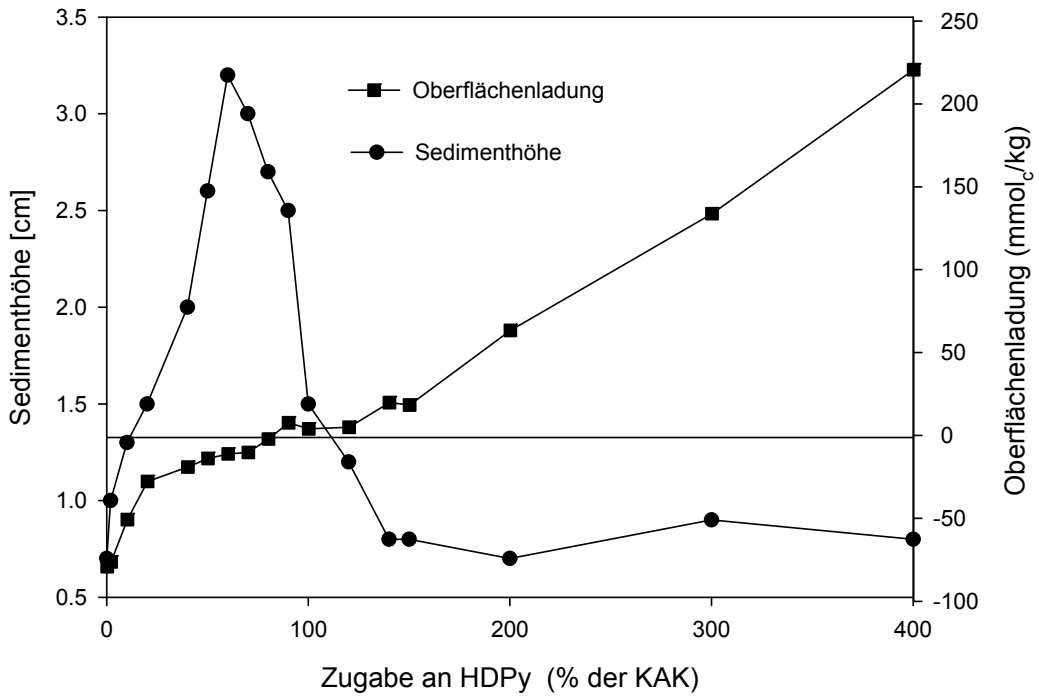
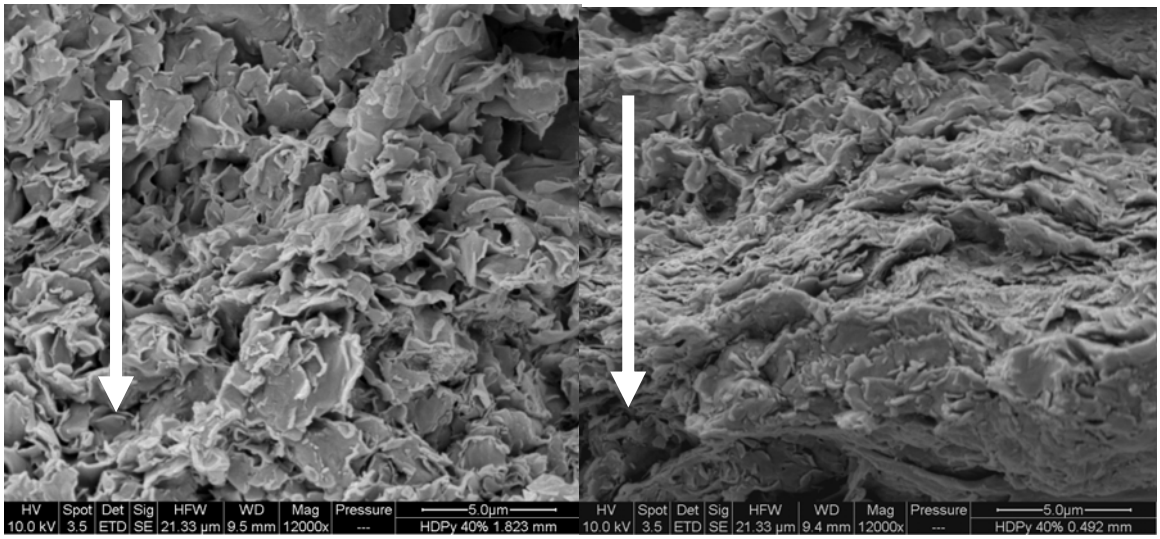


Abb. 3.6: Mikrostruktur von sedimentierten Organotonen am Beispiel von HDPy-Montmorilloniten: Vergleich der Sedimenthöhe mit der Oberflächenladung. Die zugesetzten Mengen des organischen Kations liegen zwischen 0 und 400 % der KAK.

Die Mikrostruktur der in den Diffusionsexperimenten eingesetzten Presslinge ist stark von ihrer Lagerungsdichte abhängig. Bei niedrigen Lagerungsdichten (0,7-0,9 g cm^{-3}) sind die Tonpartikel für alle Proben gleich in einer lockeren homogenen Struktur angeordnet. Abb. 3.7a zeigt dies am Beispiel von HDPy-37. Hier sind die Oberflächen der Tonplättchen durch ausgeprägte Porensysteme zugänglich und eine hohe Sorptionsreaktivität der Proben, z.B. für Anionen, kann angenommen werden.

Bei der auf eine höhere Dichte (1,5 g cm^{-3}) eingestellten Probe HDPy-37 ist eine bevorzugte Orientierung der Tonpartikel senkrecht zum angewendeten Druck und gleichzeitig zur Diffusionsrichtung feststellbar. Die vorhandenen Poren erscheinen deutlich kleiner (Abb. 3.7b). Obwohl die Probendicke durch die stärkere Verdichtung abnimmt, kann es durch diese bevorzugte Orientierung der Partikel zu einer Zunahme des Diffusionsweges und damit zu einer Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit kommen. Bei kleineren Poren können sich auch Oberflächeneigenschaften der Tonminerale, wie fehlende oder vorhandene, gebundene Wasserschichten stärker bemerkbar machen und die Geschwindigkeit des diffusiven Transportes beeinflussen.



a) b)

Abb. 3.7a und b: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen der in den Diffusionsexperimenten eingesetzten Tonpellets. Die Pfeile markieren die Diffusionsrichtung. Probe HDPy-37 bei einer Lagerungsdichte von 0,75 g cm^{-3} (a) und 1,5 g cm^{-3} (b).

3.6 Thermische Stabilität

Für den Einsatz von Organotonen als Adsorber in Barrieren für wärmeentwickelnde Abfälle ist die Prüfung der thermischen Stabilität grundlegend. Durch Wärmeeinwirkung kann es zum einen Ordnungsreaktionen der organischen Kationen geben, die die Adsorptionskapazität für Anionen herabsetzen, zum anderen können organische Kationen auch thermisch zersetzt werden.

Methode: Die Veränderung der Basisnetzebenenabstände im Temperaturbereich von 20 bis 500°C wurden *in situ* in einer Heizkammer (HTK P10, Paar), die an einem Röntgendiffraktometer (D 500, Siemens) mit Co-K□-Strahlung befestigt ist, untersucht. Hierfür wurden Suspensionen der vom ZSR hergestellten Organotone auf ein Platinheizband aufgebracht und bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Oberflächenladung wurde an vom ZSR hergestellten HDPy-, BE- und TPP-Montmorillonit nach verschiedenen Temperaturvorbehandlungen quantifiziert. Die Proben wurden in Schritten von 10°C bis zu einer Temperatur von 200°C jeweils für 16 h in einem Ofen aufbewahrt. Die Oberflächenladung wurde nach dem in Kap. 3.3

beschriebenen Verfahren durch Polyelektrolyttitration in der Zelle eines Oberflächenladungsdetektors bestimmt.

Ordnungsreaktionen der organischen Kationen durch Temperaturbehandlung und die thermische Stabilität der organischen Kationen wurden in einer an ein FTIR-Spektrometer (Tensor 27, Bruker) angeschlossenen Temperaturprobenkammer (Specac) im DRIFT-Modus untersucht. Die Temperatur wurde von Raumtemperatur ausgehend schrittweise um 5°C bis zu einer Endtemperatur von 800°C erhöht und für jeden Temperaturschritt ein Spektrum aufgezeichnet.

Ergebnisse: Im Vergleich zu den Organotonen beginnt die Abnahme des Basisnetzebenenabstandes von Bentonit bereits bei niedrigen Temperaturen und ist bis 50°C mit d_{001}-Werten bei 1 nm als abgeschlossen anzusehen (Abb. 3.8). Die Kontraktion ist dabei mit einem erheblichen Volumenverlust der Teilchen im zweistelligen Prozentbereich verbunden. Dagegen ist für TPP-Montmorillonit ein fester Basisnetzebenenabstand im Temperaturbereich bis 420°C festzustellen. Die relativ hohe thermische Stabilität von organischen Kationen, die Phosphonium anstelle von Ammonium als Träger der positiven Ladung und keine längeren C-Ketten aufweisen, ist dabei gut bekannt [Patel 2007].

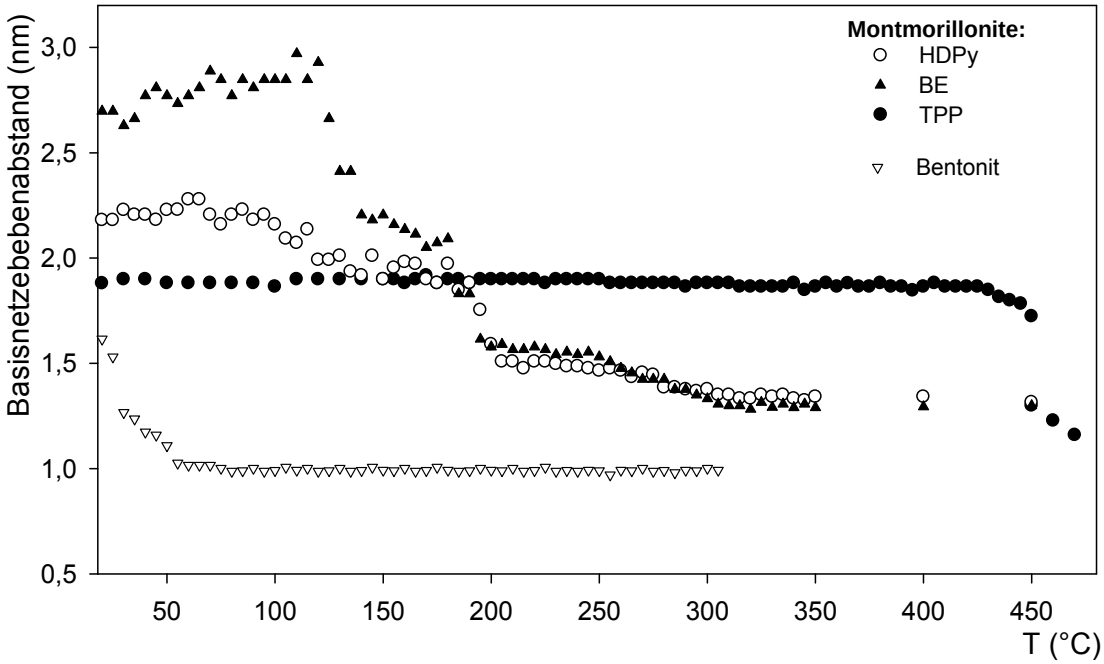


Abb. 3.8: Veränderung der Basisnetzebenenabstände von HDPy-, BE-, und TPP-Montmorillonit und Bentonit im Temperaturbereich von 20-480°C.

Für HDPy- und BE-Montmorillonit ist im Temperaturbereich bis ca. 100°C eine Zunahme des Basisnetzebenenabstandes um bis zu 0,2 nm festzustellen. Dies ist auf Ordnungsreaktionen der Alkylketten [Lee und Kim 2003] z.B. durch Umwandlung von Knicken in der Alkykette zugunsten linearer Strukturen zurückzuführen. Auch die Abgabe von Wasser kann die van der Waals`schen Wechselwirkungen zwischen den organischen Kationen stärken und eine Zunahme des Basisnetzebenenabstandes bewirken. Ab 100°C kommt es für HDPy- und BE-Montmorillonit zu einer Abnahme des Basisnetzebenenabstandes, die noch nicht auf die thermische Zersetzung des organischen Kations sondern z.B. auf die Bildung von Knicks in der Alkykette zurückzuführen ist, die diese um 0,127 nm oder ein mehrfaches davon verkürzen [Lagaly 1976]. Die beobachtete anfänglich geringe Reduktion des Basisnetzebenenabstandes wird allgemein der Bildung solcher Knicks zugeordnet, stärkere Reduktionen sind auf die Bildung sogenannter Gauche-Blöcke [Lagaly 1981] zurückzuführen. Von einer weitgehenden thermischen Zersetzung des organischen Kations ist nach diesem Experiment erst bei Temperaturen von 500°C auszugehen, wo sich der Basisnetzebenenabstand aller Proben 1,0 nm annähert.

Die Oberflächenladung der Organotone bleibt für TPP-Montmorillonit im betrachteten Temperaturbereich bis 200°C nahezu unverändert, während die stark positive Oberflächenladung von HDPy-Montmorillonit oberhalb 120°C und die von BE-Montmorillonit oberhalb von 100°C deutlich zurückgeht (Abb. 3.9). Offenbar werden organische Kationen mit Ammonium als Träger der positiven Ladung an den äußeren Oberflächen bei Temperaturen >100 bzw. 120°C soweit verändert, dass ihre Oberflächenladung gegen null tendiert. Vermutlich wird die Ladung von als Ionenpaare adsorbierten organischen Kationen an den äußeren Oberflächen durch Temperaturen wenig oberhalb 100°C effektiv abgeschirmt.

Aus der Lage der auf die organischen Kationen zurückzuführenden Banden in den IR-Spektren kann auf erhebliche Orientierungseffekte der organischen Kationen im Temperaturbereich bis 200°C und auch darüber geschlossen werden. Dies ist am Beispiel von HDPy-Montmorillonit in Abb. 3.6.3 dargestellt.

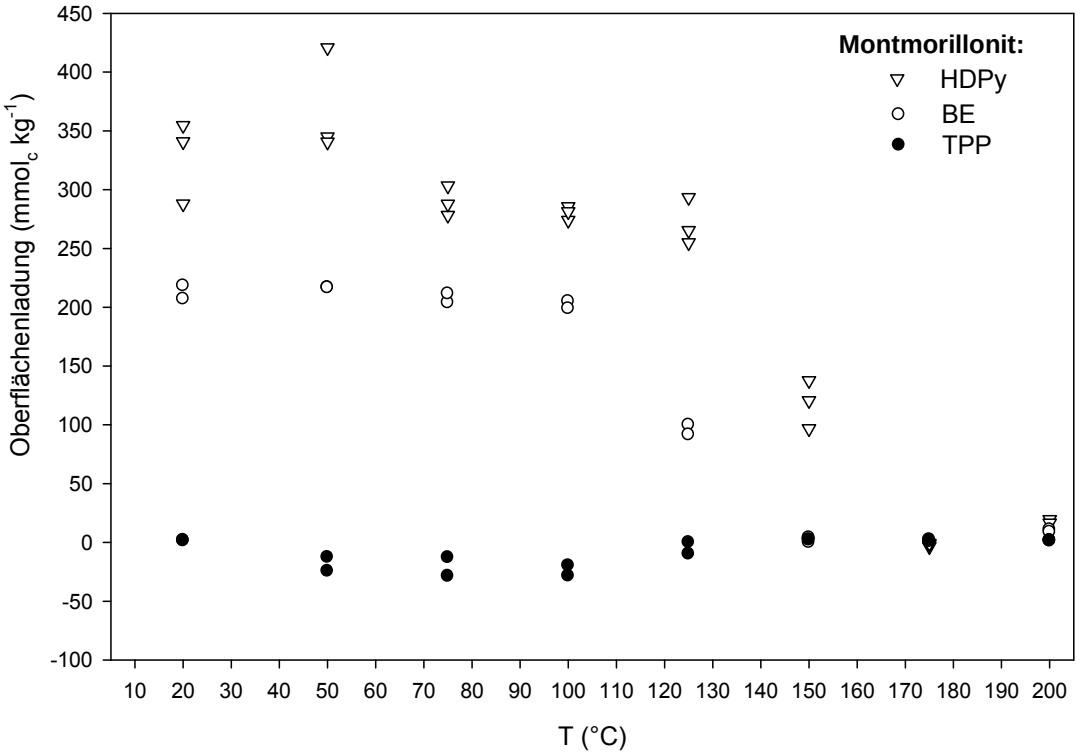


Abb. 3.9: Oberflächenladung von HDPy-, BE-, und TPP-Montmorillonit bei pH 5 nach Temperaturvorbehandlung bei 20-480°C. (n= 2-3)

Mit zunehmender Temperatur steigt die Wellenzahl für die $\nu_{as}CH_2$- und ν_sCH_2-Streckschwingung von niedrigeren zu höheren Wellenzahlen. Im Temperaturbereich von 50 bis 350°C verschiebt sich die Wellenzahl von 2918 nach 2923 cm^{-1} für $\nu_{as}CH_2$ und von 2851 nach 2858 cm^{-1} für ν_sCH_2. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen deutet eine stärkere Bindung der organischen Kationen an, wie sie durch Ordnungsreaktion oder auch Wasserabgabe erhalten wird.

Für HDPy-Montmorillonit verschwinden im Temperaturbereich zwischen 350 und 450°C die CH_2-Streckschwingungen im Spektrum. Dies ist auf die thermische Zersetzung von HDPy zurückzuführen ist. Für BE-Montmorillonit sind auch bei 550°C noch CH_2-Streckschwingungen erkennbar, die aber eine deutlich geringere Absorbanz als bei Raumtemperatur aufweisen. TPP-Montmorillonit zeigt bei Wellenzahlen von 3061 cm^{-1} eine Streckschwingung, die auf CH-Gruppen an den aromatischen Ringen zurückzuführen ist. Für diese Streckschwingung ist eine Abnahme der Wellenzahl von 3061 cm^{-1} bei 50°C zu 3056 bei 550 °C festzustellen. Auch für diesen Organoton nimmt die Absorbanz mit steigender Temperatur deutlich ab.

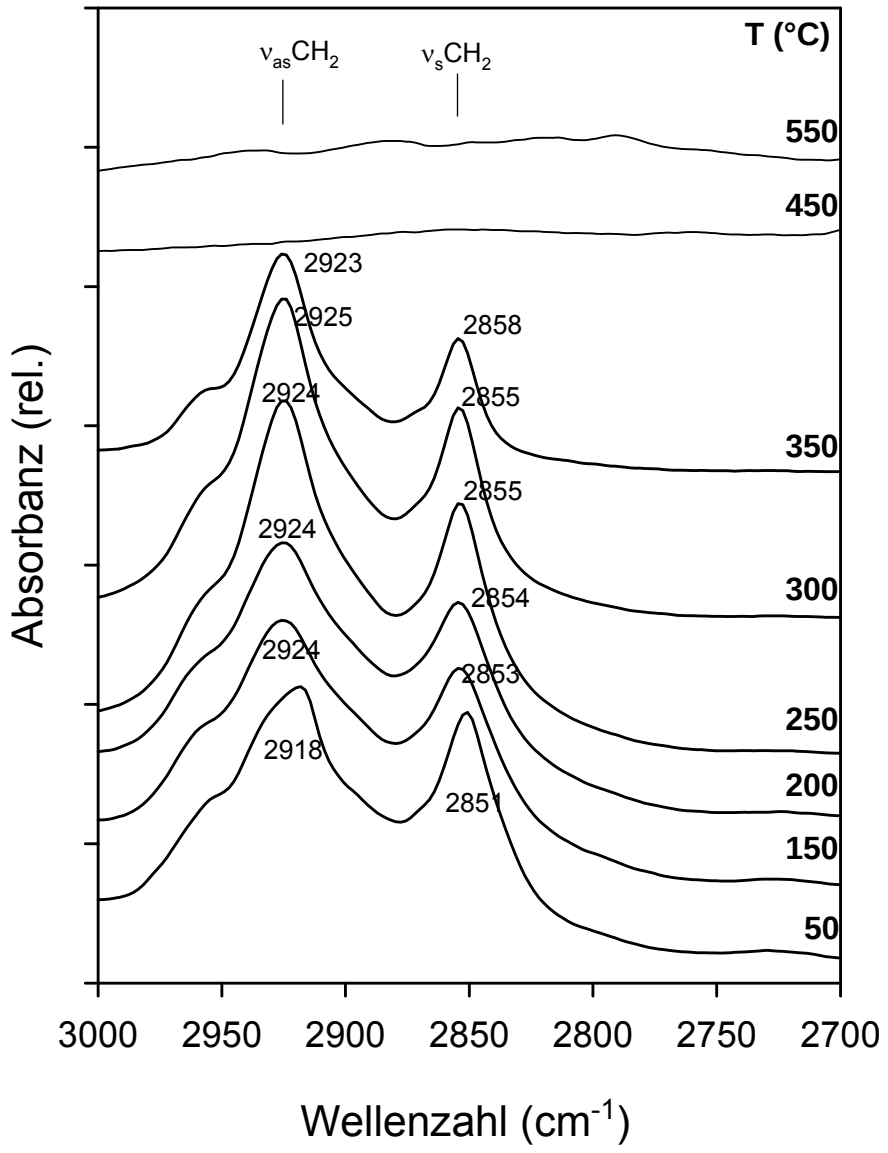


Abb. 3.10: IR-Spektren der Probe HDPy-200 im Temperaturbereich von 50-550°C. Darstellung der asymmetrischen $\nu_{as}CH_2$- und symmetrischen ν_sCH_2-Streckschwingung im Wellenzahlenbereich zwischen 3000 und 2700 cm^{-1}. Die Zahlenwerte in der Abbildung geben die Wellenzahl bei maximaler Absorbanz der $\nu_{as}CH_2$ und ν_sCH_2 Streckschwingung wieder. Dargestellt sind Spektren mit deutlichen Merkmalsunterschieden in der Absorbanz.

3.7 Literatur zu Kapitel 3

Atkin, R. Craig, V.S.J., Wanless, E.J., Biggs, S. (2003): Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, **1003**, 219-304.

Bachmann, J., Woche, S.K., Goebel, M.-O., Kirkham, M.B., Horton, R. (2003): Extended methodology for determining wetting properties of porous media. *Water Resources Research*, **39**, 1353.

Böckenhoff, K., Fischer, W.R. (2001): Determination of electrokinetic charge with a particle-charge detector, and its relationship to the total charge. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry,* **371**, 670-674.

He, H., Zhou, Q., Martens, W.N., Kloprogge, T.J., Yuan, P., Xi, Y., Zhu, J., Frost, R.L. (2006): Microstructure of $HDTMA^+$-modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics. *Clay and Clay Minerals*, **54**, 689-696.

Koh, S.-M., Dixon, J.B. (2001) Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Appl. Clay Sci.* **18**, 111-122.

Koh, S.M., Song, M.S., Takagi, T. (2005): Mineralogy, chemical characteristics and stabilities of cetylpyridinium-exchange smectite. *Clay Minerals,* **40**, 213-222.

Lagaly, G. (1976): Kink-block and gauche-block structures of bimolecular films. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., **15**, 575-586.

Lagaly, G. (1981): Inorganic layer compounds-Phenomena of interface reactions with organic compounds. *Naturwissenschaften*, **68**, 82-88.

Lagaly, G., Schulz, O., Ziemehl, R. (1997): Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 560 S.

Lee, S.Y., Kim, S.J (2003): Dehydration behaviour of hexadecyltrimethylammonium-exchanged smectite. *Clay Minerals*, **38**, 225-232.

Meleshyn, A., Bunnenberg, C. (2006): Interlayer expansion and mechanisms of anion sorption of Na-montmorillonite modified by cetypyridinium chloride: a Monte Carlo study. *Journal of Physical Chemistry B,* **110**, 2271-2277.

Meleshyn, A. (2009): Cetylpyridinium aggregates at the montmorillonite- and muscovite-water interface: a Monte Carlo study of surface charge effect. *Langmuir, in press*.

Patel, H.A., Somani, R.S., Bajaj, H.C., Jasra, R.V. (2007): Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhance thermal stability. *Appl. Clay Sci.* **35**, 194-200.

Patzko, A., Dekany, I. (1993): Ion exchange and molecular adsorption of a cationic surfactant on clay minerals. *Colloids and Sufaces A: Physiocochemical and Engineering Aspects,* **71**, 299-307.

Woche, S.K., Goebel, M.-O., Kirkham, M.B., Horton, R., van der Ploeg, R.R., Bachmann, J. (2005): Contact angle of soils as affected by depth, texture, and land management. *European Journal of Soil Science*, **56**, 239-251.

4 Einfluss erhöhter Temperaturen

Durch die Wärmeentwicklung der radioaktiven Abfälle in einem Endlager zum Zeitpunkt der Einlagerung und in der ersten Lagerungsphase sind Verfüllmaterial und Wirtsgestein hohen Temperaturen ausgesetzt.

Durch eine mehrere Jahrzehnte dauernde Zwischenlagerung und eine entsprechende Auslegung des Endlagers soll gewährleistet werden, dass die zulässige Maximaltemperatur für die unmittelbare Umgebung der Abfallgebinde, d.h. für das Wirtsgestein und das Versatzmaterial, nicht überschritten wird. Für im Nahfeld verwendetes tonhaltiges Versatzmaterial, zu dem auch Bentonite zählen, wird eine Höchsttemperatur von 100°C angesetzt, für Salzgrusversatz soll die Maximaltemperatur nicht über 200°C liegen [Müller-Hoeppe 2005, OECD/NEA 2005, SKB 2006].

Bentonit wird bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck unter Einbau von Kalium in die Zwischenschichten allmählich in Illit umgewandelt [Velde 1995]. Als Folge davon kommt es zu einer Verringerung der Quellfähigkeit und der Plastizität, und zu einer Erhöhung der Wasserleitfähigkeit, d.h. zu einer Verschlechterung der Eigenschaften, die für die Funktion des Bentonits als Barriere wesentlich sind [Müller-Vonmoos und Kahr 1985, Lloret und Villar 2007]. Wird jedoch eine Temperatur von 100° C im Barrierematerial nicht wesentlich überschritten, sind Mineralumbildungen in nennenswerter Höhe auch über endlagerrelevante Zeiträume hinweg nicht zu erwarten [Cuadros und Linares 1996, Karnland und Birgersson 2006, Wersin 2007]. Darüber hinaus konnten Villar et al. (2005) auch nach zweijähriger Behandlung mit Temperatur und Druck keine wesentliche Veränderung von Quellvermögen und Wasserleitfähigkeit des untersuchten Bentonits gegenüber unbehandeltem Material feststellen.

Bei Einsatz von organisch modifizierten Tonen als Barrierematerial muss neben der Stabilität des Tons auch die der organischen Komponenten berücksichtigt werden. Organotone, die unter Verwendung von quartären Ammoniumverbindungen hergestellt werden, zeigen bei Stabilitätsuntersuchungen je nach verwendetem Organokation im Bezug auf die Zersetzung eine Anfangstemperatur von 160 bis 255°C [z.B. Xie et al. 2001, Davis et al. 2004, He et al. 2005, Koh et al. 2005, Hedley et al. 2007, Stoeffler 2008]. Bei Einsatz anderer Organokationen, wie z.B. Phosphonium-Verbindungen, erhält man Organotone mit höherer thermischer Stabilität [Xie 2002, Patel 2007, Calderon 2008]. Zur Stabilität von modifizierten Tonen unterschiedlichs-

ter Art existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen, da diese eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Nanocompositen spielen. Da Tone von Natur aus hydrophil sind, besteht eine Unverträglichkeit mit den Polymer-Spezies, die die Grundlage der Nanopartikel bilden. Es ist also nötig, die Tonminerale zunächst organisch zu modifizieren. Anschließend werden mit ihrer Hilfe, oft bei hohen Temperaturen, die Nanocomposite synthetisiert [Ray und Okamoto 2003, Paul und Robeson 2008].

Üblicherweise wird die Untersuchung der thermischen Stabilität von Organotonen über thermogravimetrische und kalorimetrische Messungen (TG/DTA – Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse) durchgeführt. Dabei werden die Proben einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm unterworfen. Typischerweise wird das Material in einer Heizkammer unter Luft-, Stickstoff- oder Argonatmosphäre in Schritten von 10°C min^{-1} aufgeheizt. Auch 2°C min^{-1}, 5ºC min^{-1} oder 15°C min^{-1} sind gebräuchlich. Diese Prozedur wird durchgeführt, bis eine Temperatur von 800 bis 1100°C erreicht ist, so dass die Untersuchung im Bereich von wenigen Stunden liegt. Als Ergebnis erhält man Informationen zu Anfangs- und Endtemperaturen von Zersetzung der organischen Bestandteile und Dehydroxylierung der Silicatschichten.

Die Untersuchung der Stabilität gegenüber endlagerrelevanten Bedingungen impliziert jedoch die Behandlung der Organotone mit einer definierten Temperatur über einen längeren Zeitraum. In den folgenden Abschnitten werden die Überlegungen zu Randbedingungen, die Durchführung und die Ergebnisse solcher Versuche dargestellt.

4.1 Versuchsdurchführung

Für die Vorbehandlung mit unterschiedlichen Temperaturen wurden zunächst HDPy-, BE- und TPP-Bentonit verwendet (vergl. Kap. 2.3), später auch HDTMA-Bentonit.

Für die Temperaturvorbehandlung wurden Trockenschränke (Typ FD 115, Fa. Binder, Tuttlingen) mit einer Nenntemperatur von 300°C benutzt, die Abweichungen von ± 0,7°C (70°C) bis ± 1,8°C (150°C) zeigen.

Die Organotone wurden portionsweise in Rollrandgläschen (2,5 cm Durchmesser, ca. 35 mL Gesamtvolumen) gefüllt und jeweils so viele Gläschen in einen Trockenschrank gestellt, wie Probenahmetage vorgesehen waren. Nach den jeweils vorgegebenen Zeiträumen für die Temperatureinwirkung (z.B. 2, 4, 6, 10, 15 Tagen) wurde dann jeweils eine Portion des Tons aus dem Trockenschrank herausgenommen und

der Behälter nach dem Abkühlen des Materials mit einem Kunststoff-Schnappdeckel verschlossen und bis zum Batchversuch im Labor aufbewahrt.

Abweichend von diesem Vorgehen wurden in einigen Versuchsreihen zusätzlich Reagenzgläser (ca. 1,5 cm Durchmesser, 25 mL Füllvolumen / ca. 35 mL Gesamtvolumen) und Abdampfschalen als Behälter verwendet.

In einem separaten Versuchsdurchgang wurden die Organotone außerdem zu Pellets von 10 mm Durchmesser und einer Höhe von ca. 5 mm (durchschnittliche Dichte von 1,63 g cm^{-1}) gepresst und in Aluminiumfolie verpackt behandelt.

Im Anschluss an die Temperaturbehandlung wurde das Material in Batchversuchen hinsichtlich seiner Sorptionsfähigkeit für Iod getestet und verschiedenen mineralogischen Untersuchungen unterzogen.

4.2 Anionensorption der thermisch behandelten Organotone

4.2.1 Erste Versuchsreihe (Vorversuche)

Im vorangegangenen Projekt (02 E 9481) hatte sich in Tests zum Einfluss der Vorbehandlungstemperatur (in 20°-Schritten für Temperaturen von 20 bis 200°C) gezeigt, dass bei einer Einwirkungsdauer von drei Tagen ein signifikanter Einfluss der Vorbehandlung auf die Iodsorption erst ab 140 bis 160°C zu beobachten war. Da die Dauer der Behandlung ausgeweitet werden sollte, jedoch Unklarheit darüber bestand, welche Zeitabschnitte sinnvoll seien, wurde eine Testreihe zur Kinetik des Temperatureinflusses angelegt. Für eine Dauer von insgesamt 60 Tagen wurden HDPy-, BE- und TPP-Bentonit Temperaturen von 90 bzw. 140 °C ausgesetzt. Die beiden Temperaturen wurden als Referenztemperaturen gewählt, um den Bereich der im Endlager erwarteten Temperatur einzuschließen.

Nach Behandlungsintervallen von 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60 Tagen mit einer Temperatur von 90°C zeigte keiner der Organotone äußerlich eine Abweichung des Ausgangszustandes. Eine Veränderung der Iodsorption konnte bis zu Iodkonzentrationen von 10^{-3} mol L^{-1} ebenfalls nicht beobachtet werden (Abbildung 4.1).

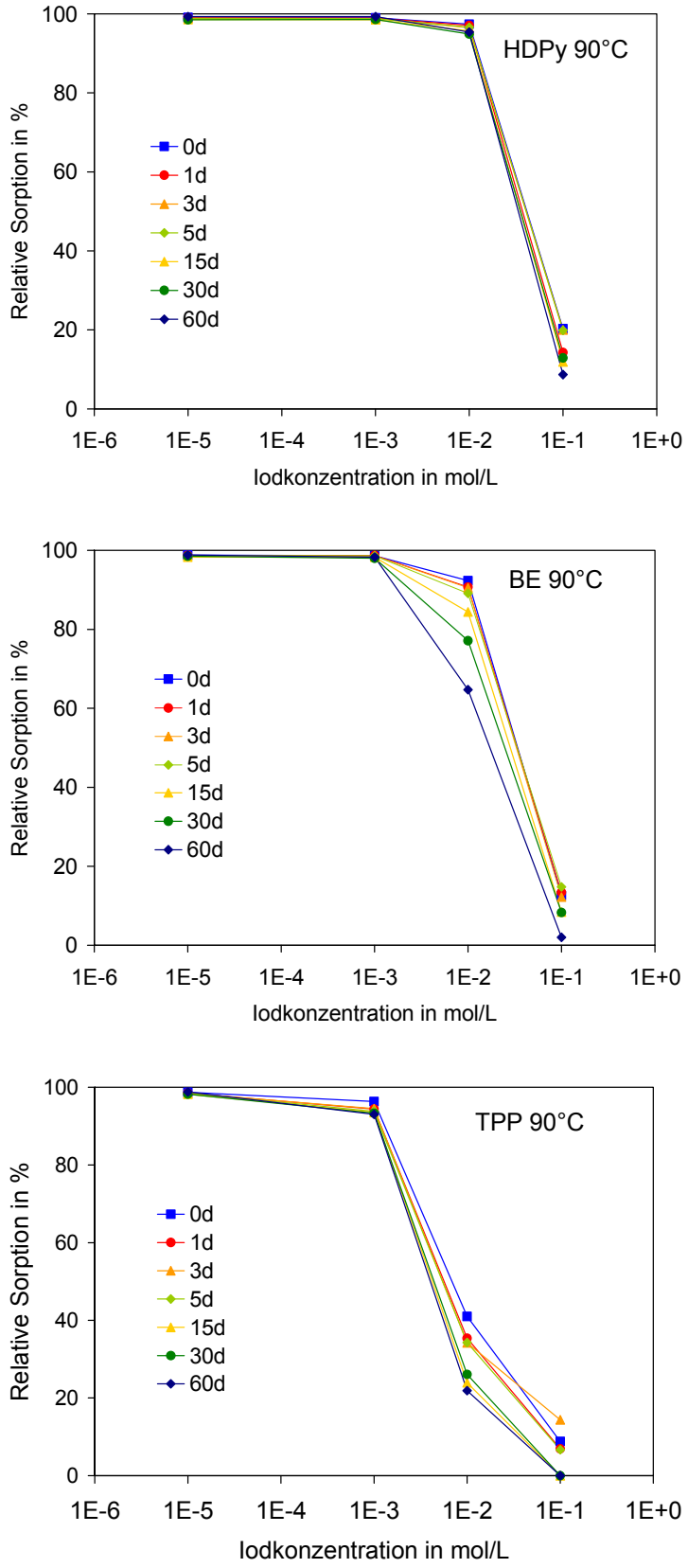


Abb. 4.1: Iodsorption von HDPy-, BE- und TPP-Bentoniten in Abhängigkeit von der verwendeten Iodkonzentration nach einer mehrtägigen (0 Tage bis 60 Tage) thermischen Behandlung bei Temperatur von 90°C.

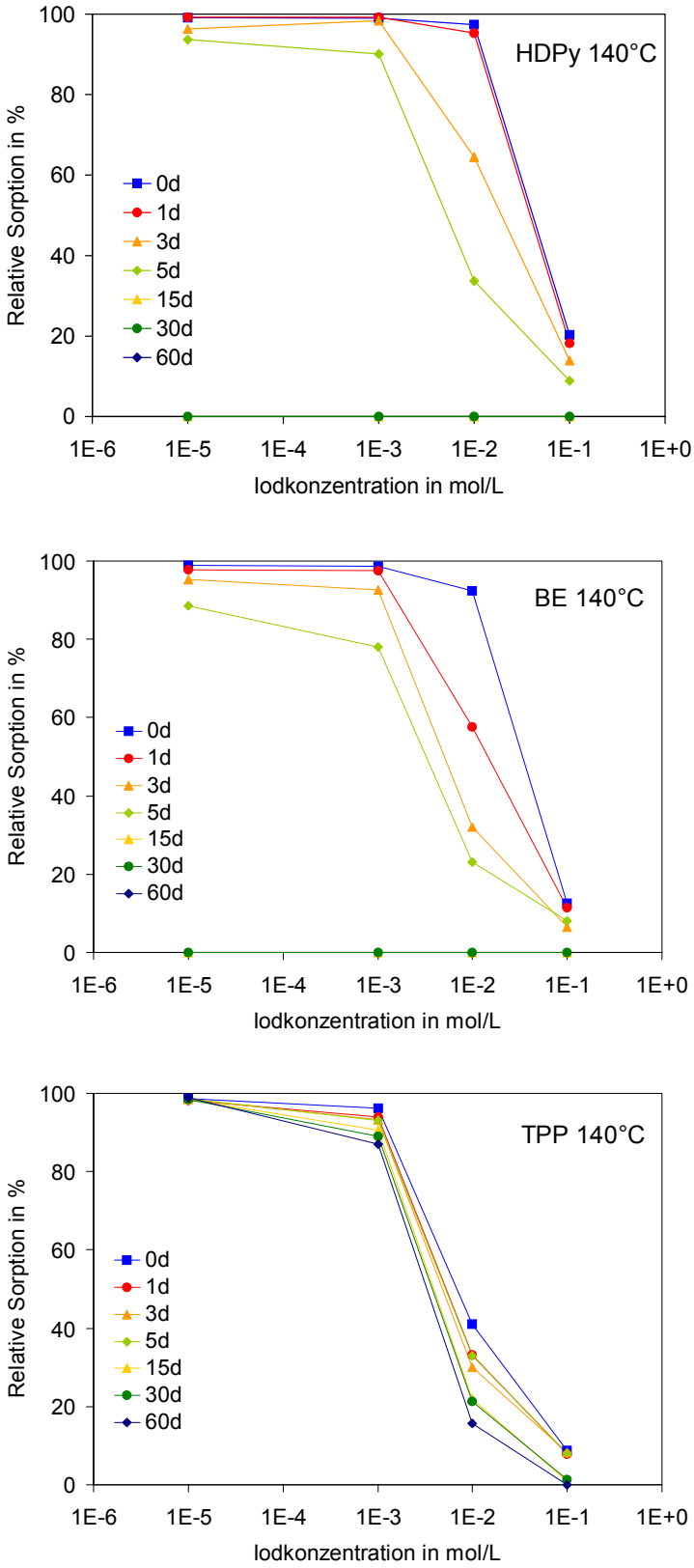


Abb. 4.2: Iodsorption von HDPy-, BE- und TPP-Bentoniten in Abhängigkeit von der verwendeten Iodkonzentration nach einer mehrtägigen (0 Tage bis 60 Tage) thermischen Behandlung bei Temperatur von 140°C.

Bei dem mit 140°C behandelten Material konnte man für zwei der drei Tone, nämlich HDPy- und BE-Bentonit, eine Verfärbung erkennen: HDPy-Bentonit wurde braun, BE-Bentonit leuchtend gelb. Der TPP-Ton blieb dagegen unverändert. Auch in Suspension traten Unterschiede gegenüber dem unbehandelten Material auf. HDPy- und BE-Ton wurden mit Dauer der Behandlung zunehmend hydrophob, während der TPP-Bentonit keine Änderung seiner Benetzungseigenschaften aufwies.

Der äußere Eindruck spiegelte sich auch in einer Veränderung der Anionensorptionsfähigkeit wider: die relative Iodsorption bei HDPy- und BE-Bentonit nahm bis zum 10. Tag auf 70% (HDPy) bzw. 45% (BE) ab. Nach 15 bzw. 30 Tagen Behandlung sorbierten die beiden Organotone praktisch kein Iod mehr (Abbildung 4.2). Für den TPP-Bentonit konnte dagegen auch bei einer Einwirkungsdauer von 60 Tagen für 140°C nur eine Reduzierung der Sorptionsfähigkeit um 50% festgestellt werden. Der Verlauf der Sorptionsabnahme bei HDPy- und BE-Ton bestätigte den Anfangsverdacht, dass nicht allein die Höhe der Temperatur, sondern auch deren Einwirkungsdauer eine Rolle spielen würde.

Aus Abbildung 4.1 ist ersichtlich, dass vor der Temperaturbehandlung (0 d) HDPy- und BE-Bentonite bei der Iodkonzentration von 10^{-2} mol L^{-1} nahezu 100% des gelösten Iods sorbierten. Eine Erhöhung der Iodkonzentration auf 10^{-1} mol L^{-1} führte zu einer Reduzierung der relativen Sorption dieser Organotone auf den Wert von etwa 10%. Die maximale Sorptionsfähigkeit (im folgenden Anionenaustauschkapazität, AAK, genannt) der HDPy- und BE-Bentonite betrug somit umgerechnet 25 g Iod pro kg Organoton. Des Weiteren zeigen die Abbildungen 4.1 und 4.2 erwartungsgemäß an, dass die Veränderungen der Sorptionsfähigkeit der untersuchten Organotone infolge der Temperatureinwirkung und somit die Empfindlichkeit der Untersuchungen bei nahezu ausgeschöpfter Anionenaustauschkapazität maximal sind. Daher wurde in weiteren Untersuchungen der thermischen Beständigkeit der Organotone ausschließlich die Iodkonzentration von 10^{-2} mol L^{-1} verwendet. Abbildung 4.3 fasst die Daten über die relative Sorption der untersuchten Organotone in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung aus den Abbildungen 4.1 und 4.2 für diese Iodkonzentration zusammen.

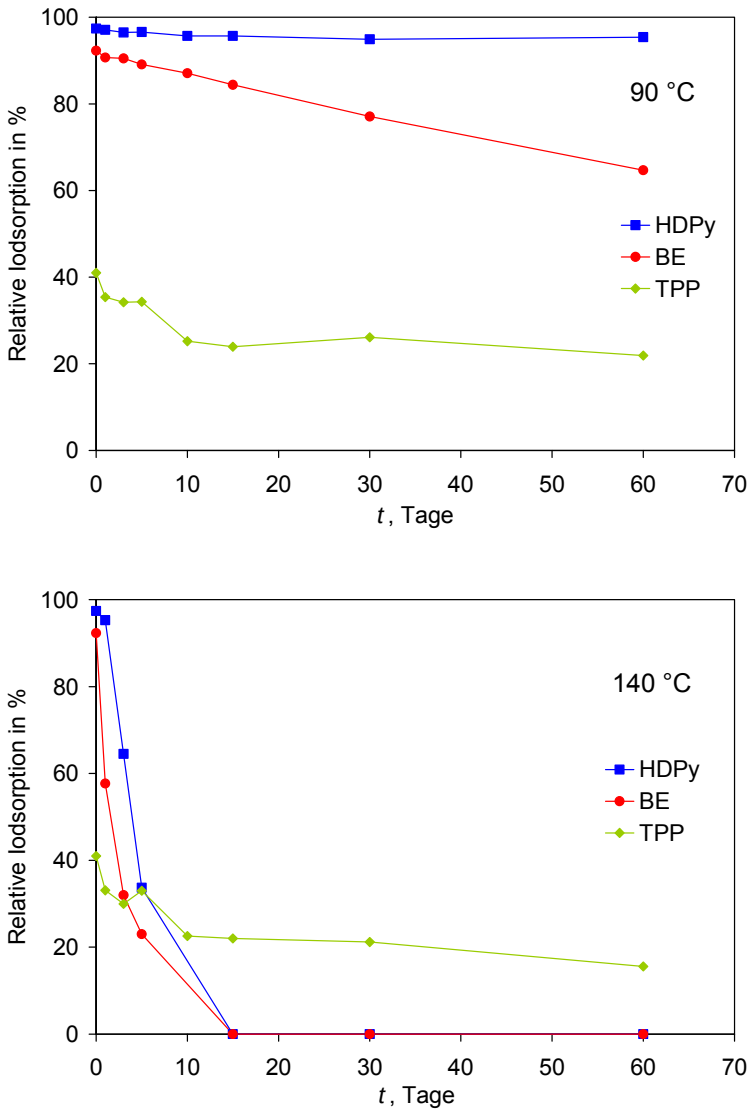


Abb. 4.3: Iodsorption von HDPy-, BE- und TPP-Bentoniten bei der verwendeten Iodkonzentration von 10^{-2} mol L^{-1} in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung bei Temperaturen von 90 bzw. 140°C.

In Abbildung 4.3 fällt insbesondere bei 90°C auf, dass die Behandlungsdauer die Sorptionsfähigkeit der Organotone auf unterschiedliche Weise beeinflusst. Während diese beim HDPy-Bentonit innerhalb von 60 Tagen kaum verändert wird, nimmt sie für BE-Bentonit kontinuierlich ab. Für TPP-Bentonit sind keine Veränderungen nach der anfänglichen Abnahme innerhalb von 10 Tagen festzustellen. Bei 140°C, wiederum, geht die Sorptionsfähigkeit der HDPy- und BE-Bentonite innerhalb von 15 Tagen verloren, während sie sich für TPP-Bentonit ähnlich wie bei 90°C verhält. Abbildung 4.3 verdeutlicht auch, dass eine Behandlungsdauer von 60 Tagen, die auch im Rahmen eines experimentellen Projekts mit einer Laufzeit von drei Jahren nicht zu vernachlässigen ist, keineswegs abschießende Erkenntnisse darüber ermöglicht, ob die

Sorptionsfähigkeit der Organotone bei der endlagerrelevanten Temperatur von 90°C vollständig verloren geht oder nicht. Die bisherige experimentelle Vorgehensweise erweist sich somit als ungeeignet, um belastbare Ergebnisse über die Temperaturbeständigkeit der Anionensorption der untersuchten Organotone innerhalb von experimentell erfassbaren Zeiträumen zu bekommen. Es wurde daher entschieden, die Arrhenius-Gleichung, die die quantitative Beziehung zwischen Geschwindigkeit einer Reaktion und Temperatur beschreibt, zur Ermittlung der für den Verlust der Sorptionsfähigkeit der Organotone charakteristischen Zeiten anzuwenden.

4.2.2 Ansatz zur Untersuchung der Temperaturbeständigkeit der Anionensorption

Diesem Ansatz liegt die Erkenntnis aus dem vorangegangenen Projekt (02 E 9481) sowie aus den Vorversuchen zugrunde, dass sich die Anionensorptionsfähigkeit der Organotone infolge der thermischen Behandlung verändert. Diese Veränderung kann im Rahmen dieses Ansatzes zwecks Untersuchung ihrer Kinetik in Form einer (noch) unbekannten Reaktion zusammengefasst werden. Die Geschwindigkeitskonstante $\boldsymbol{k}$ [s^{-1}] dieser Reaktion wird durch die Arrhenius-Gleichung

$$k = A \exp (-E_a / RT) \qquad (1a)$$

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \qquad (1b)$$

definiert, wobei $\boldsymbol{R}$ = 8,31 [J mol^{-1} K^{-1}] die universelle Gaskonstante ist. Den zwei charakteristischen Eigenschaften dieser Reaktion, nämlich ihrer Abhängigkeit sowohl von der Dauer als auch von der Temperatur der thermischen Behandlung, entsprechen in der rechten Seite des Arrhenius-Gleichung präexponentieller Faktor $\boldsymbol{A}$ [s^{-1}] und Aktivierungsenergie $\boldsymbol{E_a}$ [J mol^{-1}].

In den folgenden Versuchen wurde angestrebt, zwei unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu bestimmen. Die erste Konstante $k_{AAK\text{-}50\%}$ erfasst die Geschwindigkeit, mit der die Anionensorptionsfähigkeit um 50% reduziert wird. Die zweite Konstante $k_{AAK\text{-}Verlust}$ gibt Aufschluss über die Reaktionszeiten, die zum vollständigen Verlust der Anionensorptionsfähigkeit führen. Die Abhängigkeit dieser Konstanten von der reziproken Temperatur $\boldsymbol{1/T}$ wurde in der zweiten Reihe von Versuchen mit Organotonen bei unterschiedlichen Temperaturen $\boldsymbol{T}$ untersucht, so dass die anschließende Berechnung von Arrhenius-Parametern aus der Gleichung 1b erfolgen konnte. Diese thermischen Versuche wurden bei Temperaturen, die zum Verlust bzw. zur Reduzierung der Sorptionsfähigkeit um 50% im Projektzeitrahmen experimentell erfassbaren Zeiträumen führen, durchgeführt. Eine Extrapolation auf die

endlagerrelevanten Temperaturen von unter 100 °C erfolgte daraufhin anhand der aus diesen Versuchen berechneten Arrhenius-Parameter ***A*** und $\boldsymbol{E_a}$.

Eine genaue Bestimmung der Werte der Konstanten $k_{AAK\text{-}50\%}$ und $k_{AAK\text{-}Verlust}$ setzte allerdings eine Aufzeichnung des Reaktionsablaufs (der Abnahme der Anionensorptionsfähigkeit) in Zeitabständen, die ausreichend klein im Vergleich zur unbekannten Gesamtdauer der Reaktion sind, voraus. Während diese Tatsache in der Anfangsphase dieser zweiten Reihe der thermischen Versuche zu einem beträchtlichen Zeit- und Arbeitsaufwand führte, weil zunächst nur die „trial and error"-Methode anwendbar war, so ließ sich der letztere recht schnell optimieren dank der verbesserten Datenlage sowie der Anwendung der Arrhenius-Gleichung 1 zur Voraussage der Reaktionsdauer bei der zu untersuchenden Temperatur.

Die Bestimmung der Dauer der thermischen Behandlung, die zum vollständigen Verlust der Anionensorptionsfähigkeit führt, ist mit dem Fehler 1. Art eines Messversuchs behaftet, bei dem die Nullhypothese darüber, dass der Messwert gleich Null ist, fälschlicherweise verworfen wird und in Wirklichkeit keine Anionensorption vorliegt [Michel 1999]. Mit diesem Fehler ist die Erkennungsgrenze für das Vorliegen des durch die Messgröße quantifizierten Effekts verbunden, die nach [Michel 1999] als Produkt der Standardabweichung des Wertes der Messgröße (Anionensorption) und des einseitigen, oberen Quantils der Standardnormalverteilung berechnet werden kann. Der Wert der noch tolerierten Wahrscheinlichkeit des Fehlers 1. Art wird üblicherweise auf 0,025 bzw. 0,05 gesetzt, so dass sich entsprechend der Wert des Quantils von 1,645 bzw. 1,96 ergibt. Die relative Standardmessunsicherheit des gammaspektrometrisch bestimmten Wertes der Iodkonzentration in Sorptionsversuchen mit Organotonen wurde mit ~4 % berechnet [Jeschke 2007]. Weil die Aktivität der Lösung nach der thermischen Behandlung von der Aktivität der Lösung vor dem Versuch zur Berechnung der relativen Sorption abgezogen wird, beträgt die relative Standardmessunsicherheit der relativen Sorption entsprechend ~6%. Die Erkennungsgrenze für das Vorliegen der durch die relative Sorption quantifizierten Anionensorption der Organotone nach der thermischen Behandlung wird daraus mit ~9% bzw. ~11% berechnet. Folglich wurde der Wert von 10% für die relative Sorption bei der Bestimmung der Konstante $k_{AAK\text{-}Verlust}$ aus den Versuchsergebnissen routinemäßig verwendet.

4.2.3 Zweite Versuchsreihe

Das Ziel der ersten Versuche aus dieser Versuchsreihe lag darin, die Behandlungstemperaturen für HDPy-, BE- und TPP-Bentonite zu bestimmen, die zu einem möglichst schnellen und mit dem gewählten Versuchsverfahren zeitlich noch zuverlässig kontrollierbaren Verlust der Anionensorption führt. Es stellte sich heraus, dass die Anionensorption der HDPy- und BE-Bentonite schon bei 180°C nach einigen Stunden der thermischen Behandlung verloren geht (Abbildungen 4.4, 4.5), während der vergleichbare Effekt bei TPP-Bentonit erst bei Temperaturen deutlich über 200°C erreicht (Abbildung 4.6) wird. Damit wurde die beachtliche Temperaturbeständigkeit des TPP-Bentonits bestätigt. Bei der Beurteilung dieses Resultats für TPP-Bentonit muss allerdings seine im Vergleich zu HDPy- und BE-Bentoniten um den Faktor 3 bis 4 geringere Anionensorption vor der thermischen Behandlung kritisch berücksichtigt werden.

Bei höheren Temperaturen (170°C und 180°C für HDPy- und BE-Bentonit sowie 230°C, 260°C und 300°C für TPP-Bentonit; Abbildungen 4.4b, 4.5b, 4.6b) wurde die zeitliche Veränderung der Anionensorption durch Probeentnahme in Schritten von einigen Stunden ermittelt, um eine möglichst genaue Bestimmung der Behandlungszeit zu erreichen, die zum volltändigen Verlust der Anionensorption bzw. zu ihrer Reduzierung um 50% führt. Bei niedrigeren Temperaturen der thermischen Behandlung reichten dafür die Zeitschritte von einem Tag bis zu 20 Tage aus (Abbildungen 4.4-4.6). Die Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen, dass der vollständige Verlust der Anionensorption von HDPy- und BE-Bentoniten für jede einzelne Behandlungstemperatur T innerhalb von vergleichbaren Zeiträumen $t_{Verlust}$(T) stattfindet. Dabei verändert sich $t_{Verlust}$(T) von etwa 12 Stunden bei 180°C bis hin zu etwa 100-110 Tagen bei 110°C für die beiden Organotone. Es fällt jedoch auf, dass innerhalb des Zeitraums $t_{Verlust}$(T)/2 die Anionensorption von HDPy-Bentonit nur um 20 bis 30% der AAK abnimmt, während sie sich für BE-Bentonit um 70% bis 80% der AAK reduziert. TPP-Bentonit zeigt eine noch stärkere Abnahmekinetik innerhalb des Zeitraums $t_{Verlust}$(T) als BE-Bentonit (Abbildung 4.6).

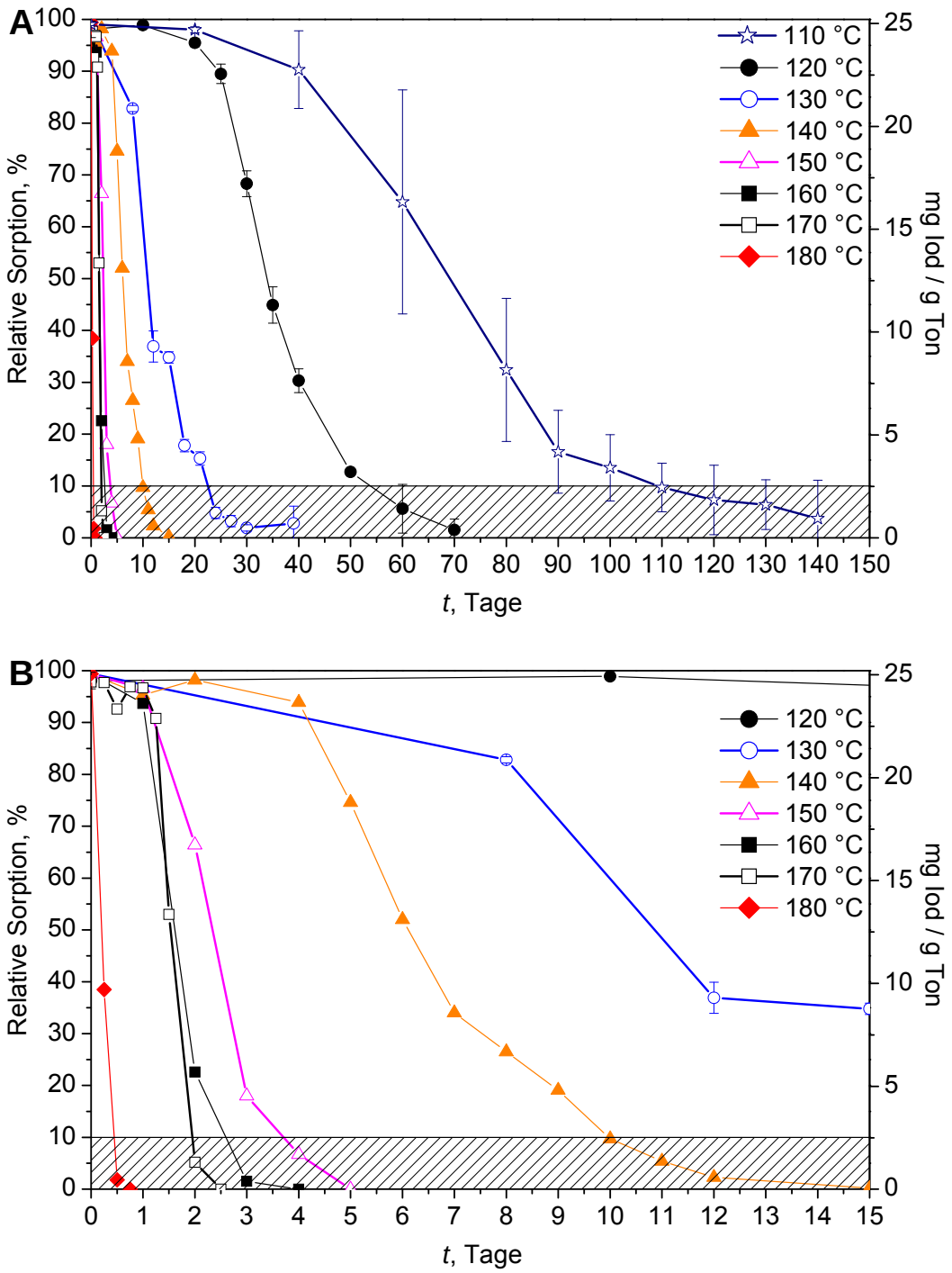


Abb. 4.4: Iodsorption von HDPy-Bentonit aus einer aquatischen KI Lösung (10^{-2} mol L^{-1}) in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung bei Temperaturen von 110°C bis 180°C (A). (B) stellt einen Auszug aus (A) für die ersten 15 Tage der thermischen Behandlung dar. Die Messunsicherheiten der Werte innerhalb einer einzelnen Sorptionsreihe sind geringer als die Größe der Symbole. Die Fehlerbalken für Sorptionsreihen bei 110°C, 120°C und 130°C geben die Standardabweichungen des Messwertes aus mehreren Sorptionsreihen aus Wiederholungsversuchen an. Die Erkennungsgrenze ist durch die schraffierte Fläche gekennzeichnet.

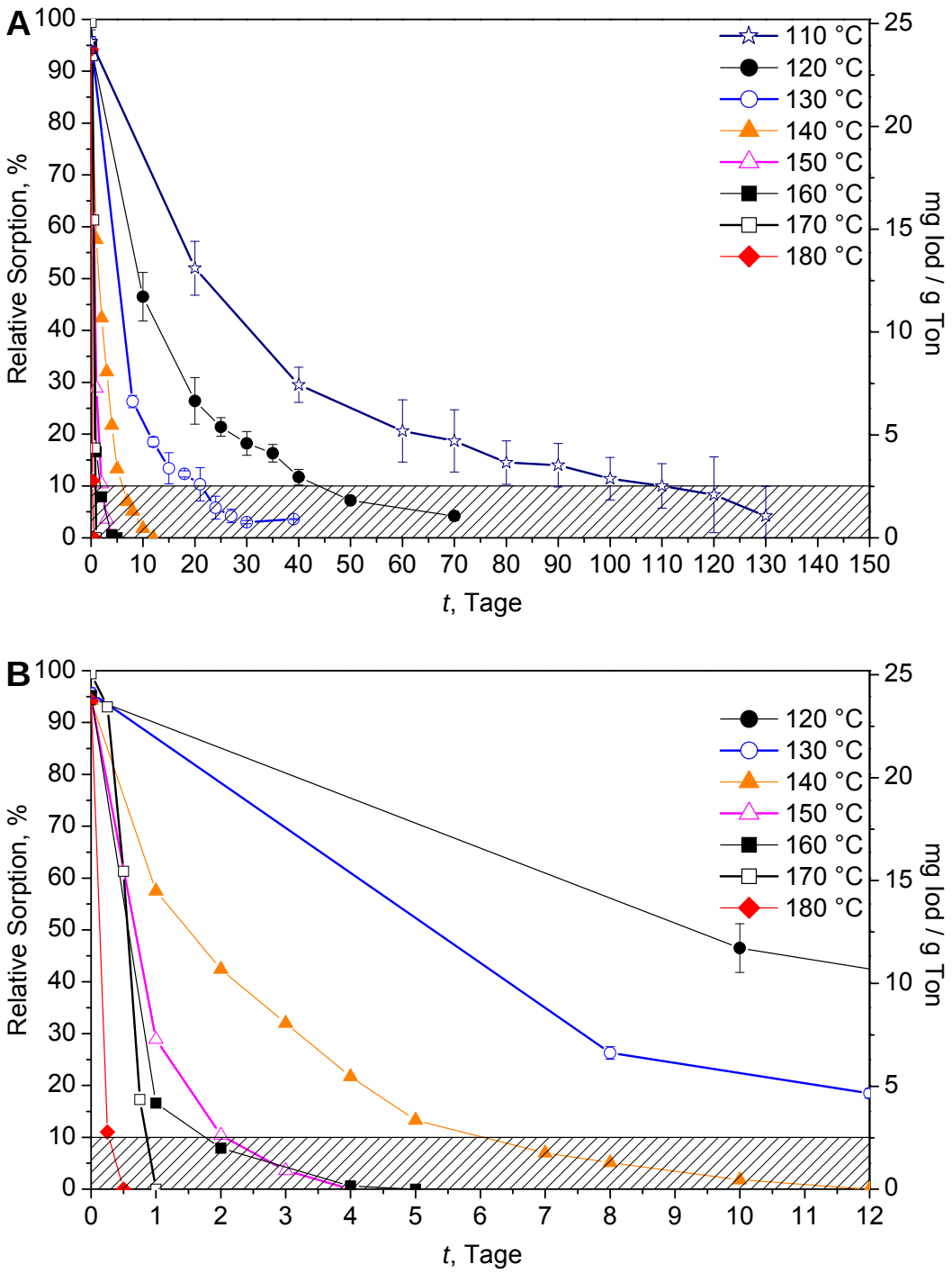


Abb. 4.5: Iodsorption von BE-Bentonit aus einer aquatischen KI Lösung (10^{-2} mol L^{-1}) in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung bei Temperaturen von 110°C bis 180°C (A). (B) stellt einen Auszug aus (A) für die ersten 12 Tage der thermischen Behandlung dar. Die Messunsicherheiten der Werte innerhalb einer einzelnen Sorptionsreihe sind geringer als die Größe der Symbole. Die Fehlerbalken für Sorptionsreihen bei 110°C, 120°C und 130°C geben die Standardabweichungen des Messwertes aus mehreren Sorptionsreihen aus Wiederholungsversuchen an. Die Erkennungsgrenze ist durch die schraffierte Fläche gekennzeichnet.

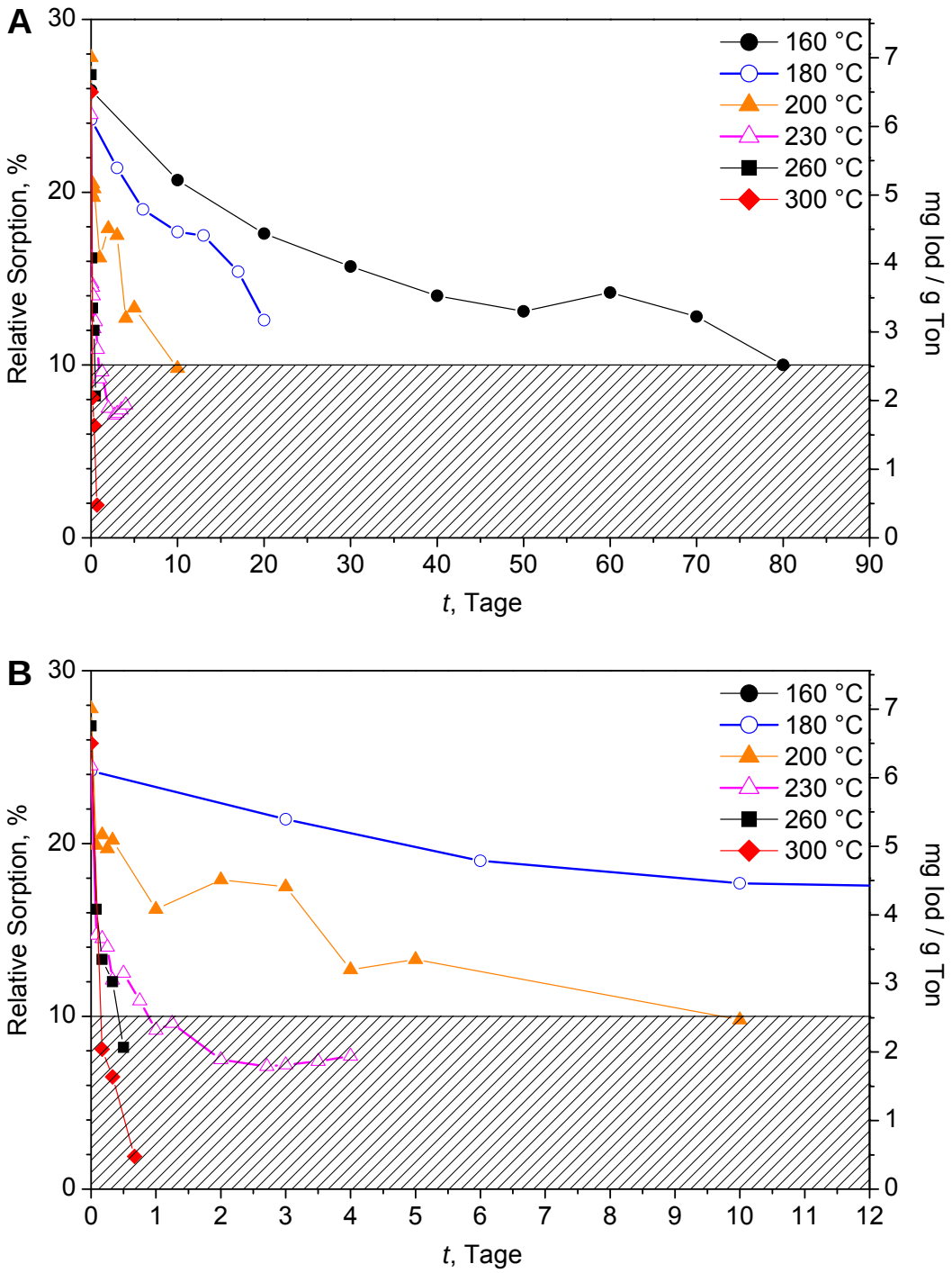


Abb. 4.6: Iodsorption von TPP-Bentonit aus einer aquatischen KI Lösung (10^{-2} mol L^{-1}) in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung bei Temperaturen von 160°C bis 300°C (A). (B) stellt einen Auszug aus (A) für die ersten 12 Tage der thermischen Behandlung dar. Die Messunsicherheiten der Werte innerhalb einer einzelnen Sorptionsreihe sind geringer als die Größe der Symbole. Die Erkennungsgrenze ist durch die schraffierte Fläche gekennzeichnet.

Der gewählte iterative Ansatz ermöglichte die Untersuchung der Temperaturbeständigkeit der HDPy- und BE-Bentonite bis hin zu einer Temperatur von 110°C und des TPP-Bentonits bis hin zu einer Temperatur von 160 °C innerhalb der vorgegebenen Projektlaufzeit. Bei den niedrigeren Temperaturen (110°C, 120°C und 130°C) wurden HDPy- und BE-Bentonite zusätzlich auf einen eventuell möglichen Effekt der Probenlagerung untersucht. Es ist zu erwarten, dass eine Korrosion der Abfallbehälter in einem Endlager, und damit die Freisetzung der Radionuklide, erst zu einem Zeitpunkt stattfinden wird, zu dem die Temperatur des Abfalls infolge des radioaktiven Zerfalls kurzlebiger Radionuklide deutlich abgesunken ist. Eine Wechselwirkung der Radionuklide mit der die Abfallbehälter umgebenden geotechnischen Barriere würde demnach nicht bei hohen Temperaturen stattfinden. Außerdem wurde schon während der Vorbereitungsphase zum vorangegangenen Projekt (02 E 9481) festgestellt, dass sowohl die organische Modifizierung des Bentonits als auch die Anionensorption der resultierenden Organotone eine Kinetik zeigen. Die Untersuchungen der Abhängigkeit der Temperaturbeständigkeit der Organotone von der Dauer der Probenlagerung sollten sowohl das Szenario der im Bezug auf die thermische Behandlung zeitversetzten Anionensorption als auch mögliche Strukturtransformationen der Organotone innerhalb eines im Projektrahmen erfassbaren Zeitraums experimentell angehen.

Dementsprechend wurden die thermisch behandelten HDPy- und BE-Bentonite in einigen Wiederholungsreihen bezüglich der Abhängigkeit der Anionensorption von dem Lagerungszeitraum, der zwischen der Beendigung der thermischen Behandlung einer Organotonprobe und dem Ansetzen des Sorptionsversuches mit dieser Probe liegt, untersucht. Die Werte für 110°C, 120°C und 130°C in Abbildungen 4.4 und 4.5 stellen ein Mittelwert aus jeweils 7, 2 und 2 Wiederholungsreihen dar, in denen die Zeit der Lagerung entweder zwischen einem Tag und maximal 125 Tagen (110°C), 622 Tagen (120°C) bzw. 669 Tagen (130°C) für alle Proben variiert oder für jede Probe individuell eingestellt ist. Die individuelle Einstellung erfolgte dadurch, dass alle Proben aus einer Sorptionsreihe gleichzeitig der thermischen Behandlung ausgesetzt und im Laufe des Versuchs nach und nach dieser Behandlung entzogen wurden. Ein Sorptionsversuch mit allen Proben einer Sorptionsreihe startete, nachdem die thermische Behandlung der letzten Probe abgeschlossen wurde. Die Abbildungen 4.4a und 4.5a zeigen, dass die Reproduzierbarkeit der Sorptionsergebnisse sehr gut ist und die Reduzierung der Anionensorption nicht von der Lagerungszeit im Bereich zwischen einem Tag bis etwa zwei Jahre abhängt. Es kann des Weiteren

aus diesen Versuchen geschlussfolgert werden, dass es ab einer Lagerungszeit von einem Tag nach der thermischen Behandlung zu keiner Beeinträchtigung der Anionensorption kommt. Eine Veränderung innerhalb einer kürzeren Lagerungszeit (einige Minuten bis einige Stunden) kann prinzipiell zwar nicht ausgeschlossen werden, beeinflusst jedoch nicht die weiteren Schlussfolgerungen sowie Vorschläge zu möglichen Szenarien des Einsatzes von Organotonen in einem Endlager für radioaktive Abfälle.

Bei der Analyse der Veränderungen in der Struktur und Oberflächenladung der HDPy- und BE-Bentonite (Kapitel 4.3), die in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Dauer der thermischen Behandlung auftreten, wurde die Notwendigkeit der Einbeziehung in die Untersuchungen eines organischen Kations, das mehr strukturelle Gemeinsamkeiten mit $HDPy^+$-Ion hat, realisiert. Aus diesem Grunde wurde das $HDTMA^+$-Ion, das sich von $HDPy^+$-Ion nur durch die Kopfgruppe (Trimethylammonium statt Pyridinium) unterscheidet, in einer fortgeschrittenen Phase des Projektes in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit HDTMA-Bentonit sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

Diese Abbildung zeigt, dass trotz der sehr ähnlichen chemischen Struktur der $HDTMA^+$- und $HDPy^+$-Ionen, die Unterschiede in der Temperaturbeständigkeit der jeweiligen Organotone doch recht groß sind, insbesondere bei den Behandlungstemperaturen von unter 140°C. Während die Anionensorption von HDPy-Bentonit bei 120°C bzw. 110°C nach etwa 20 Tagen bzw. 110 Tagen verloren geht (Abbildung 4.4), beträgt sie im Fall von HDTMA-Bentonit für die entsprechenden Behandlungsdauern etwa 90% der AAK (120°C) bzw. 50% der AAK (110°C). Auch nach 300 Tagen der Behandlung bei 110 °C entspricht die Anionensorption von HDTMA-Bentonit etwa 40% seiner AAK vor der thermischen Behandlung. Wegen dieser hohen Temperaturbeständigkeit von HDTMA-Bentonit konnte der Zeitpunkt des vollständigen Verlustes seiner Anionensorptionfähigkeit bei 120°C und 110°C nur durch Extrapolation des Trends in Sorptionsdaten ermittelt werden. Der Zeitpunkt der Reduzierung seiner Sorptionsfähigkeit bei diesen Temperaturen wurde jedoch mit hoher Genauigkeit ermittelt und zusammen mit den Ergebnissen für die anderen untersuchten Organotone für die Bestimmung der Arrhenius-Parameter und anschließende Modellierung verwendet.

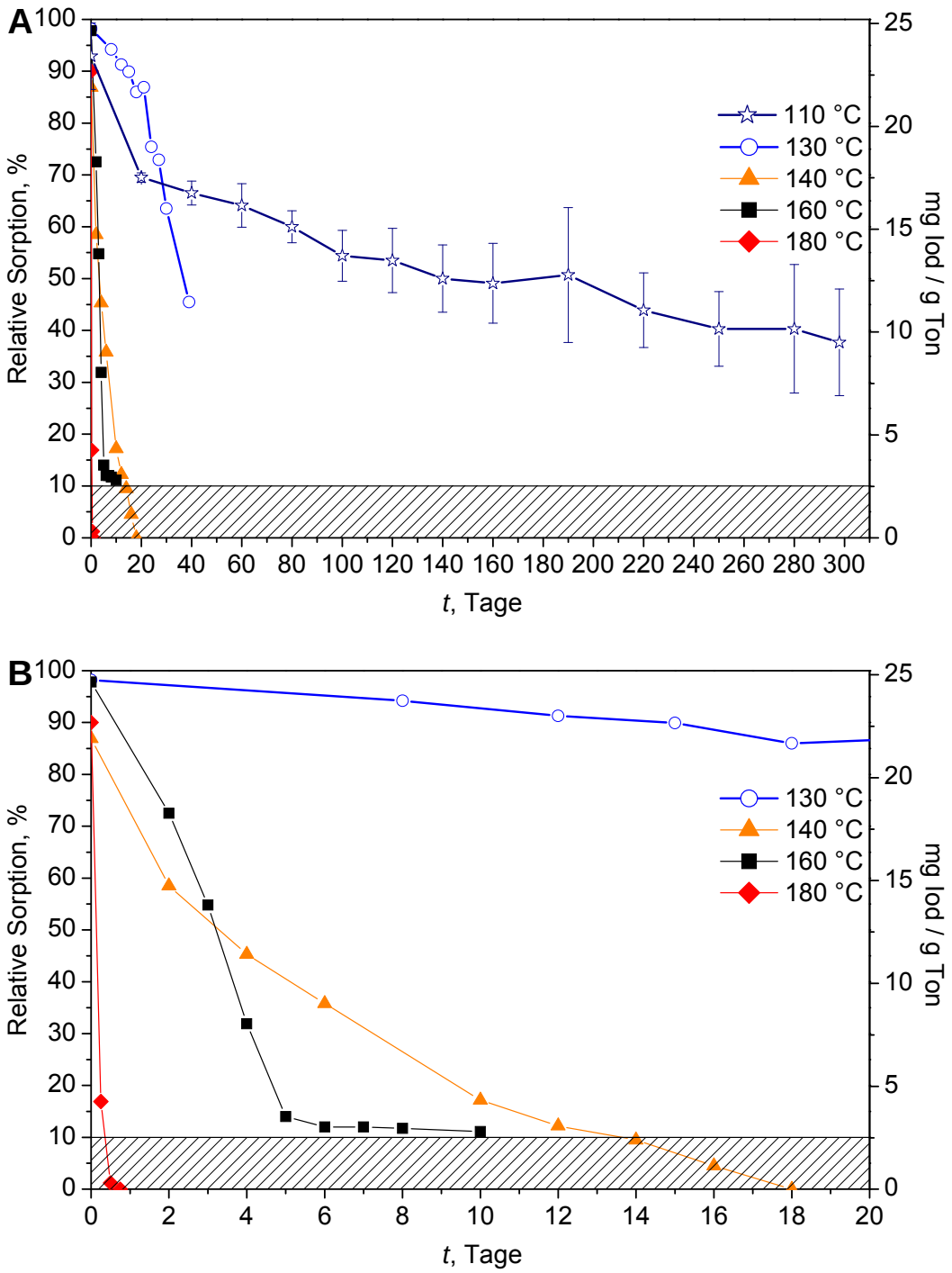


Abb. 4.7: Iodsorption von HDTMA-Bentonit aus einer aquatischen KI Lösung (10^{-2} mol L^{-1}) in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung bei Temperaturen von 110°C bis 180°C (A). (B) stellt einen Auszug aus (A) für die ersten 20 Tage der thermischen Behandlung dar. Die Messunsicherheiten der Werte innerhalb einer einzelnen Sorptionsreihe sind geringer als die Größe der Symbole. Die Fehlerbalken für Sorptionsreihen bei 110°C geben die Standardabweichungen des Messwertes aus mehreren Sorptionsreihen aus Wiederholungsversuchen an. Erkennungsgrenze ist durch schraffierte Fläche gekennzeichnet.

4.2.4 Extrapolation auf endlagerrelevante Zeiträume

Die Abhängigkeiten der aus den Ergebnissen in Abbildungen 4.4-4.7 ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{AAK\text{-}50\%}$ und $k_{AAK\text{-}Verlust}$ von der Temperatur der thermischen Behandlung sind in Abbildung 4.8 dargestellt (TPP-Bentonit ist nicht in der Abbildung 4.8b berücksichtigt, weil seine maximale Anionensorption geringer ist als 50% von AAK der anderen untersuchten Organotone). Diese Abbildungen zeigen zunächst, dass die Auftragung von natürlichen Logarithmen dieser Konstanten gegen die reziproke Temperatur für jeden der untersuchten Organotone in einer sehr guten Näherung eine Gerade liefert. In der Tat sind die Abweichungen des Korrelationskoeffizienten R von dem Wert +1, der über einen vollständig positiven linearen Zusammenhang zwischen der reziproken Temperatur und den Konstanten $k_{AAK\text{-}50\%}$ und $k_{AAK\text{-}Verlust}$ aussagt, als vernachlässigbar zu bewerten. Dieses Resultat rechtfertigt die Anwendung von Arrhenius-Gleichung 1b zur Bestimmung von Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der (noch) unbekannten Reaktion, die zur Reduzierung bzw. zum vollständigen Verlust der Anionensorptionsfähigkeit von Organotonen führt.

Die Daten in Abbildung 4.8a geben Aufschluss über die „100%ige“ Temperaturbeständigkeit, die der Konstante $k_{AAK\text{-}Verlust}$ entspricht, die Daten in Abbildung 4.8b beschreiben die „50%ige“ Temperaturbeständigkeit, die der Konstante $k_{AAK\text{-}50\%}$ entspricht. Folgende Faustregel soll den visuellen Vergleich von experimentellen Daten (Symbole) sowie Modellierungsergebnissen (Geraden) für verschiedene Organotone in Abbildung 4.8 erleichtern: Bei einer bestimmten Temperatur entsprechen die Symbole bzw. Geradenabschnitte, die einen niedrigeren $k_{AAK\text{-}Verlust}$– bzw. $k_{AAK\text{-}50\%}$–Wert haben (niedriger liegen), einer höheren Temperaturbeständigkeit der Organotone. Es ist dementsprechend in der Abbildung 4.8a leicht zu erkennen, dass z. B. die Temperaturbeständigkeit des HDPy-Bentonits bei 180°C höher ist als die des BE- bzw. HDTMA-Bentonits bei derselben Temperatur und die des TPP-Bentonits bei 300°C. Gleichermaßen ist die Temperaturbeständigkeit des TPP-Bentonits bei 180°C höher als die der drei anderen untersuchten Organotone bei 140°C.

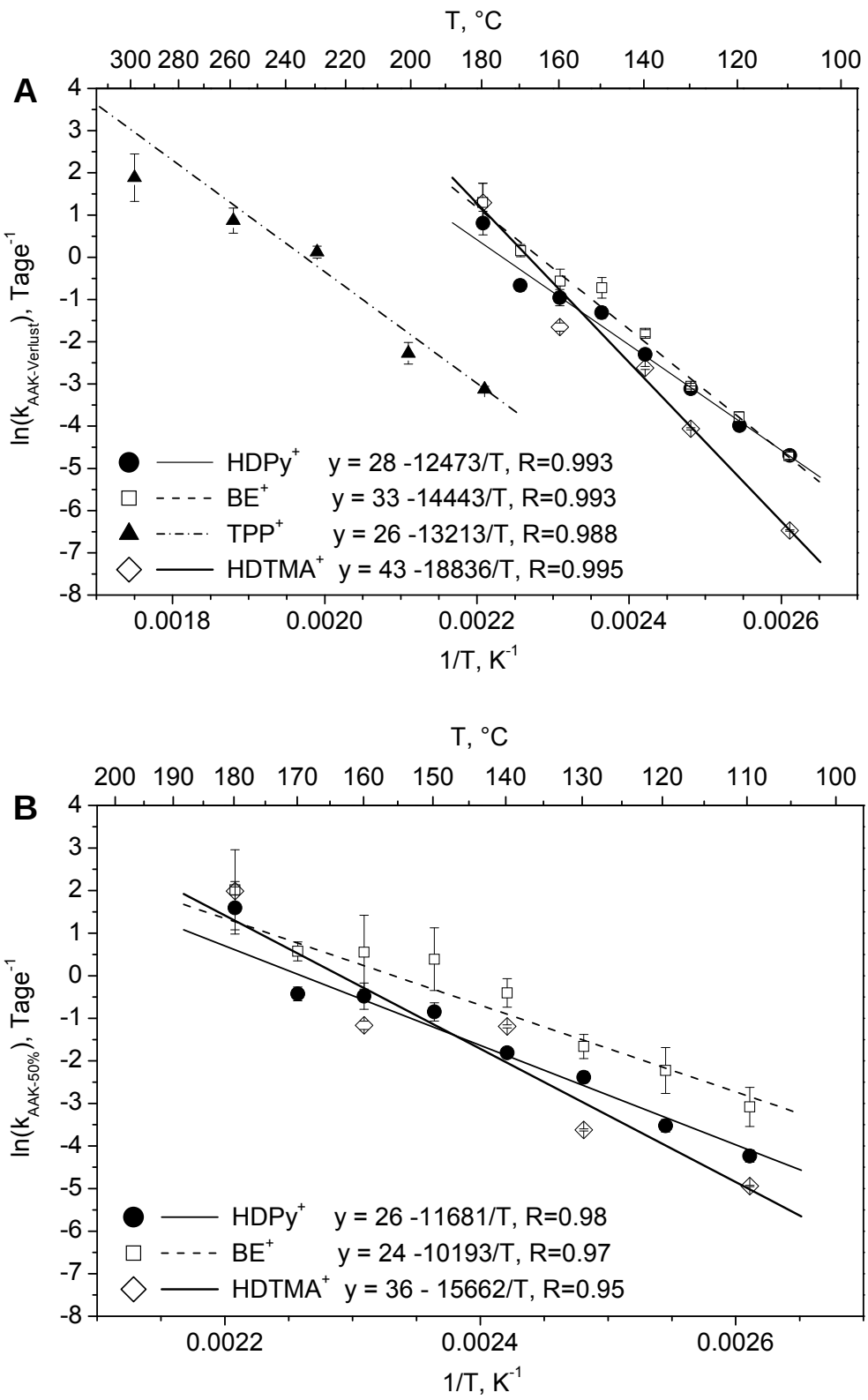


Abb. 4.8: Natürlicher Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{AAK\text{-}Verlust}$ (A) und $k_{AAK\text{-}50\%}$ (B) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur 1/T der thermischen Behandlung. Die Geraden stellen die Ergebnisse des linearen Fits der experimentell ermittelten Werte der Konstanten dar. Die entsprechenden Gleichungen sowie die Korrelationskoeffizienten sind in der Legende angegeben.

In Bezug auf eine mögliche Anwendung von Organotonen in einem Endlager gibt die zeitliche Abhängigkeit der 100%igen Temperaturbeständigkeit von der Behandlungstemperatur Auskunft über den maximalen Zeitraum, in dem die endlagerrelevante Schutzfunktion der Organotone, wenn auch deutlich (um eine bis zwei Größenordnungen) reduziert, immer noch erhalten bleibt. Im Gegensatz dazu kann die zeitliche Abhängigkeit der 50%ige Temperaturbeständigkeit benutzt werden, um den Zeitraum zu ermitteln, in dem diese Schutzfunktion nur um den Faktor 2 reduziert wird und somit noch im wesentlichen Umfang noch vorhanden sein wird.

In Abbildung 4.8a fällt auf, dass die untersuchten Organotone durch unterschiedliche Neigungen der angepassten Geraden gekennzeichnet sind. Dies hat zur Folge, dass HDPy-Bentonit, der bei 180°C die höchste Temperaturbeständigkeit von den drei Organotonen mit der maximalen AAK (HDPy-, BE- und HDTMA-Bentonite) hat, schon bei den Temperaturen unter etwa 160°C eine niedrigere Temperaturbeständigkeit als HDTMA-Bentonit hat. Darüber hinaus verringert sich der positive Unterschied in der Temperaturbeständigkeiten zwischen HDPy-Bentonit und BE-Bentonit mit sinkender Temperatur kontinuierlich bis hin zum Nullwert bei etwa 110°C, so dass eine höhere Temperaturbeständigkeit des BE-Bentonits im Vergleich zu HDPy-Bentonit unter dieser Temperatur vom Modell vorausgesagt wird. Gleichermaßen gibt der Unterschied in den Neigungen der angepassten Geraden für TPP- und HDTMA-Bentonite zu erkennen, dass für HDTMA-Bentonit ab einer bestimmten Temperatur (etwa 60°C, siehe Diskussion unten) eine höhere Temperaturbeständigkeit als für TPP-Bentonit vorausgesagt wird.

Der Vergleich der Daten in Abbildung 4.8b zeigt jedoch, dass sich die schon oben erwähnte (siehe Diskussion zu Abbildung 4.4) große Beständigkeit des HDPy-Bentonits gegen die Reduzierung seiner Anionensorptionsfähigkeit in der Anfangsphase der thermischen Behandlung in den Werten der 50%igen Temperatubeständigkeit widerspiegelt. Durch diese Eigenschaft bleibt die 50%ige Temperatubeständigkeit des HDPy-Bentonits im untersuchten Temperaturbereich deutlich höher als die des BE-Bentonits. Ferner sagt das Arrhenius-Modell voraus, dass dieser Unterschied zwischen beiden Organotonen auch bei den niedrigeren Temperaturen erhalten bleibt bzw. noch größer sein wird. Dennoch ist auch in diesem Fall die 50%ige Temperatubeständigkeit für HDTMA-Bentonit höher als für HDPy-Bentonit bei den Temperaturen unter etwa 130°C.

Der Einsatz der an die experimentellen Daten angepassten Arrhenius-Parameter und der Gleichung 1b ermöglicht eine Berechnung der Dauer der thermischen Behandlung, die zu einem vollständigen bzw. einem 50%igen Verlust der Anionensorptionsfähigkeit der Organotone führt, auch für Temperaturen, die außerhalb des untersuchten Temperaturbereichs (110°C bis 180°C für HDPy-, BE- und HDTMA-Bentonite, 160°C bis 300°C für TPP-Bentonit) liegen. Ergebnisse dieser Extrapolation sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 für die Temperaturen von 30°C bis 130°C aufgeführt. Die Temperatur von 40°C soll dabei als die minimale endlagerrelevante Temperatur, die durch die Erdwärme auf einer Tiefe von etwa einem Kilometer in einer geologischen Formation vorliegt [Nagra 2002], berücksichtigt werden.

Die tatsächliche Temperatur im Nahfeld eines Endlagers hängt von dem Abfalltyp und der Abfallmenge, die in einem Abfallbehälter innerhalb der geotechnischen Barriere gelagert wird, sowie von dem Abstand von dem Behälter und der Zeit ab. Für aktuell in der Literatur diskutierten Mengen (pro Abfallbehälter) an wärmeentwickelndem radioaktiven Abfall wird ab einem Abstand von 1 m von dem Abfallbehälter je nach Abfalltyp eine Temperatur im Bereich von 50°C bis 70°C (verglaste wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle) bzw. von 70 bis 90°C (abgebrannte Brennelemente) im Zeitraum zwischen etwa 10 und 1000 Jahren nach Endlagerverschluss berechnet [Nagra 2002]. Bei einem Abstand von 0,5 m beträgt die Höchsttemperatur etwa 110°C [Nagra 2002]. Eine Anwendung von Organotonen in einer unmittelbaren Nähe von dem Abfallbehälter anstelle von dem dort einzusetzenden naturbelassenen Bentonit erscheint allerdings als nicht zwingend erforderlich. Deswegen dienen die Angaben für Temperaturen über 110°C in den Tabellen 4.1 und 4.2 nur dem Vergleich der berechneten Werte mit den tatsächlich gemessenen Werten.

Tab 4.1: Die mittels Arrhenius-Modell berechnete Dauer der thermischen Behandlung, die in Laborluft bei Luftdruck von 0,1 MPa und Temperatur T zum Verlust der Anionensorptionsfähigkeit der Organotone führt. Die tatsächlich beobachteten Werte sind, soweit vorhanden, in Klammern angegeben. Werte über 200 Tage bzw. 20 Jahre wurden abgerundet. Im Nahfeld eines Endlagers für wärmeentwickelnde Abfälle ab einem Abstand von 1 m von dem Abfallbehälter zu erwartender Temperaturbereich von 50°C bis 90°C [Nagra 2002] ist fett markiert.

T, °C	HDPy	BE	TPP	HDTMA	Zeiteinheit
130	*22* (23)	*18* (21)	*~820*	*56* (58)	Tage
120	*48* (54)	*44* (44)	*~1900*	*183*	Tage
110	*111* (109)	*116* (110)	*~4500*	~650	Tage
100	*0,7*	*0,9*	*~30*	*6,6*	Jahre
90	***1,8***	***2,5***	***~80***	***~25***	**Jahre**
80	*5*	*8*	*~230*	*~120*	Jahre
70	*14*	*~25*	*~700*	*~550*	Jahre
60	*40*	*~90*	*~2200*	*~2800*	Jahre
50	***~130***	***~350***	***~7500***	***~16500***	**Jahre**
40	*~450*	*~1500*	*~30000*	*~110000*	Jahre
30	*~1600*	*~6500*	*~110000*	*~800000*	Jahre

Tab. 4.2: Die mittels Arrhenius-Modell berechnete Dauer der thermischen Behandlung, die in Laborluft bei Luftdruck von 0,1 MPa und Temperatur T zu einer Reduzierung der Anionensorptionsfähigkeit der Organotone um 50% führt. Weitere Details wie in der Tabelle 4.1.

T, °C	HDPy	BE	HDTMA	Zeiteinheit
130	*13* (11)	*5* (5)	*20*	Tage
120	*28* (34)	*9* (9)	*54*	Tage
110	*60* (69)	*17* (22)	*151* (140)	Tage
100	*137*	*35*	*~450*	Tage
90	***0,9***	***0,2***	***3,9***	**Jahre**
80	*2,2*	*0,5*	*13*	Jahre
70	*6*	*1*	*~50*	Jahre
60	*16*	*3*	*~190*	Jahre
50	***~50***	***7***	***~850***	**Jahre**
40	*~150*	*18*	*~3900*	Jahre
30	*~500*	*~50*	*~20000*	Jahre

Ein solcher Vergleich für die Temperaturen über 100°C zeigt eine sehr gute Übereinstimmung für 100%ige Temperatubeständigkeit und eine gute bis sehr gute Übereinstimmung für 50%ige Temperatubeständigkeit der berechneten Werte und der tatsächlich gemessenen Werte an. Dabei soll in Bezug auf die vorhandene Streuung der experimentellen Werte um die angepassten Geraden berücksichtigt werden, dass ausschließlich der Wert des Korrelationskoeffizienten R (siehe Diskussion oben sowie Abbildungen 4.8) eine zuverlässige Auskunft über die Güte der Anpassung geben kann. Andererseits soll die eventuelle Streuung der tatsächlich zu messenden Werte bei dem Betrachten der extrapolierten (zu erwartenden) Werte ebenfalls beachtet werden. Diese Streuung beträgt maximal etwa 10% für 100%ige Temperaturbeständigkeit (Tabelle 4.1) und etwa 20% für 50%ige Temperatubeständigkeit (Tabelle 4.2) für die Temperaturen über 100°C. Für niedrigere Temperaturen kann von einer vergleichbaren Streuung der extrapolierten Werte ausgegangen werden.

Die extrapolierten Werte sagen zunächst voraus, dass eine experimentelle Ermittlung der Temperaturbeständigkeit der untersuchten Organotone in thermischen Versuchen bei 100°C zwischen etwa 265 Tagen (0,7 Jahre, HDPy-Bentonit) und etwa 30 Jahren (TPP-Bentonit) in Anspruch nehmen würde (Tabelle 4.1). Für die endlagerrelevante Temperatur von 90°C erhöht sich der experimentelle Zeitbedarf auf minimal etwa 1,8 Jahre für HDPy-Bentonit bzw. maximal etwa 80 Jahre für TPP-Bentonit. Mit sinkender Temperatur wird der Unterschied in den Zeiträumen, in denen die Anionensoprtionsfähigkeit der Organotone noch vorliegt, immer größer und beträgt für HDPy- und BE-Bentoniten einerseits, sowie TPP- und HDTMA-Bentoniten andererseits, etwa 2000 Jahre bei einer Temperatur von 60°C. Bei dieser Temperatur wird auch eine höhere 100%ige Temperaturbeständigkeit von HDTMA-Bentonit im Vergleich zum TPP-Bentonit vorausgesagt (Tabelle 4.1). Für eine Temperatur von 50°C wird die Anionesorptionsfähigkeit für HDTMA-Bentonit etwa 9000 Jahre länger erhalten bleiben als für TPP-Bentonit. Für eine Temperatur von 40°C, die in einem Endlager für nicht bzw. nur geringfügig wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle zu erwarten ist, wird die Anionesorptionsfähigkeit für HDTMA-Bentonit innerhalb von etwa 110.000 Jahren noch vorhanden sein und somit deutlich länger als für TPP-Bentonit (etwa 30.000 Jahre).

Es kann prinzipiell nicht ausgeschlossen werden, dass eine möglichst effektive Schutzfunktion einer möglichst dünnen geotechnischen Barriere aus dem organisch modifizierten Bentonit in einem Endlagerdesign vorgegeben sein wird. In diesem Fall

soll eine möglichst hohe Anionensorption des Organotons bis hin zum Zeitpunkt der Radionuklidfreisetzung erhalten bleiben. Die experimentellen und berechneten Ergebnisse für die Zeiträume, in denen die 50%ige Temperaturbeständigkeit noch erhalten bleibt, in der Tabelle 4.2 entsprechen somit diesem zweiten Einsatzszenario. Die extrapolierten Werte geben zu erkennen, dass sich die Zeiträume, in denen die angestrebte Schutzfunktion gewährleistet wird, für dieses Einsatzszenario und den temperaturbeständigsten HDTMA-Bentonit um den Faktor 7 bis 25 im Vergleich zum ersten Szenario (Tabelle 4.1) reduzieren. Für den Temperaturbereich von 90°C bis 50°C ist zu erwarten, dass sich die Anionensorptionsfähigkeit von HDTMA-Bentonit auf 50% der AAK innerhalb von nur jeweils etwa 4 Jahren bis etwa 850 Jahren reduziert. Diese Zeiten erscheinen in Anbetracht der von einem Endlager erwarteten Gewährleistung seiner Schutzfunktion innerhalb von einigen hundert Tausend bis einer Million Jahre als vernachlässigbar. Beim Einsatz von HDPy- bzw. BE-Bentonit nach dem zweiten Szenario ist mit noch viel geringeren Gewährleistungszeiten von maximal bis 50 bzw. 7 Jahren bei der Temperatur von 50°C. Für die Temperatur von 40°C, die in einem Endlager für nicht bzw. nur geringfügig wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle zu erwarten ist, wird die Anionesorptionsfähigkeit von HDTMA-Bentonit auf 50% der AAK innerhalb von etwa 3900 Jahren reduziert.

Es kann an dieser Stelle zusammenfassend geschlussfolgert werden, dass HDTMA-Bentonit aufgrund seiner Anionenaustauschkapazität und Temperaturbeständigkeit für einen Einsatz als geotechnische Barriere in einem Endlager vor den anderen untersuchten Organotonen bevorzugt werden soll. Die Temperatur im Nahfeld eines Endlagers für wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle wird auf den maximalen Wert von ca. 90°C nach etwa 20-30 Jahren steigen und daraufhin wieder auf den minimalen Wert von ca. 50°C nach etwa 5000 Jahren sinken wird [Hökmark, 2005]. Dabei wird die Temperatur von 70°C bzw. 60°C nach 1000 Jahren bzw. 2000 Jahren erreicht [Hökmark, 2005]. Es kann zunächst der Tabelle 4.1 entnommen werden, dass HDTMA-Bentonit dieser zeitlichen Entwicklung sehr gut folgt, so dass auch bei einer ausschließlichen Betrachtung der Temperaturentwicklung im Endlagernahfeld von der Erhaltung der Anionensorption dieses Organotons nach 5000 Jahren auszugehen ist.

Des Weiteren soll berücksichtigt werden, dass sich die anderen für die Erhaltung der Anionensorption relevanten Bedingungen in einem Endlager grundsätzlich von den Versuchsbedingungen im Labor unterscheiden. Der vielleicht entscheidende Unter-

schied besteht darin, dass die extrapolierten Werte in den Tabellen 4.1 und 4.2 für eine sauerstoffreiche Atmosphäre eines Labors gelten. In einem Endlager wird der Sauerstoff jedoch innerhalb von einigen Jahren bis einigen Jahrzehnten vollständig verbraucht [Nagra 2002]. Die IR-Untersuchungen mit HDPy-Bentonit zeigten (siehe Kapitel 4.5), dass der Sauerstoff bei der infolge der thermischen Behandlung stattfindenden strukturellen Umwandlung von Organoton eine wichtige Rolle spielen kann. Die anschließenden Untersuchungen bestätigten diese Annahme und ermöglichten eine Quantifizierung des Sauerstoffeffektes wie im nächsten Abschnitt beschrieben.

4.3 Anionensorption der unter N_2-Atmosphäre thermisch behandelten Organotone

Sauerstoff liegt in der Luft als molekularer Sauerstoff O_2 bzw. als CO_2 vor. Zur Klärung des Einflusses von sauerstoffhaltigen Luftbestandteilen während der Einwirkung von hohen Temperaturen wurden zunächst Versuche in N_2-Atmosphäre bzw. CO_2-Atmosphäre (O_2-arme Atmosphäre; < 200 ppm O_2) durchgeführt. Dazu wurde einer der Trockenschränke in eine Glovebox gestellt und die Organotone für drei Tage bei 160°C in Rollrandgläschen (Abbildung 4.9) darin aufbewahrt. Zum direkten Vergleich wurden Proben bei derselben Temperatur und Dauer in normaler Laborluft erhitzt. Als Referenz dienten Proben, die keiner thermischen Behandlung unterzogen wurden.

Während die TPP-Proben optisch keine Veränderung zeigten, wurde bei HDPy (oben rosa / unten braun) und BE (oben hellgrau / unten gelb) eine Farbveränderung entlang des Probenquerschnitts beobachtet (Abbildung 4.9). Bei den unter CO_2 erhitzten Proben wurde daher eine Unterteilung in 'oben' und 'unten' vorgenommen. In den anschließend durchgeführten Sorptionsversuchen zeigten die in Laborluft erhitzten HDPy- und BE-Tone, wie bei dieser Temperatur erwartet (vergl. mit Abbildungen 4.4 und 4.5), eine nahezu vollständige Reduzierung der relativen Sorption von 99% bzw. 95% bei den unbehandelten Proben auf 1% bzw. 3% (Abbildung 4.10). TPP-Bentonit wies bei dieser Temperatur erwartungsgemäß (vergl. mit Abbildung 4.6) keine signifikante Reduzierung der Anionensorption auf. Für diesen Organoton wurde daher ein zusätzlicher thermischer Versuch bei 300°C durchgeführt, in dem sich seine Anionensorption an der Luft auf 13% reduzierte.

Abb. 4.9: Farbveränderung von HDPy- und BE-Bentoniten nach dreitägiger Behandlung mit 160°C in CO_2-Atmosphäre.

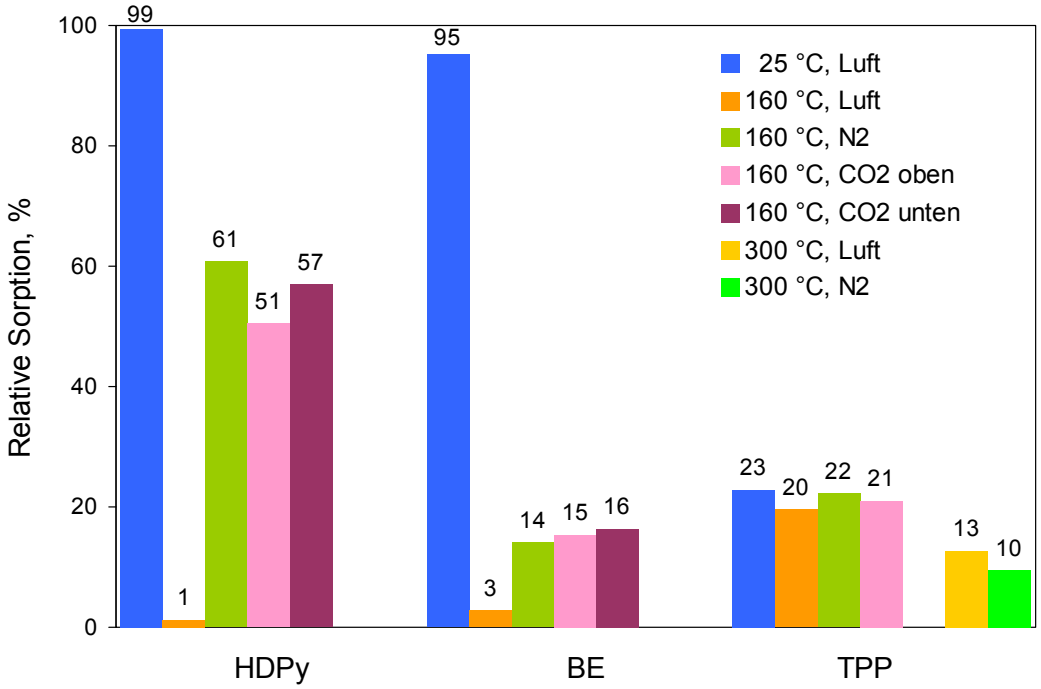


Abb. 4.10: Relative Iodsorption von HDPy-, BE- und TPP-Bentoniten nach dreitägiger Behandlung mit einer Temperatur von 160°C bzw. 300°C (nur für TPP-Bentonit) in Luft, N_2- bzw. CO_2-Atmosphäre.

Bei HDPy-Bentonit schien sich der Ausschluss von Sauerstoff unter Temperatureinwirkung stärker positiv auszuwirken als das bei BE-Bentonit der Fall war. Hier ging die relative Sorption von Iod von 99 % auf Werte zwischen 51 und 61 % zurück, während der BE-Bentonit einen Rückgang der Sorption von rund 95 auf etwa 15 % unter Stickstoff- bzw. CO_2-Einfluss zeigte. Die TPP-Proben wiesen keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich ihrer Anionensorptionsfähigkeit in Abhängigkeit von der atmosphärischen Zusammensetzung sowohl bei 160°C (relative Sorption von Iod im Bereich zwischen 20% und 23%) als auch bei 300°C (relative Sorption von Iod im Bereich zwischen 10% und 13%) auf.

Des Weiteren bestätigten diese Versuche ursprüngliche Annahme, dass die Reaktion, die zur Reduzierung der Anionensorption von Organotonen führt, durch den molekularen Sauerstoff, jedoch nicht durch CO_2 beeinflusst wird. Tatsächlich sind die Unterschiede in der Anionensorption von Organotonen, die in der N_2- bzw. CO_2-Atmosphäre thermisch behandelt wurden, als insignifikant zu bewerten (Abbildung 4.10). Dementsprechend wurden die nachfolgenden Versuche nur in N_2-Atmosphäre durchgeführt.

Der Vergleich von Datenreihen, die in der Abbildung 4.10 mit 'oben' und 'unten' gekennzeichnet sind, zeigte außerdem, dass die unterschiedliche Färbung entlang des Probenprofils eines thermisch behandelten Tons (Abbildung 4.9) keine Auswirkung auf seine Anionensorptionsfähigkeit hat. Trotz dieses Befunds wurden zusätzliche Versuche durchgeführt, um die beobachtete Farbveränderung nachzuvollziehen. Dafür wurde das Probenmaterial in einer dünnen Schicht in einer flachen Schale (Abbildung 4.11) verteilt, um einen möglichst homogenen Kontakt des Probenmaterials mit der N_2-Atmosphäre zu erreichen.

Diese Versuche zeigten eher unerwartet, dass die Reduzierung der Anionensorptionsfähigkeit der Organotone von der Größe der Kontaktoberfläche zwischen Probenmaterial und der Atmosphäre abhängt (Abbildung 4.12). Die relative Sorption von Iod an HDPy-Bentonit sinkt nämlich nicht auf 61% wie für das in einem Rollrandglas verteilte Probenmaterial (Abbildung 4.10), sondern auf 26%. Der Unterschied für BE-Bentonit fällt mit einer Reduzierung von 14% in einem Rollrandglas (Abbildung 4.10) gegenüber von 9% in einer flachen Schale (Abbildung 4.12) zwar geringer aus, was allerdings an dem niedrigen Wert der relativen Sorption von BE-Bentonit in einem Rollrandglas liegt (vergl. mit der Kinetik der Sorptionsreduzierung in Abb. 4.5).

Abb. 4.11: Geometrien der Probengefäße für die thermischen Versuche mit Organotonen. Von links nach rechts: Flache Schale (verwendet bei Versuchen in N_2-Atmosphäre), Reagenzglas (Luft, N_2-Atmosphäre) und Rollrandglas (N_2- bzw. CO_2-Atmosphäre).

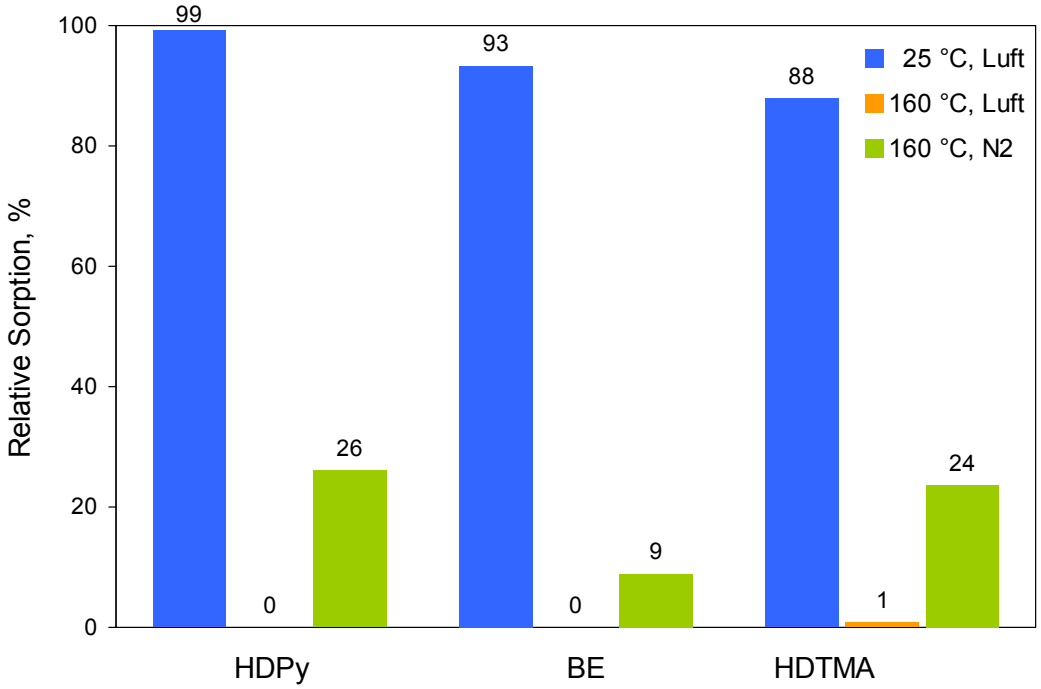


Abb. 4.12: Relative Iodsorption von HDPy-, BE- und HDTMA-Bentoniten nach dreitägiger Behandlung einer dünnen Probenschicht in einer flachen Schale mit einer Temperatur von 160°C in Luft und in N_2-Atmosphäre.

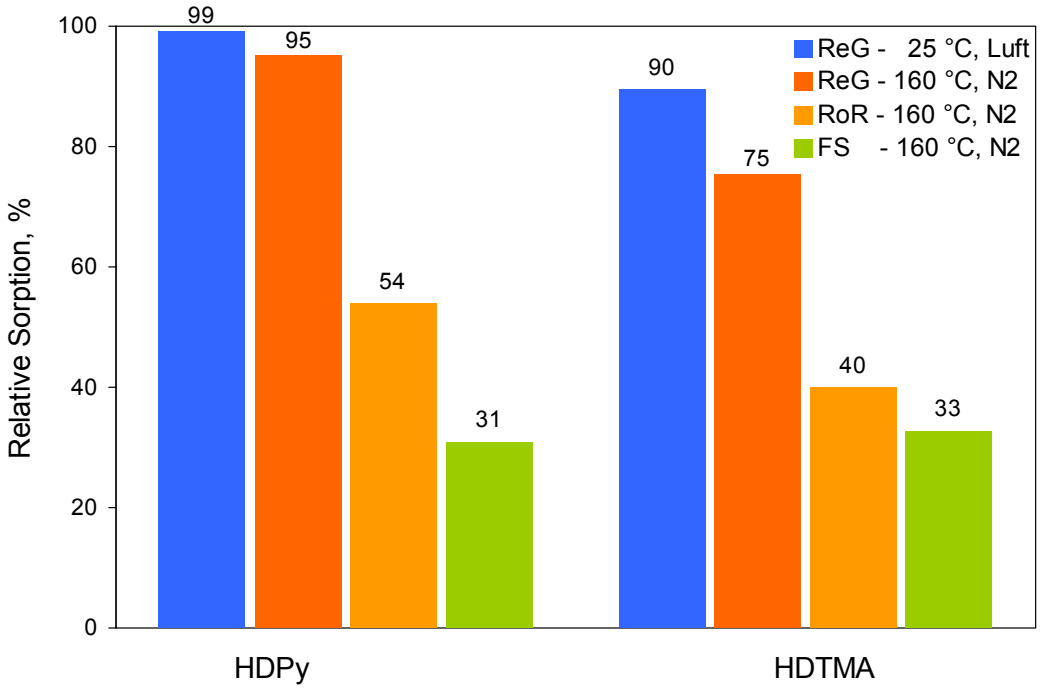


Abb. 4.13: Relative Iodsorption von HDPy-, und HDTMA-Bentoniten nach dreitägiger Behandlung mit einer Temperatur von 160°C in N_2-Atmosphäre für unterschiedliche Geometrien der Probengefäße: Reagenzglas (ReG), Rollrand (RoR) und flache Schale (FS).

Die relative Iodsorption von HDTMA-Bentonit nach der thermischen Behandlung bei 160°C reduzierte sich ähnlich wie für HDPy-Bentonit auf den Wert von 24% in N_2-Atmosphäre gegenüber von 1% an der Luft (Abbildung 4.12).

Diese Ergebnisse machten die Durchführung eines Folgeversuchs mit zwei ausgewählten Organotonen (HDPy- und HDTMA-Bentonite) notwendig, in dem das Probenmaterial in der N_2-Atmosphäre in derselben Probengeometrie wie in allen bis dahin durchgeführten thermischen Versuchen an der Luft (Abbildungen 4.4-4.7), nämlich in Reagenzglas (Abbildung 4.11), thermisch behandelt wurde. Dieser Folgeversuch bestätigte die Abhängigkeit der Reduzierung der Anionensorptionsfähigkeit der Organotone von der Größe der Kontaktoberfläche zwischen Probenmaterial und der Atmosphäre (Abbildung 4.13). Er zeigte, dass für dieselbe Probengeometrie (Reagenzglas) die relative Sorption des HDPy- bzw. HDTMA-Bentonits nach einer von 99% bzw. 90% nur auf jeweils 95% bzw. 75% sinkt. Die Reduzierung der relativen Iodsorption für Reagenzglas-Geometrie fällt dabei deutlich geringer aus als für die Probengeometrien, die durch eine deutlich größere Kontaktoberfläche zur N_2-Atmosphere gekennzeichnet sind (Rollrand und flache Schale).

Die wichtigste Erkenntnis aus diesen Versuchen ist, dass die Reaktion, die zur Reduzierung der Anionensorptionsfähigkeit von Organotonen führt, in der Abwesenheit von molekularem Sauerstoff deutlich verlangsamt wird. Die Anionensorption des HDPy- bzw. HDTMA-Bentonit nach dreitägiger thermischer Behandlung bei 160°C in N_2-Atmosphäre fällt genauso aus wie bei einer Temperatur zwischen 130°C und 140°C für die gleiche Probengeometrie (Reagenzglas) und Probenmenge (Abbildungen 4.4b und 4.7b) in Luft. Unter der Annahme, dass dieser Verlangsamungseffekt nur von dem Sauerstoffgehalt und nicht von der Temperatur abhängt, bedeutet diese Verringerung des Temperatureffekts auf die Beständigkeit der Organotone, dass die Temperaturwerte in der ersten Spalte der Tabelle 4.1 bzw. 4.2 effektiv um mindestens 20°C bis maximal 30°C angehoben werden sollen.

Dies hat zu Folge, dass der längerfristig (ab etwa 2000 Jahren) temperaturbeständigste HDTMA-Bentonit den oben diskutierten zeitlichen Verlauf der Temperatur im Nahfeld eines Endlagers für wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle mit einer großen Sicherheitsreserve überdeckt. Dieser Verlauf sieht vor, dass die Temperaturen von 90°C, 80°C, 70°C, 60°C und 50°C nach jeweils etwa 20-30, 600, 1000, 2000 und 5000 Jahren erreicht werden [Hökmark, 2005]. Die mit Berücksichtigung des Sauerstoffverbrauchseffekts korrigierte Dauer der Gewährleistung der Schutzfunktion von HDTMA-Bentonit erreicht die jeweiligen Werte von mindestens etwa 550, 2800, 16500, 111.000 und 800.000 Jahren. Es kann aus der obigen Diskussion geschlussfolgert werden, dass die Temperaturbeständigkeit des HDTMA-Bentonits als ausreichend für die Gewährleistung der Schutzfunktion eines Endlagers innerhalb von mehreren hunderttausend Jahren zu bewerten ist.

4.4 Anionensorption der unter N_2-Atmosphäre thermisch behandelten Organoton-Pellets

Ein weiterer Unterschied der im Kapitel 4.2 diskutierten Versuche mit Organotonen in Laborluft zu einer möglichen Anwendung der Organotone als geotechnische Barriere in einem Endlager besteht neben dem Sauerstoffausschluss (Kapitel 4.3) auch in der Dichte des im Endlager einzusetzenden Organotons. Der naturbelassene Bentonit, im Fall seiner Anwendung als geotechnische Barriere bzw. Verfüllmaterial im Endlagernahfeld, soll überwiegend in verdichteter Form mit einer Dichte von etwa 1,75 g cm^{-3} bis maximal 2,1 g cm^{-3} eingesetzt werden [Nagra 2002]. Dieser Wert unter-

scheidet sich sehr stark von der Dichte der in thermischen Versuchen in Pulverform verwendeten Organotone (Kapitel 4.2 und 4.3) mit einer Dichte von ~0.3 g cm^{-3}.

Um den Einfluss der Probendichte auf die Temperaturbeständigkeit der Anionensorptionsfähigkeit von Organotonen zu untersuchen, wurde daher eine Reihe von thermischen Versuchen mit HDPy-Bentonit-Pellets mit einer durchschnittlichen Dichte von 1,75 g cm^{-3} durchgeführt. Diese Versuche zeigten, dass an Laborluft exponierte HDPy-Bentonit-Pellets bereits nach eintägiger Behandlung mit 200°C außen schwarz wurden (Abbildung 4.14). Innen blieben die Pellets jedoch noch hell (Abbildung 4.15). Nach fünftägiger Behandlung mit 200°C wurden diese Pellets auch innen schwarz. Die an N_2-Atmosphäre exponierten HDPy-Bentonit-Pellets veränderten nach eintägiger Behandlung mit 200°C die Farbe der Oberfläche nur leicht und blieben vergleichsweise hell (Abbildung 4.14). Mit zunehmender Behandlungszeit war eine schwache Tendenz zu dunkleren Tönen hin zu erkennen.

Abbildung 4.16 kann entnommen werden, dass die relative Iodsorption von HDPy-Bentoniten, die in Laborluft bzw. in N_2-Atmosphäre behandelt wurden, deutlich von der Probendichte abhängt. Bereits nach eintägiger Behandlung lag die relative Iodsorption für HDPy-Bentonit-Proben in Pulverform nahe der Erkennungsgrenze von ~10% (Kapitel 4.2), während sie für HDPy-Bentonit-Pellets immer noch etwa 30% betrug. Fortschreitende thermische Behandlung belegte dann die höhere Temperaturbeständigkeit der Anionensorptionsfähigkeit von HDPy-Bentonit infolge des Sauerstoffausschlusses. Auch nach fünftägiger Behandlung mit 200°C lag die relative Iodsorption für HDPy-Bentonit-Pellets in N_2-Atmosphäre unverändert bei ~30%, während sie für HDPy-Bentonit-Pellets in Laborluft mit etwa 13% deutlich sank.

Obwohl HDPy-Bentonit nach siebentägiger Behandlung in N_2-Atmosphäre den gleichen Wert von 13% zeigte, weisen die Oberflächen der jeweiligen Pellets doch einen starken Unterschied in der Verfärbung auf (fünftes Pellet in der oberen Reihe sowie sechstes Pellet in der unteren Reihe in Abbildung 4.14). Dieser Unterschied ist noch stärker für die Pellets nach eintägiger Behandlung (jeweils erstes Pellet der oberen und unteren Reihe in Abbildung 4.14), die nahezu gleiche relative Iodsorption zeigten (Abbildung 4.16). Es kann daher geschlussfolgert werden, dass die Reduzierung der Anionensorption nicht durch chemische Veränderungen an der Tonoberfläche verursacht wird.

Abb. 4.14: HDPy-Bentonit-Pellets vor (Pellet ganz links) und nach Behandlung mit 200°C: von links nach rechts, nach 1, 2, 3, 5, 7, 9 Tagen in Luft (obere Reihe) bzw. N_2-Atmosphäre (untere Reihe).

Abb. 4.15: HDPy-Bentonit-Pellet nach eintägiger Behandlung mit 200°C in Luft.

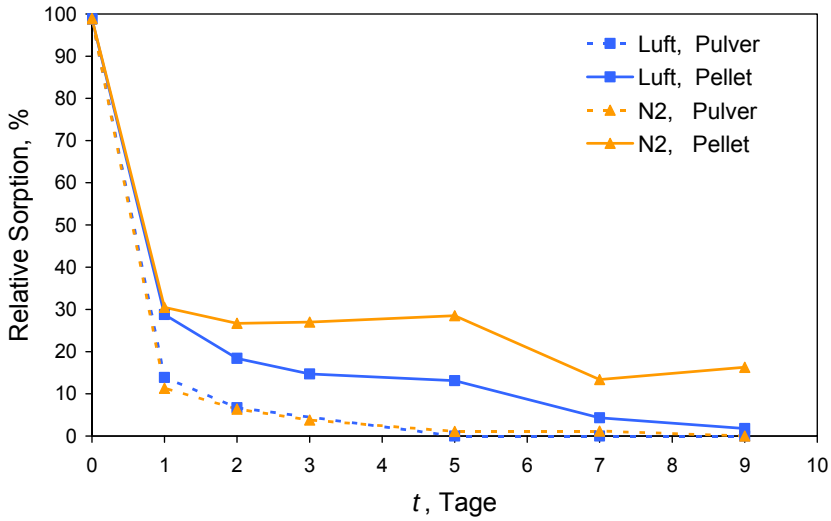


Abb. 4.16: Relative Iodsorption von HDPy-Bentonit-Proben in Pulverform bzw. gepresst als Pellets nach Behandlung mit 200°C in Luft bzw. N_2-Atmosphäre.

4.5 Einfluss der thermischen Behandlung auf die strukturellen und chemischen Eigenschaften der Organotone

4.5.1 pH- und Eh-Messungen

Die pH- und Redoxpotential-Messungen in den Proben-Suspensionen zeigten, dass Suspensionen von allen unbehandelten Organotonen pH-Werte im Bereich von 8 bis 9 und Eh-Werte im Bereich von 100 mV bis 200 mV haben (Abbildung 4.17). Für Suspensionen von Organotonen, die an der Luft thermisch behandelt wurden, findet einheitlich ein Anstieg der Eh-Werte sowie ein Abfall der pH-Werte statt. Die Größe dieser Veränderungen infolge der thermischen Behandlung fällt jedoch für die untersuchten Organotone sehr unterschiedlich aus. Während die pH-Werte für BE- und HDTMA-Bentonite sich um eine Einheit verringern und im Bereich von etwa 7 bis 8 liegen, weist der HDPy-Bentonit einen sehr starken Rückgang der pH-Werte in den Bereich von 3,5 bis 5,5 auf (Abbildung 4.17). In Bezug auf das Redoxpotential zeigten die thermisch behandelten HDTMA-, BE- und HDPy-Bentonite einheitlichere Tendenz mit einem Anstieg um bis zu jeweils 50 mV, 100 mV und 200 mV. Suspensionen von HDTMA - bzw. BE-Bentonit wiesen dabei Eh-Werte in Bereichen von 150 mV bis 250 mV bzw. von 100 mV bis 300 mV auf, während für HDPy-Bentonit Eh-Werte von 200 mV bis 400 mV gemessen wurden (Abbildung 4.17).

Gründe für die oben beschriebenen Veränderungen können durch einen Vergleich von pH- und Eh-Werten in der Abbildung 4.17 mit den Werten ersichtlich gemacht werden, die in den Suspensionen der in N_2- bzw. CO_2-Atmosphäre thermisch behandelten Organotonen gemessen wurden und in Abbildung 4.18 dargestellt sind. Dieser Vergleich weist darauf hin, dass diese Veränderungen durch Reaktionen zwischen den Organotonen und molekularem Sauerstoff zustande kommen. In der Tat nehmen die pH-Werte für die Suspensionen von HDPy-, BE- und HDTMA-Bentoniten entsprechend einem nahezu kompletten Sauerstoffausschluss in der Glovebox nur geringfügig um maximal etwa 0,5 ab, während die Eh-Werte unverändert bleiben (Abbildung 4.18). Des Weiteren kann diesem Vergleich entnommen werden, dass die Reaktion zwischen dem molekularen Sauerstoff und dem $HDPy^+$-Ion, möglicherweise gefolgt von weiteren Reaktionen, zu einem Produkt mit deutlich anderen chemischen Eigenschaften als für das strukturell sehr ähnlichen $HDTMA^+$-Ion führt.

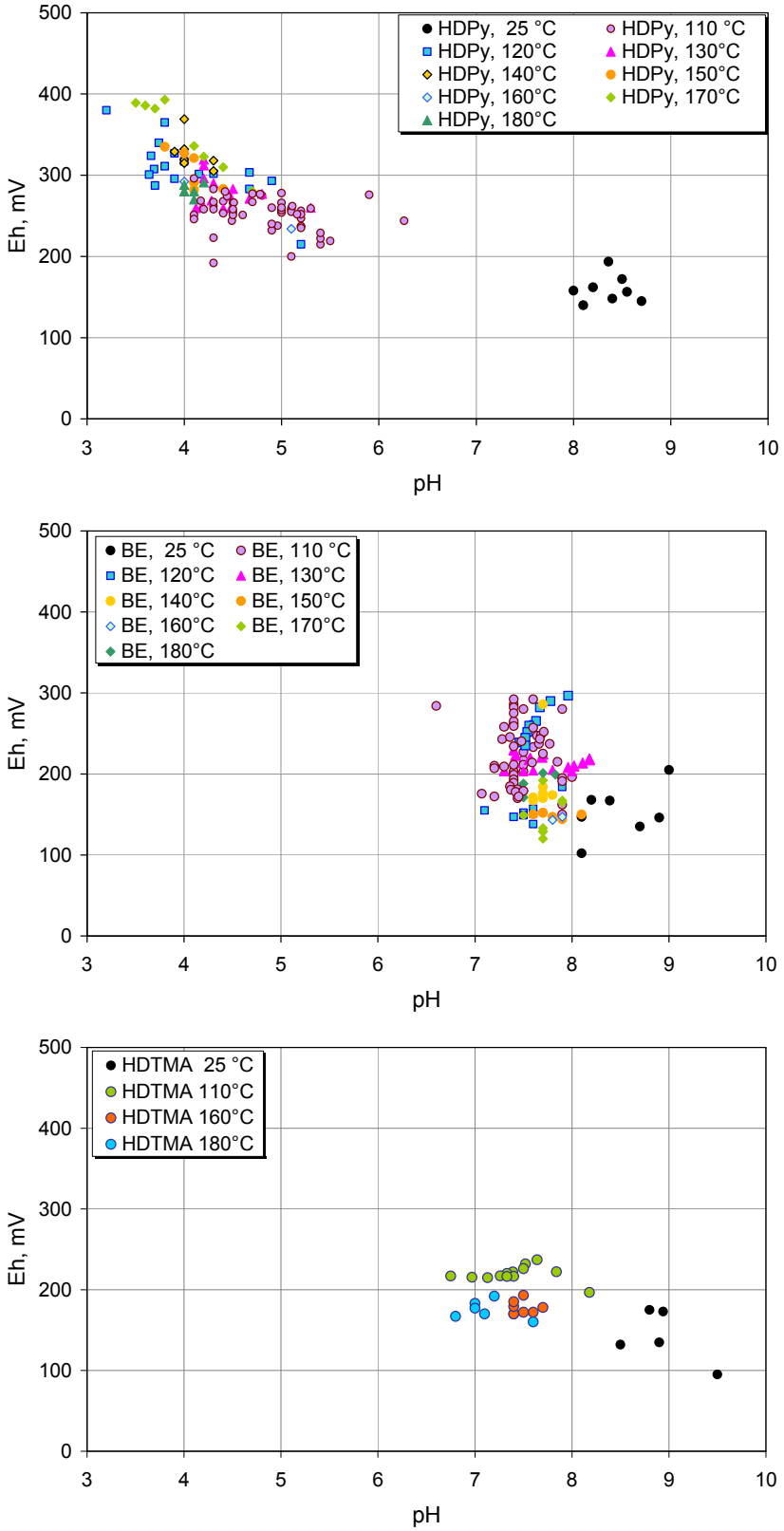


Abb. 4.17: Eh- und pH-Werte für HDPy-, BE- und HDTMA-Bentonite nach thermischer Behandlung unterschiedlicher Dauer in Luft. Daten für unbehandelte Organotone (25°C) sind zum Vergleich ebenfalls aufgeführt.

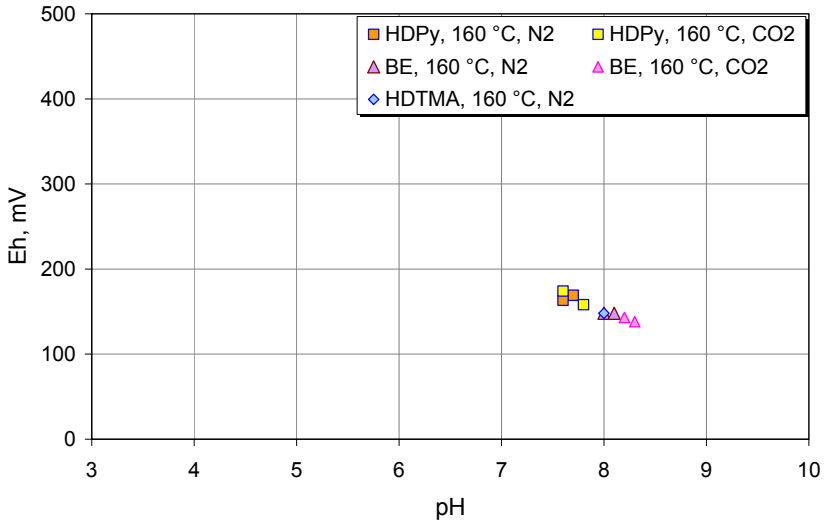


Abb. 4.18: Eh- und pH-Werte für HDPy-, BE-, und HDTMA-Bentonite nach dreitägiger thermischer Behandlung in N_2- bzw. CO_2-Atmosphäre.

Trotz der großen Unterschiede, insbesondere zwischen den pH-Werten von HDPy-Bentonit und anderen untersuchten Organotonen, die auf eine stärkere Veränderung der chemischen Umgebung für thermisch behandelten HDPy-Bentonit hindeuten, zeigte dieser Organoton eine ähnliche oder sogar höhere Temperaturbeständigkeit der Anionensorptionsfähigkeit wie BE- bzw. HDTMA-Bentonite bei Temperaturen über etwa 130°C (Abbildung 4.8a). Außerdem wiesen BE- und HDTMA-Bentonite, die beiden Organotone mit geringeren und sehr ähnlichen Veränderungen in pH- und Eh-Werten, doch recht unterschiedliche Temperaturbeständigkeiten im untersuchten Temperaturbereich (Abbildung 4.8a). Es kann daraus geschlussfolgert werden, dass die Veränderungen in pH- und Eh-Werten für untersuchten Organotone, die auf eine Veränderung der chemischen Umgebung schließen lassen, nicht der Grund sondern eine Folge der Reaktion, die zur Reduzierung der Anionensorptionsfähigkeit der Organotone führt, sind. Diese Reaktion hat daher eher mit einer Strukturreorganisation der Organotone als mit einer Veränderung der chemischen Identität der beteiligten Strukturkomponenten zu tun.

4.5.2 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der Organoton-Struktur

Um die Strukturreorganisation der Organotone, die, wie oben diskutiert, für die Reduzierung ihrer Anionensorptionsfähigkeit verantwortlich sein kann, zu quantifizieren, wurden zunächst röntgendiffraktometrische Messungen mit HDPy- und BE-

Bentoniten bei der niedrigsten untersuchten Temperatur von 110°C durchgeführt. Diese Messmethode gibt den Aufschluss über die Aufweitung der Zwischenschichten von organisch modifiziertem Montmorillonit, der als Hauptbestandteil des Bentonits dank seiner mineralogischen Eigenschaften sowohl für die Adsorption der organischen Kationen als auch für daraus resultierende Anionensorptionsfähigkeit des organisch modifizierten Bentonits verantwortlich ist. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Abbildungen 4.19 und 4.20 dargestellt und zeigen, dass sich die Zwischenschichtstruktur der thermisch behandelten HDPy- und BE-Bentonite nach etwa 60 Tagen in Bezug auf die Schichtabstände nicht mehr verändert.

Für HDPy-Bentonit betrug der Schichtabstand vor der thermischen Behandlung 2,03 nm und konnte somit einer kompakten pseudotrimolekularen Anordnung von $HDPy^+$-Ionen im Schichtzwischenraum mit charakteristischen Werten von 2,1-2,2 nm [Lagaly 1976, Meleshyn 2005] zugeordnet werden. Bereits nach 20 Tagen der Behandlung sank er allerdings auf etwa 1,9 nm, so dass in diesem Fall entweder von einer sehr kompakten pseudotrimolekularen Anordnung von $HDPy^+$-Ionen oder eher von einer etwas aufgeweiteten bimolekularen Anordnung von $HDPy^+$-Ionen mit charakteristischen Werten von 1,7-1,8 nm [Lagaly 1976, Meleshyn 2005] ausgegangen werden kann. Dabei verringerte sich die Intensität des entsprechenden Peaks im Vergleich zum Zustand vor der thermischen Behandlung sehr stark (Abbildung 4.19). Neben dem Peak bei 1,9 nm wies HDPy-Bentonit bereits nach 20 Tagen auch einen weiteren Peak bei etwa 1,4 nm (Abbildung 4.19), der eindeutig einer monomolekularen Anordnung von $HDPy^+$-Ionen im Schichtzwischenraum des Montmorillonits entspricht [Lagaly 1976, Meleshyn 2005]. Es lagen somit zwei, sich durch die Anordnung der $HDPy^+$-Ionen unterscheidende Gruppen von Schichtzwischenräumen im HDPy-Montmorillonit vor. Nach 60 Tagen thermischer Behandlung blieben schließlich nur noch Schichtzwischenräume mit monomolekularen Anordnung von $HDPy^+$-Ionen mit einem Schichtabstand von etwa 1,48 nm übrig (Abbildung 4.19).

Für BE-Bentonit hingegen sank der Schichtabstand von 2,68 nm vor der thermischen Behandlung nur leicht auf etwa 2,52 nm nach 40-60 Tagen thermischer Behandlung (Abbildung 4.20), wobei sich nach 60 Tagen noch ein zusätzlicher Peak bei etwa 1,65 nm gebildet hat. Diese Abstände blieben auch nach 120 Tagen thermischer Behandlung erhalten. Für BE^+-Ion liegen in der Literatur leider noch keine Strukturuntersuchungen vor, die Aufschluss über ihre Anordnung im Schichtzwischenraum des

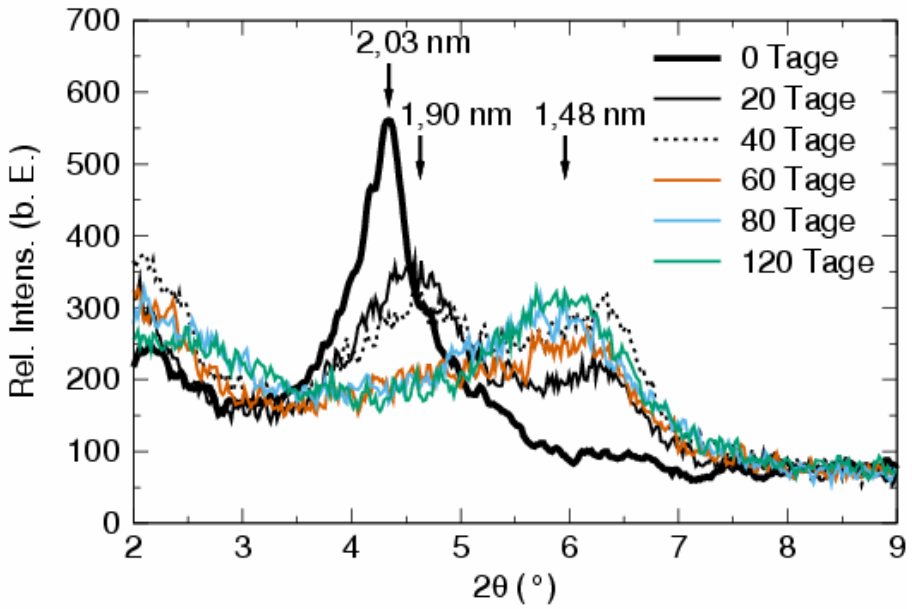


Abb. 4.19: Röntgendiffraktogramme für HDPy-Bentonit in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung mit 110°C in Luft.

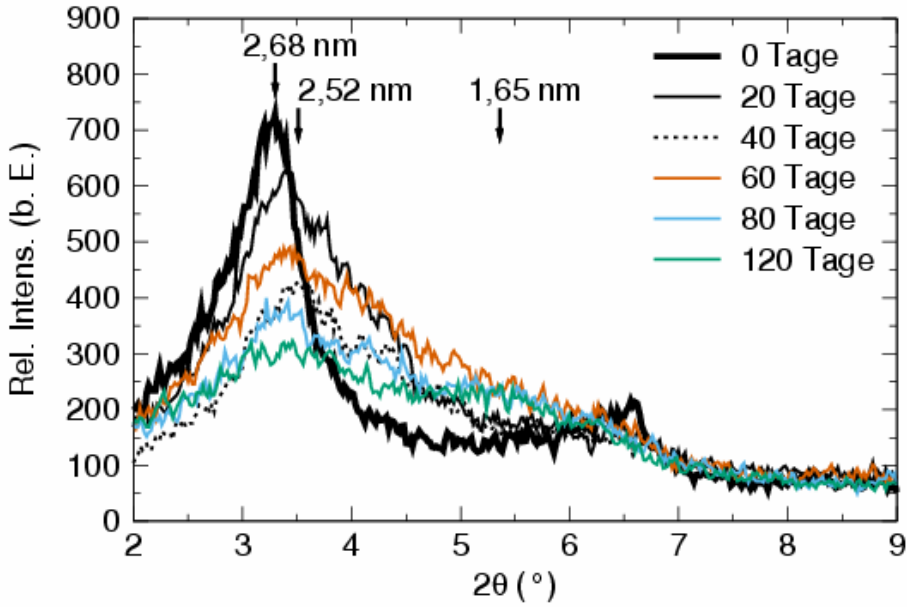


Abb. 4.20: Röntgendiffraktogramme für BE-Bentonit in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung mit 110°C in Luft.

Montmorillonits geben können. Es kann aufgrund der Größe dieses Ions, das im kristallinen Zustand (BECl-Salz) durch eine Einheitszelle mit Abmessungen von 0,94 nm x 1,32 nm x 2,25 nm charakterisiert wird [Tanaka 2008], allerdings vorgeschlagen werden, dass der Schichtabstand von 1,6-1,7 nm bzw. 2,5-2,7 nm einer monomolekularen bzw. bimolekularen Anordnung von BE^+-Ionen im Schichtzwischenraum entspricht.

Anhand der Daten über die relative Iodsorption (Abbildungen 4.4a und 4.5a) der HDPy- und BE-Bentonite sowie über die Zwischenschichtstruktur der HDPy- und BE-Montmorillonite (Abbildungen 4.19 und 4.20) kann der Beitrag ihrer Schichtzwischenräume zur Anionensorption abgeschätzt werden. Es ist aus der Literatur und aus frühren Untersuchungen am ZSR bekannt, dass die Anionensorption im Schichtzwischenraum des HDPy- Montmorillonits nur bei pseudotrimolekularer Anordnung von $HDPy^+$-Ionen ansetzt. Daher kann bei der nach 60 Tagen thermischer Behandlung resultierenden monomolekularen Anordnung von $HDPy^+$-Ionen (Abbildung 4.19) nicht von Anionensorption im Schichtzwischenraum ausgegangen werden. Die relative Iodsorption betrug allerdings zu diesem Zeitpunkt durchschnittlich etwa 65% (Abbildung 4.4a). Dieser Wert definiert daher die unterste Grenze für die relative Iodsorption an der äußeren Oberfläche von Montmorillonit. Sollte der Schichtabstand von etwa 1,9 nm nach 20 Tagen Behandlungszeit tatsächlich wie oben vorgeschlagen der bimolekularen Anordnung von $HDPy^+$-Ionen entsprechen, so würde diese Grenze knapp unter 100% liegen. Die entsprechenden Daten für BE-Bentonit unterstützen diese Einschätzung. Obwohl sich der für diesen Organoton charakteristische Schichtabstand von etwa 2,7 nm innerhalb von 20 Tagen thermischer Behandlung nur geringfügig änderte und deutlich über dem charakteristischen Schichtabstand für HDPy-Bentonit blieb (Abbildung 4.20), sank seine relative Iodsorption erheblich auf den Wert von etwa 50%.

4.5.3 Infrarotspektroskopische Charakterisierung der Organotonstruktur

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) gibt Aufschluss über die Gesamtheit der (IR-aktiven) chemischen Bindungen im untersuchten Probenmaterial. Daher liefert sie im Unterschied zu der oben diskutierten Röntgendiffraktometrie nicht nur Strukturinformationen über die organischen Ionen, die in Zwischenschichten aufgenommenen wurden, sondern auch über die an die Mineraloberflächen angelagerten. Für IR-

Untersuchungen wurden dieselben mit 110°C behandelten HDPy- und BE-Bentonit-Proben verwendet wie im vorigen Abschnitt für die röntgendiffraktometrische Messungen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Abbildungen 4.21-4.23 dargestellt.

Abbildung 4.21a zeigt, dass sich die Lage der IR-Bande, die der asymmetrischen Schwingung der C-H-Bindung in aliphatischen CH_2–Gruppen entspricht, von der Position bei 2916 cm^{-1}, die für das kristalline HDPyCl-Salz bzw. für HDPy-Mizellen charakteristisch ist, infolge der thermischen Behandlung nach und nach zur der für nicht aggregierte HDPy-Monomere charakteristischen Position bei 2926 cm^{-1} veränderte. Dabei verschob sich entsprechend auch die Bande, die der symmetrischen Schwingung der C-H-Bindung in aliphatischen CH_2–Gruppen entspricht, von 2850 cm^{-1} zu 2854 cm^{-1}. Diese Veränderungen waren nach etwa 60 Tagen thermischer Behandlung abgeschlossen.

Des Weiteren zeigten die thermisch behandelten HDPy-Bentonit-Proben eine neue Bande bei etwa 1712 cm^{-1}, derer Intensität mit der Behandlungszeit kontinuierlich anstieg. Diese Bande konnte mit Hilfe von Ab-Initio-Berechnungen von Herrn H. Wicke (ZSR) der C=O-Doppelbindung einer Carbonyl-Gruppe einer Keton-Verbindung zugeordnet werden, die aufgrund thermischer Zersetzung von $HDPy^+$-Ion entsteht. Dieselben Effekte (Verschiebung der C-H-Banden und Entwicklung der neuen C=O-Bande) treten auch infolge der variierenden Temperatur anstatt der variierenden Behandlungsdauer auf, wie in Abbildung 4.21c für die C-H-Banden des $HDPy^+$-Ions dargestellt ist.

Die IR-Untersuchungen von BE-Bentonit belegen allerdings, dass die Entwicklung der C=O-Bande im HDPy-Bentonit nicht die Ursache für die Reduzierung seiner Anionensorptionsfähigkeit ist. Tatsächlich zeigte die relative Iodsorption von BE-Bentonit bei 110°C eine zum Teil stärkere Abhängigkeit von der Behandlungsdauer als die von HDPy-Bentonit (vergl. Abbildungen 4.4a und 4.5a). Gleichwohl weist das IR-Spektrum von BE-Bentonit keine neuen Banden auf, wobei die Intensität seiner charakteristischen Banden eine deutliche Abnahme mit steigender Behandlungsdauer zeigt (Abbildung 4.22).

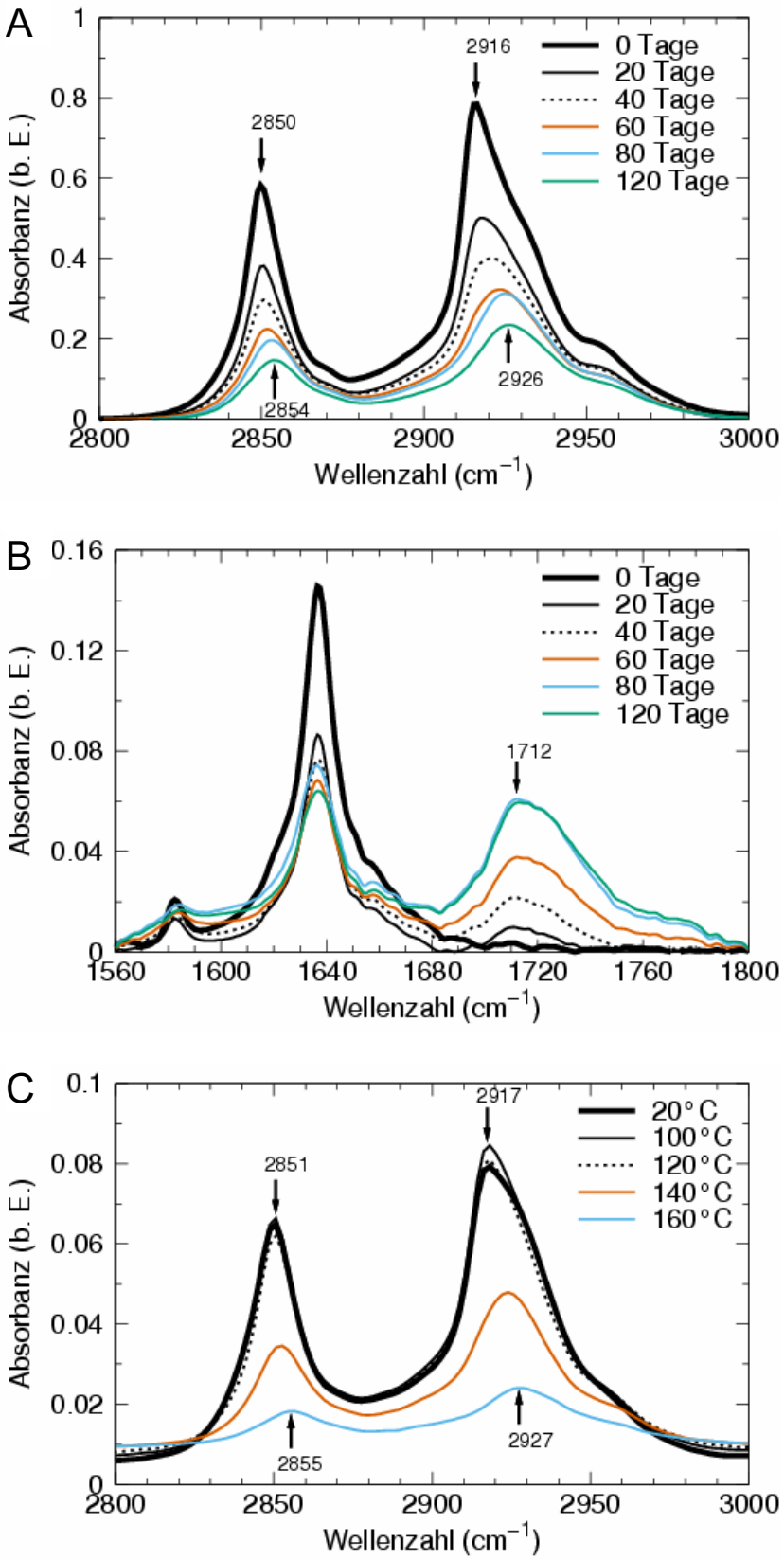


Abb. 4.21: IR-Spektren in charakteristischen Spektralbereichen für HDPy-Bentonit in Abhängigkeit von (A, B) der Dauer der thermischen Behandlung mit 110°C in Luft sowie (C) der Temperatur einer dreitägigen Behandlung in Luft.

Sehr hilfreich für das Verständnis der Prozesse, die zur Reduzierung der Anionensorptionsfähigkeit von Organotonen führen, ist der Vergleich der IR-Ergebnisse von HDPy- und HDTMA-Bentoniten. Trotz sehr ähnlicher Struktur von $HDPy^+$- und $HDTMA^+$-Ionen (gleiche aliphatische Ketten, unterschiedliche Kopfgruppen) wiesen sie sehr unterschiedliche Temperaturbeständigkeiten auf (Kapitel 4.2, 4.3). Die IR-Untersuchungen zeigten ebenfalls große Unterschiede in der Reaktion ihrer chemischen und strukturellen Eigenschaften auf die Temperatureinwirkung.

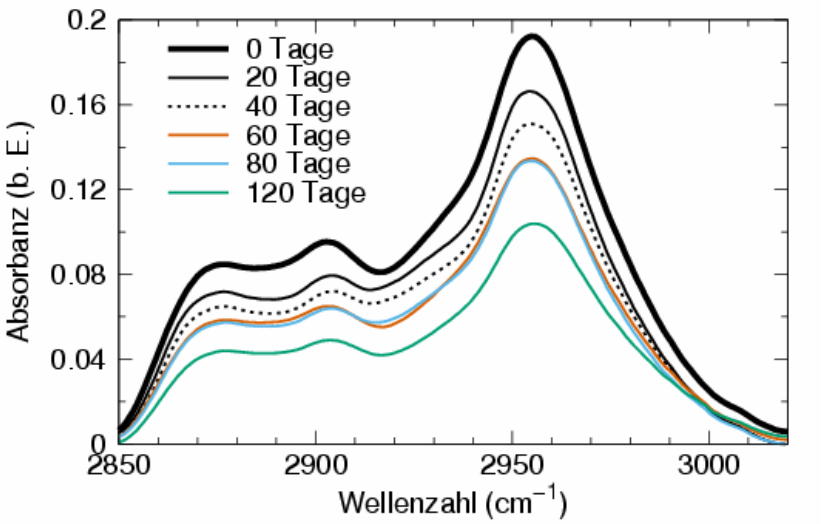


Abb. 4.22: IR-Spektren im charakteristischen Spektralbereich für BE-Bentonit in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung mit 110°C in Luft.

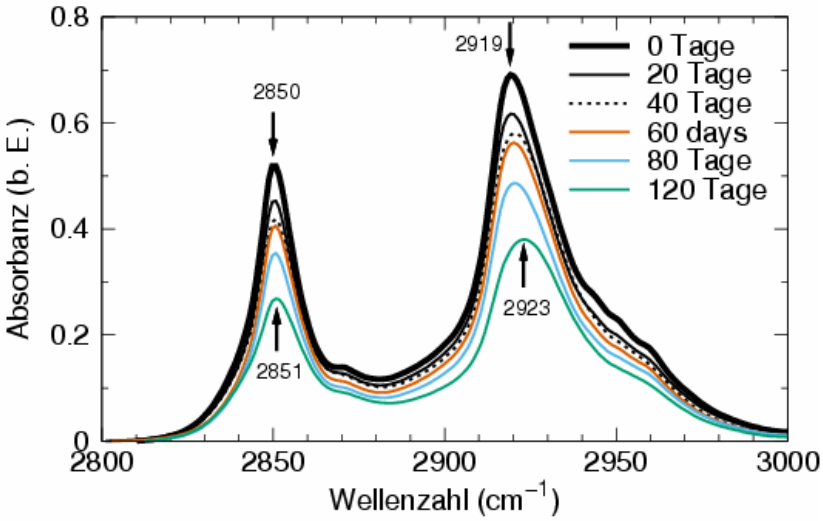


Abb. 4.23: IR-Spektren im charakteristischen Spektralbereich für HDTMA-Bentonit in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung mit 110°C in Luft.

Zum einen wurde bei HDTMA-Bentonit keine Entwicklung einer neuen Bande im gesamten untersuchten Spektralbereich (400-4000 cm^{-1}) beobachtet. Zum anderen war die Verschiebung der C-H-Banden deutlich geringer als bei HDPy-Bentonit (Abbildung 4.23). Letzteres weist darauf hin, dass sich die Struktur von an der Montmorillonitoberfläche adsorbierten HDTMA-Aggregaten im Unterschied zu der von HDPy-Aggregaten nur geringfügig verändert.

Die deutlich langsamere Tendenz der Verschiebung dieser Banden für HDTMA-Bentonit im Vergleich zu HDPy-Bentonit korreliert mit der Tendenz in der Abnahme der Anionesorptionsfähigkeit dieser Organotone bei dieser Temperatur (vergl. Abbildungen 4.4a und 4.7a). Es kann daher angenommen werden, dass die höhere Temperaturbeständigkeit des HDTMA-Bentonits mit der höheren Temperaturbeständigkeit der adsorbierten HDTMA-Aggregate verbunden ist.

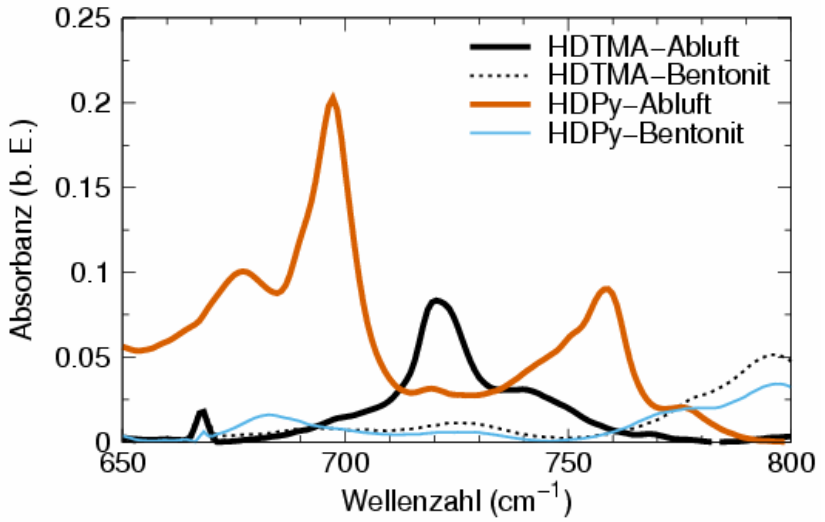


Abb. 4.24: IR-Spektren im für Chloralkane charakteristischen Spektralbereich für HDTMA- bzw. HDPy-Bentonite, sowie am Abluftgitter eines Trockenschrankes gesammelte Produkte ihrer Zersetzung nach dreitägiger thermischer Behandlung mit 160°C in Luft.

Die mit steigender Behandlungsdauer abnehmende Intensität der charakteristischen Banden von HDPy-, BE- sowie HDTMA-Bentonite belegt die fortschreitende Reduzierung des Gehaltes an den jeweiligen organischen Kationen im Probenmaterial infolge ihrer Zersetzung. Um die Identität der daraus resultierenden flüchtigen chemischen Verbindungen zu bestimmen, wurde der Belag, der sich am zuvor gereinigten Abluft-

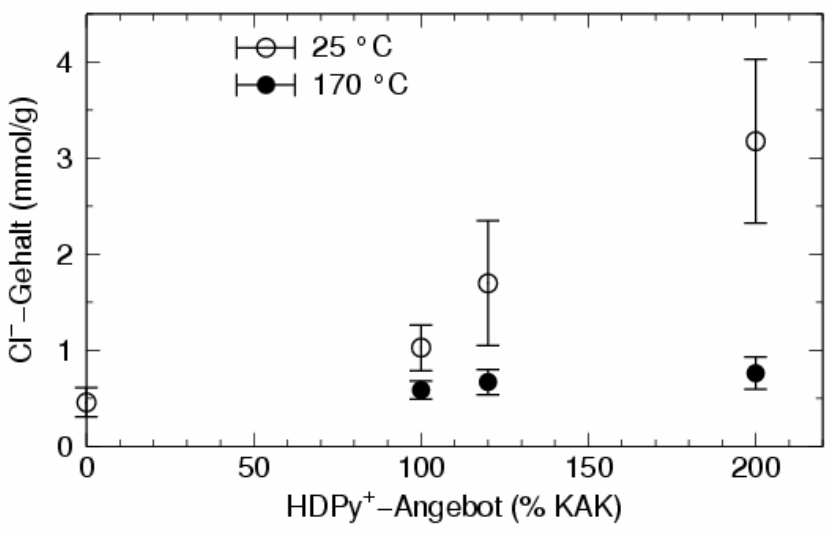


Abb. 4.25: Chlorid-Gehalt des HDPy-Bentonits in Abhängigkeit vom Belegungsgrad vor und nach dreitägiger thermischer Behandlung mit 170°C in Luft.

gitter eines Trockenschrankes nach dreitägiger thermischer Behandlung sammelte, IR-spektroskopisch untersucht. Diese Untersuchung identifizierte diese flüchtige chemische Verbindungen durch charakteristische Banden im Spektralbereich 650-800 cm^{-1} [Xie et al. 2001, Cervantes-Uc 2007] als Chloralkane, die für unbehandelte HDTMA- und HDPy-Bentonite nicht vorhanden waren (Abbildung 4.24). Der Vergleich des Chlorid-Gehaltes von HDPy-Bentonit vor und nach thermischer Behandlung zeigte tatsächlich, dass mit steigender Belegung des Bentonits mit HDPyCl auch der Verlust des Chlorids infolge dieser Behandlung deutlich zunahm.

Aus den oben diskutierten Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die höhere Temperaturbeständigkeit der an der Mineraloberfläche adsorbierten Aggregate von organischen Kationen auch mit einer stärkeren Bindung der in ihrer Struktur inkorporierten Gegenionen verbunden ist. Diese stärkere Bindung ist wiederum für die höhere Temperaturbeständigkeit der Iodsorptionsfähigkeit von Organotonen verantwortlich.

4.6 Abschließende Diskussion und Schlussfolgerungen

Die Versuche zum Einfluss der Atmosphäre während der Temperaturbehandlung wurden zum Teil in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Da im Projekt nicht genug Mittel für die Anschaffung einer Glove box zur Verfügung standen, wurde eine im Institut vorhandene Box aus eigenen Mitteln aufgerüstet. Trotz der Verwendung hochreinen Stickstoffs lag der O_2-Gehalt während der Versuche daher gerätebedingt immer bei 100 bis 200 ppm.

Bei der Interpretation der in Kapitel 4 diskutierten Ergebnisse, die auf einen praktischen Einsatz der Organotone in einem Endlager ausgerichtet ist, sollte die mit der Zeit sinkende, wenngleich auch immer noch vorhandene Anionensorption der Organotone berücksichtigt werden. Bei einem eventuellen Einsatz der Organotone sollte die verwendete Menge entsprechend den extrapolierten Werten in Tabelle 4.1 so gewählt werden, dass ihre bis zum Zeitpunkt der Radionuklidfreisetzung noch erhaltene Anionensorptionsfähigkeit die freigesetzte Anionenmenge zurückhalten kann.

Es muss dabei berücksichtigt werden, dass sich die Versuchsbedingungen im Labor, die für die Ermittlung der Werte in Tabelle 4.1 verwendet wurden, grundsätzlich von den für die Erhaltung der Anionensorption relevanten Bedingungen in einem Endlager unterscheiden. Der vielleicht gravierendste Unterschied besteht darin, dass in einem Endlager der Sauerstoff innerhalb von einigen Jahren bis einigen Jahrzehnten vollständig verbraucht wird [Nagra 2002].

Die Versuche mit dem in der vorhandenen Glovebox niedrigsten erreichbaren Sauerstoffgehalt zeigten, dass der temperaturbeständigste HDTMA-Bentonit den zeitlichen Verlauf der Temperatur im Nahfeld eines Endlagers für wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle [Hökmark 2005] mit einer großen Sicherheitsreserve überdeckt. Die mit Berücksichtigung des Sauerstoffverbrauchseffekts korrigierte Dauer der Gewährleistung der Schutzfunktion von HDTMA-Bentonit erreicht in Abhängigkeit von der jeweils angesetzten Temperatur die Werte von mindestens etwa 550, 2.800, 16.500, 111.000 und 800.000 Jahren. Es kann daher geschlussfolgert werden, dass die Temperatubeständigkeit des HDTMA-Bentonits als ausreichend für die Gewährleistung der Schutzfunktion eines Endlagers innerhalb von mehreren hunderttausend Jahren zu bewerten ist.

Ein weiterer Unterschied der Versuche mit Organotonen in Laborluft zu einer möglichen Anwendung der Organotone als geotechnische Barriere in einem Endlager be-

steht neben dem Sauerstoffausschluss auch in der Dichte des im Endlager einzusetzenden Organotons. Die Versuche mit auf die Dichte von 1,75 g cm^{-3} verdichteten HDPy-Bentonit-Pellets zeigten eine deutlich verbesserte Temperaturbeständigkeit der Anionensorptionsfähigkeit des Organotons.

Der Wert von 65% definiert die unterste Grenze für die relative Iodsorption an der äußeren Oberfläche von Montmorillonit. Unter Annahme, dass der Schichtabstand von etwa 1,9 nm der bimolekularen Anordnung von untersuchten langkettigen organischen Kationen entspricht, liegt diese unterste Grenze sogar knapp unter 100%. Die höhere Temperaturbeständigkeit des HDTMA-Bentonits ist mit der höheren Temperaturbeständigkeit der adsorbierten HDTMA-Aggregate verbunden. Die letztere wiederum befindet sich in einer Beziehung mit einer stärkeren Bindung der in der Aggregat-Struktur inkorporierten anorganischen Anionen. Diese stärkere Bindung ist schließlich für die höhere Temperaturbeständigkeit der Iodsorptionsfähigkeit von Organotonen verantwortlich.

4.7 Literatur zu Kapitel 4

Cervantes-Uc, J.M., Cauich-Rodriguez, J.V., Vazquez-Torres, H., Garfias-Mesias, L.F., Paul, D.R. (2007): Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA–FTIR, *Thermochim. Acta* **457**, 92–102.

Cuadros, J., Linares, J. (1996): Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (3), 439-453.

Davis, R.D., Gilman, J.W., Sutto, T.E., Callahan, J.H., Trulove, P.C. DeLong, H.C. (2004): Improved thermal stability of organically modified layered silicates. *Clays Clay Min*. **52**, 171–179.

He, H., Ding, Z., Zhu, J., Yuan, P., Xi, Y., Yang, D., Frost, R.L. (2005): Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites. *Clays Clay Min*. **53** (3), 287-293.

Hedley, C.B., Yuan, G., Theng, B.K.G. (2007): Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. *Appl. Clay Sci.* **35**, 180–188.

Hökmark, H., Claesson, J. (2005): Use of an analytical solution for calculating temperatures in repository host rock. *Eng. Geology* **81**, 353–364.

Jeschke, F. (2007): Einfluss von Gammastrahlung auf die Sorptionsfähigkeit von Organotonen für Iod. Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, 111 S.

Karnland, O., Birgersson, M. (2006): Montmorillonite stability. With special respect to KBS-3 conditions. Technical Report TR-06-11, SKB, Sweden, 38 p.

Koh, S.M., Song, M.S., Takagi, T. (2005): Mineralogy, chemical characteristics and stabilities of cetylpyridinium-exchanged smectite. *Clay Minerals*, **40**, 213-222.

Lagaly, G., Fernandez Gonzales, M., Weiss, A. (1976): Problems in layer-charge determination of montmorillonites, *Clay Minerals* **11**, 173-187.

Lloret, A., Villar, M.V. (2007): Advances on the knowledge of the thermo-hydro-mechanical behaviour of heavily compacted ‘‘FEBEX’’ bentonite. *Phys. Chem. Earth* **32**, 701–715.

Meleshyn, A., Bunnenberg, C. (2005): Interlayer expansion and mechanisms of anion sorption of Na-montmorillonite modified by cetylpyridinium chloride: A Monte Carlo Study, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2271-2277.

Michel, R., Kirchhoff, K. (1999): Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen, Fachverband für Strahlenschutz e. V. – Köln: TÜV-Verlag.

Müller-Hoeppe, N., Lerch, C., Jobmann, M., Filbert, W. (2005): Gegenüberstellung erforderlicher Zwischenlagerzeiten und des Flächenbedarfs für Endlagerung hochradioaktiver Abfälle und ausgedienter Brennelemente in verschiedenen Wirtsgesteinen. *Atw* **50** (8/9), 510-515.

Müller-Vonmoos, M., Kahr, G. (1985): Langzeitstabilität von Bentonit unter Endlagerbedingungen. Technischer Bericht 85-25, Nagra, Schweiz, 19 p.

Nagra (2002): Project Opalinus Clay: Safety Report, Technical Report NTB 02-05, 472 S.

OECD/NEA (2005): Engineered barrier systems (EBS) in the context of the entire safety case. Workshop Proc., Las Vegas, U.S., 14 – 17 September 2004, 153 S.

Paul, D.R., Robeson, L.M. (2008): Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* **49**, 3187–3204.

Ray, S.S., Okamoto, M. (2003): Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* **28**, 1539–1641.

SKB (2006): Buffer and backfill process report for the safety assessment SR-Can. Technical Report TR-06-18, Svensk Kärnbränslehantering AB, ISSN 1404-0344, 201 S.

Stoeffler, K., Lafleur, P.G., Denault, J. (2008): Thermal decomposition of various alkyl onium organoclays: Effect on polyethylene terephthalate nanocomposites' properties. *Polymer Degrad. Stabil.* **93**, 1332–1350.

Tanaka, R., Hirayama, N. (2008): Crystal structure of benzethonium chloride monohydrate, *Anal. Sci*. **24**, 163-164.

Velde, B. (1995) Compaction and diagenesis. In *Origin and Mineralogy of Clays—Clays and the Environment,* B. Velde, ed., Springer, Verlag, 220–245.

Villar, M.V., P.L. Martín, P.L., Barcala, J.M. (2005): Modification of physical, mechanical and hydraulic properties of bentonite by thermo-hydraulic gradients. *Engineering Geology* **81**, 284– 297.

Wersin, P., Johnson, L.H., McKinley, I.G. (2007): Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100°C. A critical review. *Phys. Chem. Earth* **32**, 780–788.

Xie, W., Gao, Z., Liu, K., Pan, W.-P., Vaia, R., Hunter, D., Singh, A. (2001): Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochim. Acta* **367/368**, 339-350.

5 Einfluss ionisierender Strahlung

In der unmittelbaren Umgebung der Abfallbehälter ist das Barrierematerial einem starken ionisierenden Strahlungsfeld ausgesetzt, das während der ersten Zeit nach Verschluss des Endlagers durch Gamma- und Neutronen-Strahlung, nach Korrosion der Behälter und Austritt von Radionukliden zusätzlich durch Alpha- und Beta-Strahlung bestimmt wird. Die Höhe der Dosis ist abhängig von der Zusammensetzung und dem Alter des eingelagerten Kernbrennstoffs, sowie vom Behälterdesign. Reed et al. (1985) berechneten für Container mit zehn Jahre altem Brennstoff eine γ-Dosisrate für das Verfüllmaterial von etwa 0,3 bis 3,3 Gy h^{-1} in Abhängigkeit vom Abstand von der Container-Oberfläche und eine Gesamtdosis für das Material während der ersten 1000 Jahre von rund 0,7 MGy. Vilks et al. (1997) gehen von einer Dosisrate von 52 Gy h^{-1} für den Ton in der geotechnischen Barriere direkt nach der Einlagerung der Abfallbehälter aus. Für das schwedische Konzept [SKB 1999] wurde die Dosisrate an der Behälteroberfläche für 40 Jahre altem Brennstoff für γ-Strahlung mit 350 mGy h^{-1} und für Neutronen 20-40 mGy h^{-1} berechnet. Unter Einbeziehung der Unsicherheiten und Berücksichtigung verschiedener Behälterpositionen resultiert eine Dosisrate von 100-500 mGy h^{-1}. Für die Außenseite der geotechnischen Barriere (buffer) wird ein Wert von etwa 2 mGy h^{-1} angegeben, d.h die Dosisrate ist etwa um den Faktor 200 kleiner als an der Behälteroberfläche.

Ionisierende Strahlung verursacht unter anderem paramagnetische Defekte im Kristallgitter von Tonmineralen [Gournis et al. 2001, Calas et al. 2004]. Hauptsächlich wirkt sie über die bei Radiolyse des Wassers entstehenden Komponenten auf die Tone ein. Bei eisenreichen Bentoniten führt dies zum Beispiel zur Reduktion von drei- zu zweiwertigem Eisen. Wesentliche Änderungen der physiko-chemischen Parameter von Smectiten (Zwischenschichtaufbau, spezifische Oberfläche, Kationenaustauschkapazität, Schichtladung) wurden nach einer γ-Bestrahlung mit bis zu 1,1 MGy aus einer ^{60}Co-Quelle nicht beobachtet [Gournis et al. 2000, Plötze et al. 2003]. Auch Pusch et al. (1993) fanden bei MX-80-Bentonit nach einjähriger Exposition und einer Gesamtdosis von 32,7 MGy keine Änderungen der Wasserleitfähigkeit und der Kationenaustauschkapazität, sowie nur leichte Verschiebungen im Bestand an akzessorischen Mineralen.

[Huang und Chen 2004] berechnen aus den Angaben des SKB (1999) Gesamtdosen von 0,3 MGy, 0,6 MGy bzw. 1 MGy für die γ-Exposition des Materials für 100, 200

bzw. 330 Jahre. Sie fanden, dass die Quellhebung des bestrahlten Materials geringfügig niedriger ausfiel als der des unbehandelten Tons. Generell werden die Veränderungen von Tonen durch ionisierende Strahlung als gering eingeschätzt [Plötze et al. 2003, Negron et al. 2002].

Bisher sind wenige Informationen im Hinblick auf die Auswirkung ionisierender Strahlung auf Organotone verfügbar. Lediglich bei Gournis et al. (2000) finden sich Ergebnisse für drei verschiedene Organotone, die nach einer Behandlung mit einer Gesamtdosis von rund 84 kGy mehr oder weniger große Veränderungen der Zwischenschichtabstände in Abhängigkeit von der Kettenlänge der verwendeten Organokationen aufwiesen.

Darüber hinaus kann nur auf Hinweise aus anderen Bereichen zurückgegriffen werden. Beispielsweise untersuchten Dahl et al. (1988) den Einfluss ionisierender Strahlung auf organische Substanz anhand von Schieferproben, die sowohl Uran, wie auch organische Substanz, jeweils in unterschiedlichen Anteilen, enthielten. Sie stellten fest, dass es einen Zusammenhang zwischen dem H/C-Verhältnis und den erhaltenen Dosen in den Proben gab und dass insgesamt aromatische Kohlenstoffverbindungen stabiler waren als aliphatische. Bei der Untersuchung der Empfindlichkeit von heterocyclischen Stickstoff- und Schwefelverbindungen gegenüber γ-Strahlung stuften Berk und Gisser (1973) Pyridinium als besonders robust ein.

Des Weiteren geben Untersuchungen von Anioneneaustauscherharzen Hinweise auf die Stabilität von quartären Ammoniumverbindungen gegenüber ionisierender Strahlung, die solche Komponenten enthalten [Bartenev et al. 2002, Pillay 1986]. Auch hier erwiesen sich Systeme als stabiler gegenüber anderen, die aromatische Verbindungen mit konjugierten Bindungen in den funktionellen Gruppen hatten. Für die meisten von Pillay (1986) betrachteten Ionenaustauscher zeigten sich stärkere Schäden bei einer Gesamtdosis von 0,1 bis 10 MGy. Pyridinbasierte Austauscher werden als besonders haltbar eingestuft. Dies bestätigen auch die Untersuchungen von Nogami et al. (1996). Sie untersuchten einen solchen Austauscher und stellten fest, dass er nach einer Behandlung mit einer Gesamtdosis von 10 MGy in 6 M HCl-Lösung nur 10 % seiner Austauschkapazität eingebüßt hatte. C-C-Bindungen wurden zerstört, forciert durch die Anwesenheit von Sauerstoff, und es entstanden Nicotinsäure und andere Bruchstücke, die sich in über gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchungen nachweisen ließen. Es werden zwei Wir-

kungswege ionisierender Strahlung genannt, die zur Schädigung solcher Materialien führen, nämlich die direkte Einwirkung auf die Ionenaustauscher und die indirekte über Radiolyseprodukte, die sich in der Umgebung des Austauscherharzes bilden. Durch beide Mechanismen kann es bei der Bestrahlung organischer Verbindungen zu Bindungsbrüchen ('scission') kommen, wodurch größere oder kleinere Bruchstücke entstehen. Außer einer Trennung von Bindungen kann auch eine Bildung von Querverbindungen zwischen Molekülen verursacht werden ('cross-linking'). Zum Teil wird Gammastrahlung gerade wegen dieser Wirkung als Hilfsmittel eingesetzt. Zum Beispiel, um eine Vernetzung von Polyethylen in einer HDP-Folie (high-density polyethylene) auszulösen, um damit ihre Eigenschaften für die Weiterverarbeitung zu einer selektiven Membran zu optimieren [Ranogajec 2007]. Bei der Herstellung von Nanocompositen aus Organotonen und Polymeren wird Gammastrahlung ebenfalls als Hilfmittel genutzt. Dort initiiert sie beispielsweise eine Reaktion von bestimmten Organokationen mit Styrol-Monomeren über eine Radikal-Polymerisation, wenn die Organotone in einer Polystyrollösung mit einer Dosisrate von 65 Gy min^{-1} und einer Gesamtdosis von 190 kGy bestrahlt werden [Zhang et al. 2003].

5.1 Verwendetes Probenmaterial

Für die Untersuchung des Einflusses von ionisierender Strahlung auf die Struktur und die Sorptionsfähigkeit von Organotonen wurde das in Kapitel 2 beschriebene Material verwendet. Zusätzlich wurden Teilbelegungen mit untersucht, die 100, 90 und 80 % der KAK entsprachen. Auch in diesen Versuchsreihen wurde HDTMA später mit einbezogen. Daher fehlen Ergebnisse für die längste Bestrahlungsdauer.

Voruntersuchungen wurden im Rahmen einer Diplomarbeit mit anderem Material, gemacht, nämlich Volclay SPV 200 der Fa. Südchemie AG, Moosburg, belegt mit HDPy-, BE-, TPP-Chlorid in Mengen, die 170 % der KAK des Tons entsprachen [Jeschke 2007].

5.2 Versuchsdurchführung

Die Bestrahlung der Proben wurde am Hahn-Meitner-Institut in Berlin durchgeführt. Die dort vorhandene Panorama-Quelle besteht aus ^{60}Co-Stäben, die von einem Probentisch mit konzentrisch angeordneten Bohrungen umgeben ist. Dieser Aufbau er-

möglichte eine Anordnung der Proben um die Quelle herum, wobei die Halterungen für die Probengefäße, bestehend aus Kreissegmenten aus PVC, mit Gewindestangen in den Bohrungen fixiert werden können (Abb. 5.1 und 5.2). In Abhängigkeit vom Abstand zur Quelle wurden die Proben so mit einer Dosisrate von bis zu 700 Gy h^{-1} bestrahlt.

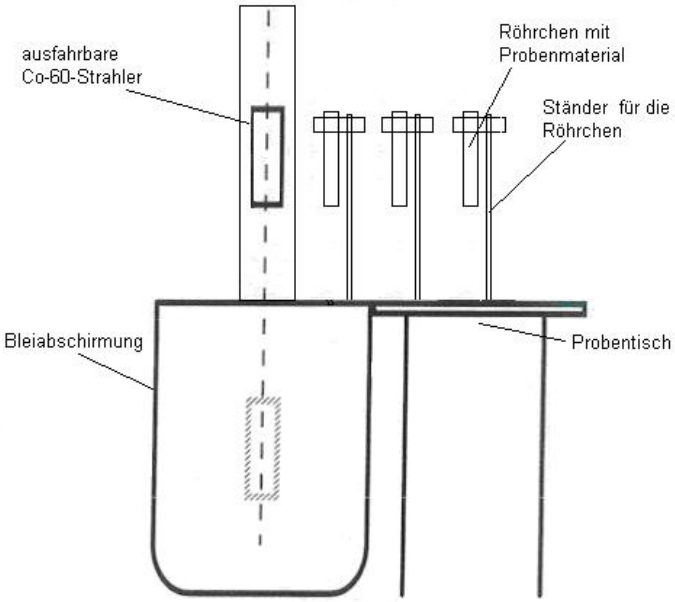


Abb. 5.1: ^{60}Co-Quelle und Anordnung der Probenständer: Querschnitt [aus: Jeschke, 2007].

Abb. 5.2: Anordnung der Probengefäße in unterschiedlichen Abständen um die Bestrahlungsquelle herum.

Abstand und Bestrahlungsdauer wurden so gewählt, dass sich Gesamtdosen von 0,2 bis 5,0 MGy ergaben. Im Anschluss an diese Behandlung wurden die Proben in Batchversuchen hinsichtlich ihrer Sorptionsfähigkeit für Iod überprüft (vergl. Abschnitt 2.4). Außerdem wurden Parameter wie Veränderungen der Zwischenschichtabstände und der pH-Werte untersucht.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Phänomenologie

Ähnlich wie bei den Versuchen zum Einfluss hoher Temperaturen, zeigten die mit γ-Strahlung behandelten Organotone Farbveränderungen von hellgrau hin zu Brauntönen. Außerdem entwickelten die mit mehr als 2 MGy behandelten Proben des BE-Bentonit einen intensiven Bittermandelgeruch. HDPy- und HDTMA-Bentonite rochen ebenfalls intensiv, der Geruch erinnerte jedoch eher an Fisch. Insgesamt nahm bei den Organotonen infolge der Behandlung die Benetzbarkeit mit zunehmender Behandlungsdauer ab.

5.3.2 Ergebnisse der Sorptionsmessungen

Bei allen untersuchten Organotonen war eine Abnahme der Sorption in Abhängigkeit von der Höhe der Dosis zu beobachten. Die stärkste Abnahme bei einer Konzentration von 10^{-2} mol L^{-1} KI in der Lösung zeigten BE- und HDTMA-Bentonit. Am stabilsten zeigte sich HDPy-Bentonit, der nach einer Gesamtdosis von 5 MGy lediglich rund 20% seiner Sorptionsfähigkeit verloren hatte, während BE- und TPP-Bentonit ca. 85 bzw. 81 % ihrer Sorptionfähigkeit eingebüßt hatten (Abb. 5.3). Dies bestätigt die Ergebnisse von Pillay (1986), der in einer Untersuchung der Auswirkung ionisierender Strahlung auf verschiedene Ionenaustauscher die pyridinbasierten als besonders haltbar eingestuft hatte. Rechnet man die relative Sorption der Organotone auf die absolute Iodmenge um, das heißt in g Iod pro kg Organoton, so kann man festhalten, dass von den umgerechnet 25,4 g Iod, die einem kg Organoton mit der Lösung angeboten werden, der HDPy-200-Bentonit nach einer Dosis von rund 2 MGy noch 24,5 g, der BE-200- 9,7 g und der TPP-150-Bentonit 2,2 g Iod zurückhalten kann (Abb. 5.4).

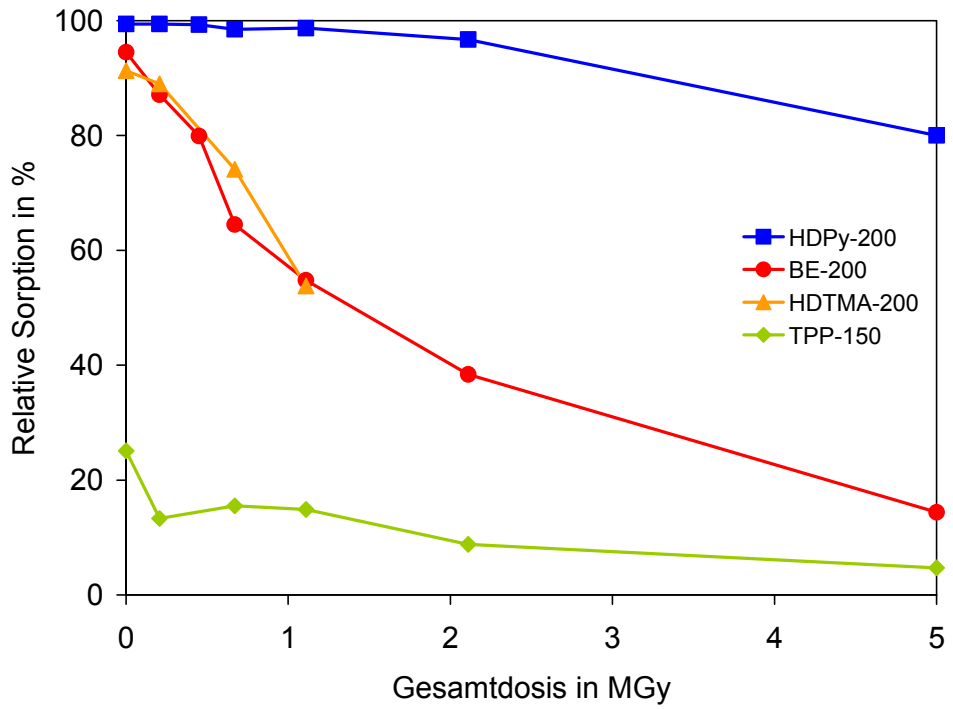


Abb. 5.3: Relative Sorption von Iod durch HDPy-200, BE-200, HDTMA-200 und TPP-150-Bentonit in Abhängigkeit von der Vorbehandlung mit steigenden γ-Dosen in Batchversuchen mit einer Iodkonzentration von 10^{-2} mol L^{-1}.

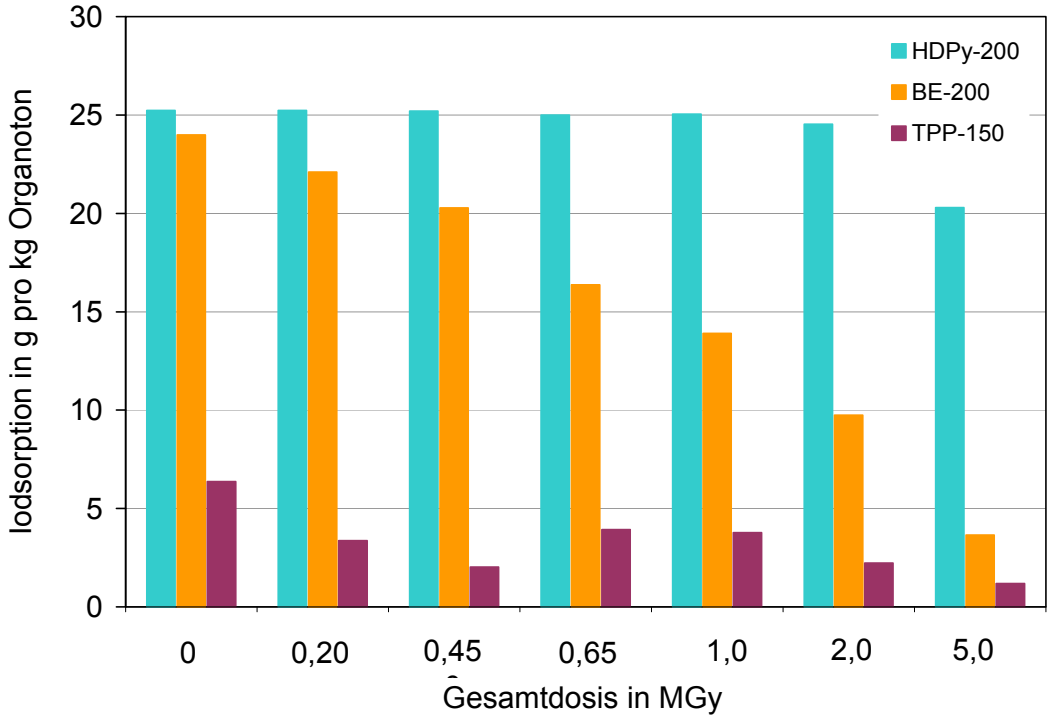


Abb. 5.4: Absolute Sorption von Iod durch HDPy-200, BE-200 und TPP-150-Bentonit in Abhängigkeit von der Vorbehandlung mit steigenden γ-Dosen in Batchversuchen mit einer Iodkonzentration von 10^{-2} mol L^{-1}.

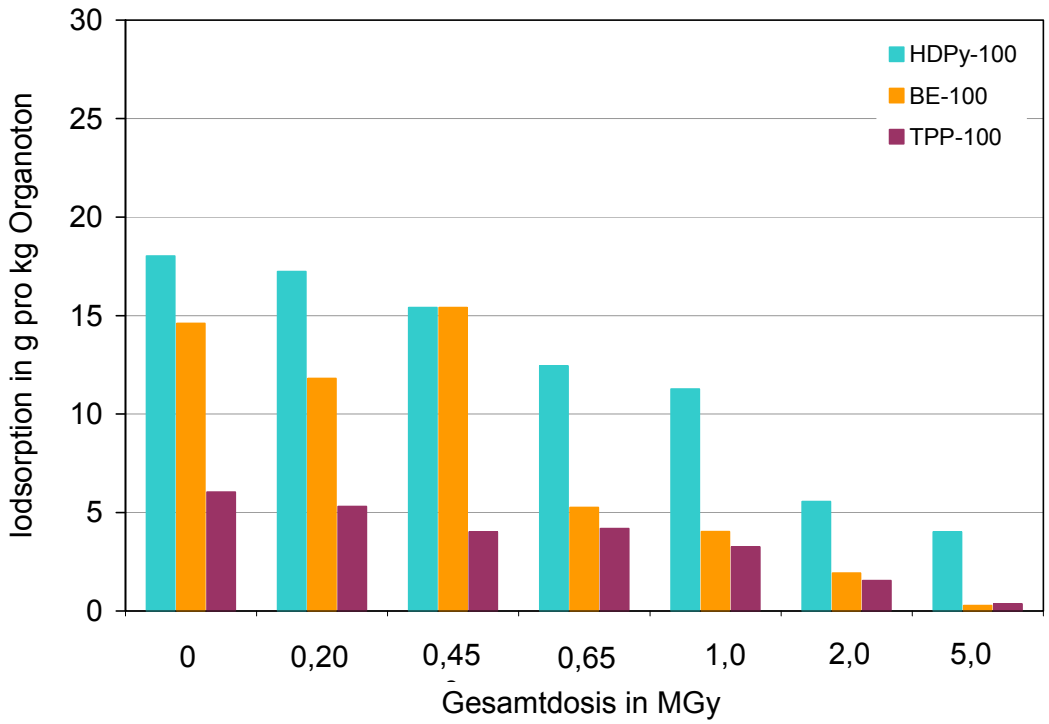


Abb. 5.5: Absolute Sorption von Iod durch HDPy-100, BE-100 und TPP-100-Bentonit in Abhängigkeit von der Vorbehandlung mit steigenden γ-Dosen in Batchversuchen mit einer Iodkonzentration von 10^{-2} mol L^{-1}.

Ist der Bentonit mit einer geringeren Menge an Organokationen belegt, ist seine Sorptionskapazität für Iod naturgemäß kleiner. Für die unbehandelten Organotone lagen die insgesamt sorbierten Iodmengen bei 18,0 g, 14,6 g bzw. 6,0 g für HDPy-, BE- bzw. TPP-Bentonit. Nach einer Dosis von 2 MGy waren die entsprechenden Mengen auf 5,6 g, 1,9 g bzw. 1,5 g abgesunken. Für die mit bzw. 90 % der KAK belegten Organotone lagen die sorbierten Iodmengen entsprechend niedriger (ohne Abb.).

5.3.3 Chemische und mineralogische Untersuchungen

Röntgendiffraktometrie: Die Größe der Zwischenschichträume der Silicatschichten wird als ein Maß für die Stabilität der Organotone herangezogen (vergl. Abschnitt 3.6). Tabelle 5.1 gibt die Ergebnisse einer Bestimmung der Zwischenschichtabstände von Organotonen vor und nach der Exposition gegenüber γ-Strahlung wieder. Die in der Tabelle aufgeführten Werte stammen aus den Untersuchungen von Jeschke (2007) für Material, das mit Mengen von Organokationen belegt war, die 170 % der KAK des Tons entsprachen. Die Zwischenschichtabstände für das nicht bestrahlte, mit 200 %, bzw. für TPP mit 150 % der KAK belegte Material waren aber annähernd

gleich: HDPy-Bentonit (200%) zeigte einen Schichtabstand von 2,03 nm, BE-Bentonit (200%) einen von 2,64 nm und 1,34 nm, und TPP-Bentonit (150%) 1,82 nm. Aus diesem Grund, und weil die Aufnahme der Organokationen sich bei Angeboten von 170 und 200 % der KAK nicht wesentlich unterscheidet (vergl. Abschnitt 3.1), kann davon ausgegangen werden, dass die Veränderungen der Zwischenschichtabstände analog verlaufen. Für HDPy-Bentonit zeigte sich, dass der Zwischenschichtabstand bis zu einer Dosis von 2 MGy stabil blieb und erst bei größeren Dosen abnahm, jedoch nicht den Ursprungswert eines unmodifizierten Bentonits von 1,40 nm erreichte. Auch für den BE-Bentonit ändern sich die Zwischenschichtabstände nur wenig, die Intensität des ersten Peaks (2,76 nm) nahm jedoch in seiner Intensität zugunsten des zweiten Peaks (1,58 nm) sehr ab. Das heißt, die Häufigkeit des größeren Schichtabstandes nahm ab, die des kleineren Schichtabstandes nahm zu. Für TPP blieb der Schichtabstand praktisch unverändert, die Peakintensität nahm nur wenig ab.

Tab. 5.1: Gemessene Zwischenschichtabstände der Organotone in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis [aus: Jeschke 2007].

Zwischeschicht-abstände in nm	**Dosis**					
Material	**0 kGy**	**0,25 MGy**	**0,50 MGy**	**1 MGy**	**2 MGy**	**4 MGy**
HDPy-170	2,05	2,05	2,05	2,01	2,05	1,96
BE-170 1.Peak	2,76	2,85	2,85	2,68	2,68	2,76
BE-170 2.Peak	1,52	1,55	1,58	1,58	1,58	1,58
TPP-170	1,84	1,88	1,88	1,84	1,88	1,84

<u>pH- und Eh-Messungen:</u> Wie bei allen Batchversuchen, so wurden auch bei dieser Versuchsserie routinemäßig pH-Werte und Redoxpotential der dekantierten Sortionslösungen gemessen. Es zeigte sich, dass die pH-Werte von HDPy- und BE-Bentonit mit steigender γ-Dosis erheblich absanken. Während die Werte aller Proben ohne Vorbehandlung im Bereich von pH 8 bis 9 lagen (8,7 – 9,0 – 9,3 – 7,9), wurde für HDPy-200 und BE-200 für die höchste Dosis (5 MGy) jeweils ein pH-Wert von 3,7 bestimmt. Bei TPP-150 sank der pH-Wert bei der gleichen Behandlung nur um gut eine pH-Einheit von 7,9 auf 6,7 (vergl. Abb. 5.6). HDTMA zeigte einen ähnlichen Verlauf der pH-Wert-Abnahme wie HDPy, beginnend bei einem etwas höheren An-

fangswert von pH 9,3. Leider fehlen auch hier die Daten für die längste Bestrahlungsdauer, so dass nicht zu erkennen ist, ob der Trend sich fortsetzt.

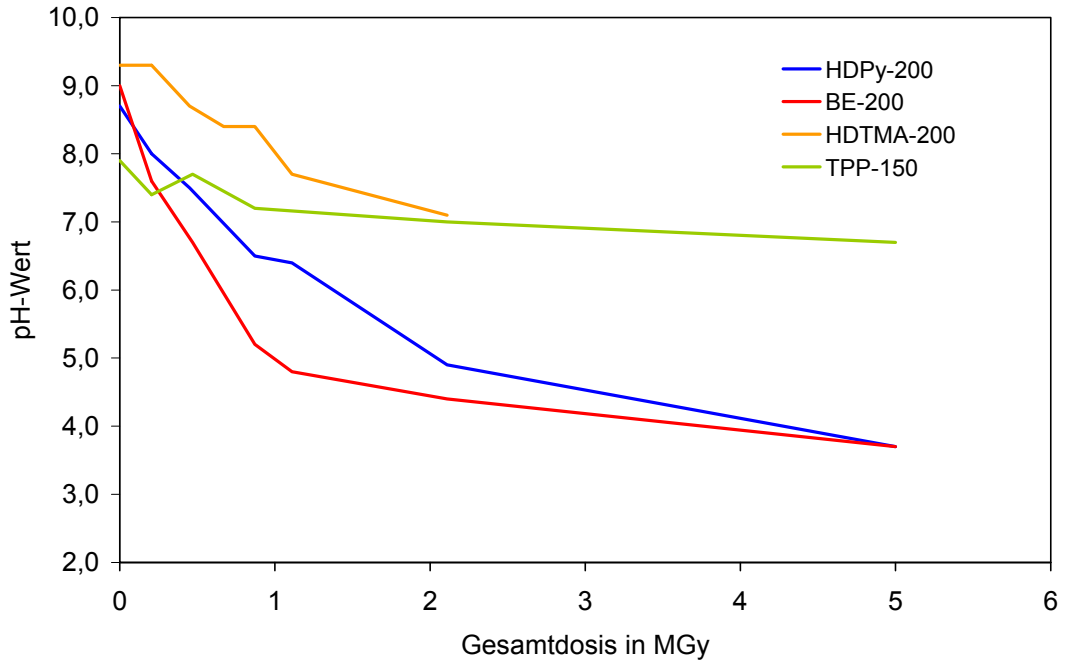


Abb. 5.6: pH-Werte in der Sorptionslösungen der Organotone in Abhängigkeit von der Vorbehandlung mit unterschiedlichen Strahlendosen.

Das Absinken der pH-Werte ist ein Hinweis darauf, dass sich infolge der Einwirkung von γ-Strahlung Carbonsäuren als Bruchstücke von den organischen Kationen gelöst haben könnten (Abb. 5.7). In den bereits zu Beginn des Kapitels erwähnten Untersuchungen von Nogami et al. (1996) zur Stabilität eines pyridinbasierten Ionenaustauschers fanden sich Nicotinsäure und andere Bruchstücke, die ein Molekulargewicht von 46 aufwiesen und von denen vermutet wurde, dass es sich um Ameisensäure handelte.

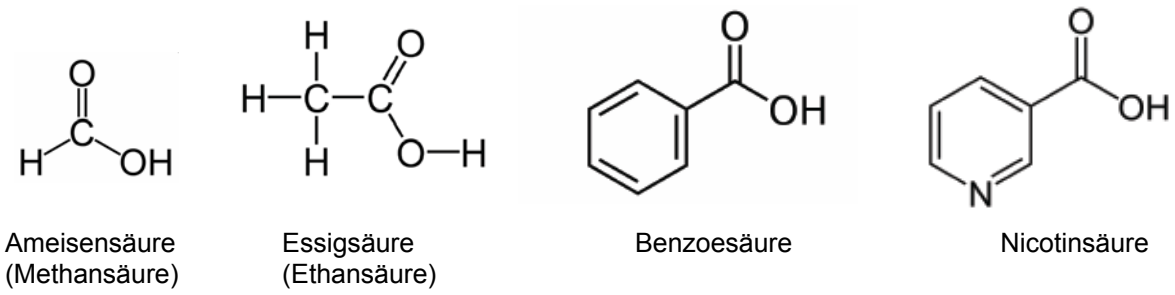


Abb. 5.7: Beispiele für Carbonsäuren als mögliche Bruchstücke der verwendeten Organokationen.

Nachweis von Benzaldehyd: Die mit mehr als 2 MGy behandelten Proben des BE-Bentonit verströmten einen intensiven bittermandelartigen Geruch, der charakteristisch für Benzaldehyd ist. Daher wurden die Proben auf die Existenz von Aldehyden untersucht. Aldehyde können mit Hilfe von fuchsinschwefeliger Säure ('Schiff'sches Reagens') nachgewiesen werden, die zunächst farblos ist. In Anwesenheit von Aldehyden reagiert das Fuchsin und verleiht der Probe eine intensive rotviolette Färbung. Abb. 5.8 stellt die Reaktion des Farbstoffes dar, Abb. 5.9 zeigt den Vergleich der Reaktionen einer unbestrahlten und einer gegenüber 2 MGy exponierten BE-Bentonit-Probe.

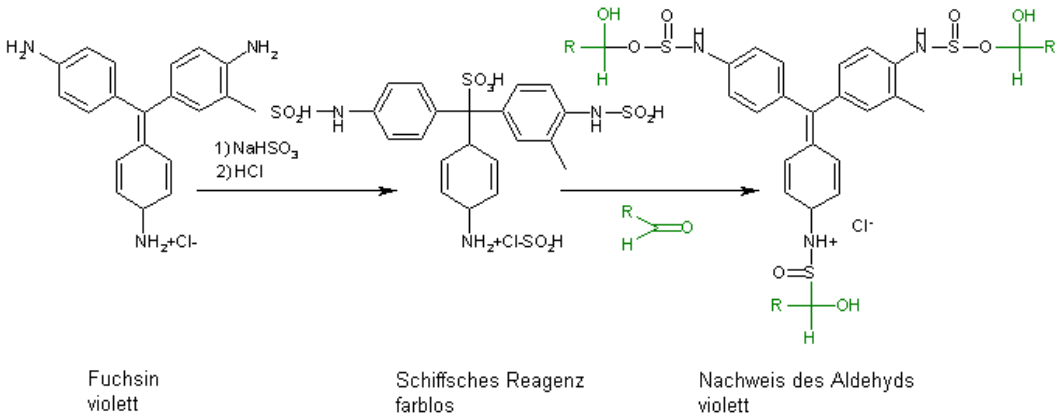


Abb. 5.8: Reaktion zum Nachweis von Aldehyden. Aus dem Farbstoff Fuchsin wird unter Zugabe von $NaHSO_3$ HCl das Schiff'sche Reagens, das sich in Anwesenheit von Aldehyden rotviolett verfärbt.

Wie Abbildung 5.9 zeigt, verursachte nur der behandelte Organoton eine Reaktion des Fuchsins und färbte sich rotviolett. Das beweist jedoch nur allgemein die Anwesenheit von Aldehyden, da der Test kein spezieller Nachweis für das im BE-Bentonit vermutete Benzaldehyd ist. Der beschriebene Nachweis zusammen mit dem typischen Geruch legt jedoch das Vorliegen von Benzaldehyd nahe, so dass angenommen werden kann, dass bei der Exposition gegenüber γ-Bestrahlung der endständige Benzolring des Benzethoniums (vergl. Abb. 2.1) mit einem Kettenrest vom Molekül abgetrennt wird. Aldehyde können als Zwischenschritt zur Bildung von Carbonsäuren dienen. Von Benzaldehyd ist bekannt, dass es leicht zu Benzoesäure weiteroxidiert wird.

Abb. 5.9: Nachweis von Aldehyden mit dem Schiff'schen Reagens. Das Reagensglas links im Bild enthält unbestrahlten Ton, das rechte enthält BE-Bentonit nach einer γ-Bestrahlung mit einer Gesamtdosis von 2 MGy.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Exposition von Organotonen gegenüber γ-Strahlung aus einer ^{60}Co-Quelle verursachte neben der Verfärbung des Materials, die in ähnlicher Weise auch bei der Einwirkung von erhöhten Temperaturen beobachtet wurde (vergl. Kap 4.2 und 4.3), eine z.T. intensive Geruchsentwicklung und – zumindest für HDPy- und BE-Bentonit – einen deutlichen Rückgang der pH-Werte in der Sorptionslösung. Dies, verbunden mit dem Nachweis von Aldehyden für BE-Bentonit nach Dosen von mehr als 2 MGy, weist darauf hin, dass es durch die Einwirkung zu Bindungsbrüchen ('bond cleavage') kommt, in deren Folge die Bruchstücke der organischen Verbindungen kurzkettige Carbonsäuren bilden. Hier, wie auch bei der Einwirkung von erhöhten Temperaturen, kommt dem Sauerstoff im System eine Schlüsselrolle zu. Dieser forciert nach einer Spaltung von C-H- und C-C- Bindungen die Säurebildung.

Mit Hinsicht auf eine Verwendung der Organotone als Barrierematerial muss an dieser Stelle berücksichtigt werden, dass genau wie bei den Versuchen zur Temperatureinwirkung (vergl. Abschnitt 4.4) der Organoton nur locker in Glasgefäße eingefüllt und nicht verdichtet wurde. Das zog als Konsequenz ein sehr großes Porenvolumen, und unter den gegebenen Bedingungen die Anwesenheit einer großen Menge Sau-

erstoff während der Bestrahlung nach sich. In verdichtetem Material sind der Porenraum, und damit die Sauerstoffmenge, sehr begrenzt. Darüber hinaus wird erwartet, dass der Sauerstoff in einem Endlager innerhalb von einigen Jahren bis einigen Jahrzehnten vollständig verbraucht sein wird [Nagra 2002], in Anwesenheit von Mikroorganismen, wie sie im schwedischen Endlagerkonzept mit einbezogen werden, sogar innerhalb von wenigen Tagen [Puigdomenechet al. 2001]. Unter diesem Aspekt wäre die Oxidation von Bruchstücken der Kohlenstoffketten aus einem Organoton zu Carbonsäuren nicht in größerem Ausmaß zu befürchten. Weiterhin wurden die hier untersuchten Organotone vergleichsweise hohen Dosen ausgesetzt. Für die von [Huang und Chen 2004] aus den Angaben des SKB (1999) berechnete Gesamtdosis von 1 MGy für die γ-Exposition des Materials für 330 Jahre hatte der HDPy-Bentonit noch ca. 99 % seiner ursprünglichen Sorptionskapazität, BE-, TPP und HDTMA-Bentonit jeweils rund 60 %. Ausgedrückt in absoluten Zahlen waren dies sorbierte Iodmengen von 25,1 g, 13,9 g, 3,8 g und 13,7 g pro kg HDPy-, BE, TPP- bzw. HDTMA-Bentonit. Der HDPy- Bentonit zeigte sich insgesamt also am stabilsten gegenüber der Einwirkung ionisierender Strahlung, was nach Ergebnissen anderer Untersuchungen zu erwarten war [Berk und Gisser 1973, Pillay 1986].

In Anbetracht der in Kapitel 4 und 5 gewonnenen Ergebnisse über die Stabilität der untersuchten Organotone könnte eine Anordnung des Materials, wie in Abb. 5.10 (B) eine Möglichkeit darstellen, die aus den Behältern nach der Korrosion entweichenden Kationen und Anionen wirksam zurückzuhalten.

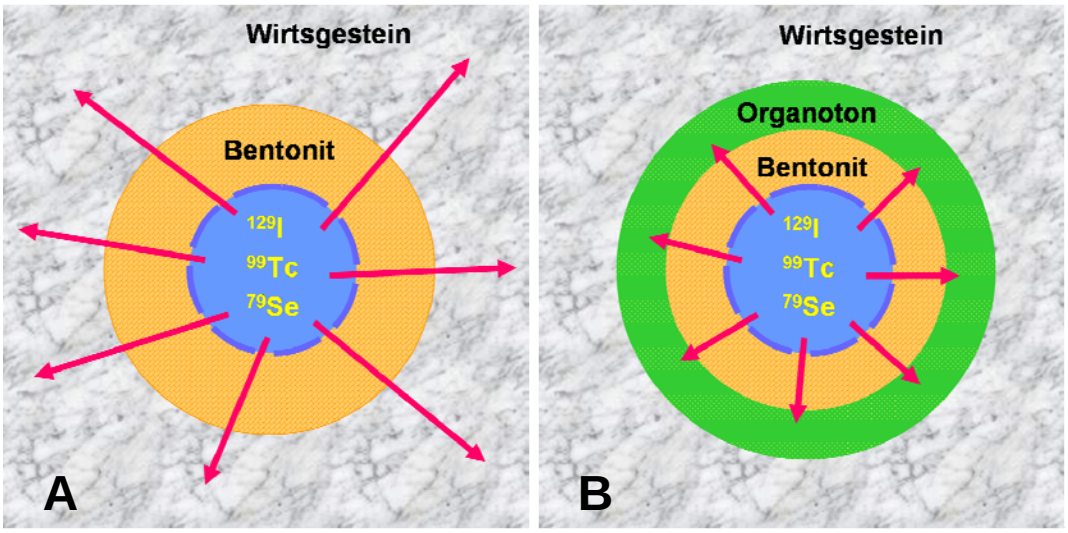


Abb. 5.10: Mögliche Anordnung von reinem Bentonit (A) und Bentonit und Organoton (B) als geotechnische Barriere um einen Abfallbehälter herum.

In einer äußeren Lage, durch eine Schicht reinen Bentonits von der Behälteroberfläche getrennt, wäre der Organoton Bedingungen hinsichtlich Temperaturen und Strahlungsfeld ausgesetzt, die seine Sorptionseigenschaften in ausreichendem Maße intakt lassen.

5.5 Literatur zu Kapitel 5

Bartenev, S.A., Zachinyaev, G.M., Nazin, E.R., Lazarev, L.N., Kalashnikov, V.M., Romanovskii, V.N., Strelkov, S.A., Firsin, N.G., Egorov, G.F., Hyder, M.L. (2002): Radiation-chemical resistance of anion exchangers and safety of sorption processes in nitric acid solutions: III. Radiation-chemical resistance of VP-1AP anion exchanger. Radiochemistry **44** (2), 157-161.

Berk, S., Gisser, H. (1973): Radiation chemistry of nitrogen and sulfur heterocyclics. *Radiation Research* **56**, 71-82.

Calas, G., Allard, T., Balan, E., Morin, G., Sorieul, S. (2004): Radiation-induced effects in nonradioactive natural materials: Mineralogical and environmental significance. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **792**, 81-92.

Dahl, J., Hallberg, R., Kaplan, I.R. (1988): Effects of irradiation from uranium decay on extractable organic matter in the Alum Shales of Sweden. *Org. Geochem*. **12** (6), 559-571.

Gournis, D., Mantaka-Marketou, A.E., Karakassides, M.A., Petridis, D. (2001): Ionizing radiation-induced defects in smectite clays. *Phys. Chem. Minerals* **28**, 285-290.

Gournis, D., Mantaka-Marketou, A.E., Karakassides, M.A., Petridis, D. (2000): Effect of γ-irradiation on clays and organoclays: a Mössbauer and XRD study. *Phys. Chem. Minerals* **27**, 514-521.

Huang, W.-H., Chen, W.-C., (2004): Swelling behavior of a potential buffer material under simulated near field environment. *J. Nuc. Sci. Technol.* **41** (2), 1271–1279.

Jeschke, F. (2007): Einfluss von Gammastrahlung auf die Sorptionsfähigkeit von Organotonen für Iod. Diplomarbeit Leibniz Universität Hannover, 113 S.

Nagra (2002): Project Opalinus Clay: Safety Report, Technical Report NTB 02-05, Nagra, Wettingen, Schweiz, 360 S.

Negron, A., Ramos, S., Blumenfeld, A.L., Pacheco, G., Fripiat, J.J. (2002): On the structural stability of montmorillonite submitted to heavy γ-irradiation. *Clays Clay Min.* **50** (1), 35-37.

Nogami, M., Fujii, Y., Sugo, T. (1996): Radiation resistance of pyridine type anion exchange resins for spent fuel treatment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **203** (1), 109-117.

Pillay, K.K.S. (1986): A review of the radiation stability of ion exchange materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **102** (1), 247-268.

Plötze, M., Kahr, G., Hermanns Stengele, R. (2003): Alteration of clay minerals – gamma-irradiation effects on physicochemical properties. *Appl. Clay Sci.* **23**, 195-202.

Puigdomenech, I., Ambrosi, J.-P., Eisenlohr, L., Lartigue, J.-E., Banwart, S.A., Bateman, K., Milodowski, A.E., West, J.M., Griffault, L., Gustafsson, E., Hama, K., Yoshida, H., Kotelnikova, S., Pedersen, K., Michaud, V., Trotignon, L., Rivas Perez, J., Tullborg, E.L. (2001): O_2 depletion in granitic media. The REX project. SKB TR-01-05, Svensk Kärnbränslehantering AB, 86 S.

Pusch, R., Karnland, O., Lajudie, A., Decarreau, A. (1993): MX 80 clay exposed to high temperatures and gamma radiation. SKB Technical Report TR-93-03, Svensk Kärnbränslehantering AB, 47 S.

Ranogajec, F. (2007): Effect of solvent on radiation grafting and crosslinking of polyethylene. *Rad. Phys. Chem.* **76**, 1381–1384.

Reed, D.T., Bonar, S.D., Weiner, M.F. (1985): Gamma and alpha radiation levels in a basalt high-level waste repository: Potential impact on container corrosion and packing properties. Rockwell Hanford Opreations Report RHO-BW-SA-462P, 16 S.

SKB (1999): Deep repository for spent nuclear fuel. SR 97 – Post-closure safety. SKB TR-99-06, Main Report, Volume I, Svensk Kärnbränslehantering AB, 216 S.

Vilks, P., Goulard, M., Stroes-Gascoyne, S., Haveman, S.A., Bachinski, D.B., Hamon, C.J., Comba, R. (1997): Organic material in clay-based buffer materials and its potential impact on radionuclide transport. Atomic Energy of Canada Ltd., AECL-11706, 20 S.

Zhang, W.A., Chen, D.Z., Xu, H.Y., Shen, X.F., Fang, Y.E. (2003): Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ-ray irradiation technique. *European Polymer Journal* **39**, 2323–2328.

6 Wechselwirkungen mit Mikroorganismen

Mikroorganismen, zu denen Bakterien, Archaeen, Pilze, Mikroalgen und Protozoen gehören, sind äußerst anpassungsfähig und besiedeln zum Teil Bereiche mit - aus anthropozentrischer Sicht - extremen Lebensbedingungen. Hohe Salzgehalte der Umgebung stellen ebenso wenig ein Hindernis für eine Besiedlung dar wie sehr niedrige oder sehr hohe pH-Werte, hohe Drücke oder Temperaturen [Edwards 1990].

Ein sehr hitzeresistenter Organismus ist das Bakterium *Pyrolobus fumarii*, das Temperaturen bis zu 113°C toleriert [Blöchl et al. 1997]. Lange Zeit wurde angenommen, dies sei die Obergrenze für die Existenz von Leben [Stetter 1999]. Inzwischen wurde jedoch ein Archaeen-Vertreter ('Stamm 121') identifiziert, der bei Temperaturen zwischen 85 und 121°C teilungsfähig bleibt [Kashefi und Lovely 2003].

Auch große Tiefen stellen keine Begrenzung für die Besiedlung von Lebensräumen für Mikroorganismen dar. Colwell et al. (1997) berichten über Mikroorganismen, die in Sandstein-Bohrkernen aus >2000 m Tiefe gefunden wurden. Im schwedischen Granit wurden Bakterien in Bohrlöchern bis 860 m Tiefe gefunden [Pedersen und Ekendahl 1990]. In den untersuchten Grundwässern hielten sich methanogene, wie auch sulfatreduzierende Bakterien auf. Szewzyk et al. (1994) isolierten, ebenfalls in Schweden, themophile Bakterien aus Bohrkernen, die aus Tiefen > 3500 m stammten. Stevens (1997) geht davon aus, dass 'subsurface lithoautotrophic microbial ecosystems' (SLME) in den meiste Aquifern großer Gesteinskörper aus magmatischem Gestein existieren. Als begrenzender Faktor für die Besiedlung von potentiellen Lebensräumen wirkt hauptsächlich die Verfügbarkeit von freiem Wasser [Schlegel et al. 2007].

Auch ionisierende Strahlung wird von einigen Mikroorganismen, wie z.B. Deinococcus radiodurans toleriert [Battista 1997, Fredrickson et al. 2000]. Die große Widerstandsfähigkeit von D. radiodurans gegen die Einwirkung ionisierender Strahlung hat ihre Ursache in den DNA-Reparaturmechanismen, die dem Bakterium innewohnen. Mattimore und Battista (1996) kommen zu dem Schluss, dass diese Fähigkeit zufällig als Konsequenz einer Anpassung des Bakteriums gegenüber Austrocknung erworben wurde. Resistenz gegen Trockenheit erfordert erhebliche DNA-Reparaturfähigkeiten, ebenso wie das im Bezug auf Resistenz gegen Strahlenschäden der Zelle erforderlich ist.

6.1 Mikroorganismen im Endlager

Endlager für radioaktive Abfälle stellen keine sterile Umgebung dar. Vielmehr befinden sich sowohl im Wirtsgestein (Ton-, Festgestein) bereits Organismen, als auch in den Materialien, die von der Oberfläche stammen und zum Bau verwendet werden.

Die potentiellen Gefahren, die die mikrobielle Aktivität für Behälter mit radioaktiven Abfällen birgt, erwachsen aus der Produktion von korrosiven Metaboliten (Sulfide, Acetat, Nitrit), z.B. durch die Bildung einer korrosionsfördernden aggressiven Umgebung unter Biofilmen. Weiterhin kann durch die Aktivität der Mikroorganismen das geochemische Milieu beeinflusst werden (pH, Eh, Komplexierungsvermögen) und dadurch die Löslichkeit und die Migration von Radionukliden. Mobile Organismen können freigesetzte Radionuklide adsorbieren, als Kolloide agieren und so die Migration der Radionuklide durch die geotechnische Barriere beschleunigen. Mikrobielle Gasproduktion kann zum Druckaufbau in der Barriere führen und dadurch deren Effizienz herabsetzen [Stroes-Gascoyne et al. 2007].

Die im Wirtsgestein vorhandenen Organismen stammen zumeist aus den Grundwasserleitern [Jain et al. 1997, Pedersen und Ekendahl 1990, Pedersen 2008, Aoki 2009] und gehören zu unterschiedlichen Gruppen: aerobe und anaerobe (einschl. fakultative) heterotrophe Bakterien, darunter denitrifizierende, stickstofffixierende, sulfatreduzierende und methanogene Bakterien. Mauclaire et al. (2007) fanden autochtone Mikroorganismen im Opalinuston. Es konnten allerdings nur wenige, sehr kleine Organismen von ca. 0,15 µm Durchmesser kultiviert werden, von denen einige sulfatreduzierende Bakterien waren.

Bei den mit dem Bau- und Verfüllmaterial eingetragenen Organismen handelt es sich ebenfalls um heterotroph lebende aerobe und anaerobe Organismen. Stroes-Gascoyne et al. (2007) fanden in Bentonit-Blöcken eines Tunnel-Verschluss-Experiments sechs Jahre nach dem Einbau sowohl im Innern von Bentonitblöcken, wie auch an den Grenzflächen zum Wirtsgestein und anderen Verschlussmaterialien kultivierbare Populationen von heterotrophen Aerobiern und Anaerobiern, z.B. sulfat- und nitratreduzierende Bakterien. In den an den Grenzflächen entnommenen Proben wurden mehr heterotrophe aerobe und nitratreduzierende Populationen gefunden als im Inneren der Blöcke, was auf den größeren Porenraum in diesen Bereichen und die dort möglicherweise längere Zeit andauernden aeroben Bedingungen zurückgeführt wird. Fukunaga et al. (2005) untersuchten eine Bentonit-Lagerstätte und fanden

eine geringe, mit der Tiefe abnehmende Anzahl von Mikroorganismen – aerobe und anaerobe heterotrophe Bakterien. Sie schlossen aus dem Vergleich der Zählungen mit den von ihnen untersuchten Bentoniteigenschaften, dass entweder die mit zunehmender Tiefe steigende Lagerungsdichte, bzw. geringer werdende Porosität dafür verantwortlich gemacht werden muss oder ein Filtereffekt des Materials.

Untersuchungen an verschieden verdichteten Bentonit-Proben, die mit zwei Gattungen sulfatreduzierender Bakterien beimpft waren, zeigten, dass diese bei hohen Lagerungsdichten des Bentonits, die mit einer niedrigen Wasseraktivität einhergingen, nicht lange überleben konnten. Desulfomicrobium baculatum überlebte 60 Tage bei einer Dichte von 1,5 g cm^{-3}. Desulfovibrio sp. überlebte nur einen Tag bei dieser Dichte. Beide Gattungen überlebten einem Tag bei einer Dichte von 1,8 g cm^{-3}, und waren bei einer Dichte von 2,0 g cm^{-3} gar nicht lebensfähig [Motamedi 1996, Pedersen 2000].

Stroes-Gascoyne et al. (2009) gehen davon aus, dass Mikroorganismen in einem Endlager nur in einem metabolisch inaktiven (dormanten) Zustand bzw. als Sporen überleben können, wenn im verdichteten Bentonit Quelldrücke > 2 MPa und eine Wasseraktivität von $a_w < 0{,}96$ herrschen, was bei einer Verdichtung des Materials auf 1,6 g cm^{-3} oder höher bei einem Salzgehalt des Porenwassers ≤ 50 g L^{-1} erreicht wird.

6.2 Mikrobieller Abbau von Tensiden

Für Organotone ist neben dem möglichen Einfluss von Mikroorganismen nach dem Einbau als geotechnische Barriere noch der Zeitraum zwischen Herstellung und Einbau zu berücksichtigen, in dem Veränderungen stattfinden könnten, die zur Herabsetzung ihrer Sorptionsfähigkeit führen. Sofern das Material an der freien Atmosphäre gelagert wird, ist es der Besiedlung durch Mikroorganismen, die mit Staub oder Regen eingetragen werden, ausgesetzt. Viele der zur Herstellung von Organotonen verwendeten Stoffe sind allerdings Bestandteile von Desinfektionsmitteln [Boethling 1984, Gilbert und Moore 2005]. So wirken quartäre Ammoniumverbindungen, die zu den kationischen Tensiden gehören, z.B. auf die Zellwand und das Cytoplasma von Mikroorganismen, lassen dessen Bestandteile koagulieren und präzipitieren, und greifen in die Atmung und Glycolyse der Mikroorganismen ein, bzw. hemmen das oxidative System [Denyer 1995, Gilbert und Moore 2005, Maadan und Tyagi 2008].

QACs sind jedoch keine universellen antimikrobiellen Agentien. Auch treten gelegentlich Resistenzen auf [Ko et al. 2007]. Des Weiteren sind bestimmte Mikroorganismen in der Lage, quartäre Alkylammoniumverbindungen (QACs) abzubauen, indem sie das Ende der Alkylkette hydroxylieren und in einem zweiten Schritt die C-alkyl-N-Bindung auflösen [van Ginkel 1992 und 1996]. Dies setzt allerdings aerobe Bedingungen voraus und die Abbaubarkeit hängt neben anderen Strukturmerkmalen von der Länge der Alkylkette ab [Garcia et al. 2001, Ying 2006]. Je länger die Alkylkette ist, desto schlechter sind ihre Löslichkeit und damit die Bioverfügbarkeit. Unter anaeroben Bedingungen fanden Garcia et al. (1999) eine hohe Persistenz von kationischen Tensiden. Unter den untersuchten Bedingungen fand lediglich ein sehr schwacher Primärabbau statt, jedoch kein Endabbau.

6.3 Einfluss von Mikroorganismen auf Organotone

Um der Frage nachzugehen, ob die Organotone während einer Phase der Zwischenlagerung potentiell durch mikrobiellen Abbau gefährdet sind, wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche durchgeführt. Die Wechselwirkung der Organotone mit Mikroorganismen wurde über Bestimmung der Lebendkeimzahl, in einem Agardiffusionstest und über Bestimmung der Dehydrogenase-Aktivität untersucht. Es handelt sich dabei um sehr einfache Tests, die die Frage naturgemäß nicht erschöpfend beantworten können. Dazu wären Untersuchungen nötig, die den Umfang dieses Projektes weit übersteigen würden. Die Ergebnisse geben jedoch wichtige Hinweise für die Beurteilung des Materials.

6.3.1 Bestimmung der Lebendkeimzahlen

Zur Bestimmung der Keimzahl wurde das Koch'sche Plattengussverfahren ausgewählt, das gegenüber direkten Zählverfahren, wie etwa der mikroskopischen Zählung gefärbter Präparate, den Vorteil aufweist, dass nur die lebenden, vermehrungsfähigen Keime erfasst werden. Es basiert auf der Annahme, dass jeder Keim bei der Bebrütung eine Kolonie ausbildet, die dann mit bloßem Auge sichtbar ist. Bei der Angabe der Anzahl spricht man dann von koloniebildenden Einheiten (KBE). Da sich meistens zu viele Keime im zu untersuchenden Substrat befinden, wird eine Verdünnungsreihe in Zehnerpotenz-Schritten hergestellt, also 1:10 (10^{-1}), 1:100 (10^{-2}), 1:1.000 (10^{-3}), 1:10.000 (10^{-4}) etc. Die Keimzahl der Probe ergibt sich aus der Anzahl der Kolonien auf der Platte, multipliziert mit dem jeweiligen Verdünnungsfaktor. Abb.

6.1 zeigt das Prinzip des Verfahrens. Nachteile dieses Verfahrens sind das mögliches Zusammenklumpen von Zellen, wodurch die Kolonienzahl unterschätzt werden kann, die mangelhafte Erfassung dormanter Organismen sowie die hohe Selektivität. Letztere ist darauf zurückzuführen, dass nur die Mikroorganismen erfasst werden, die auf dem gewählten Substrat vermehrungsfähig sind. Wegen der unterschiedlichen Ansprüche von Bakterien ist es nicht möglich ein Nährsubstrat zu entwickeln, das allen gerecht wird.

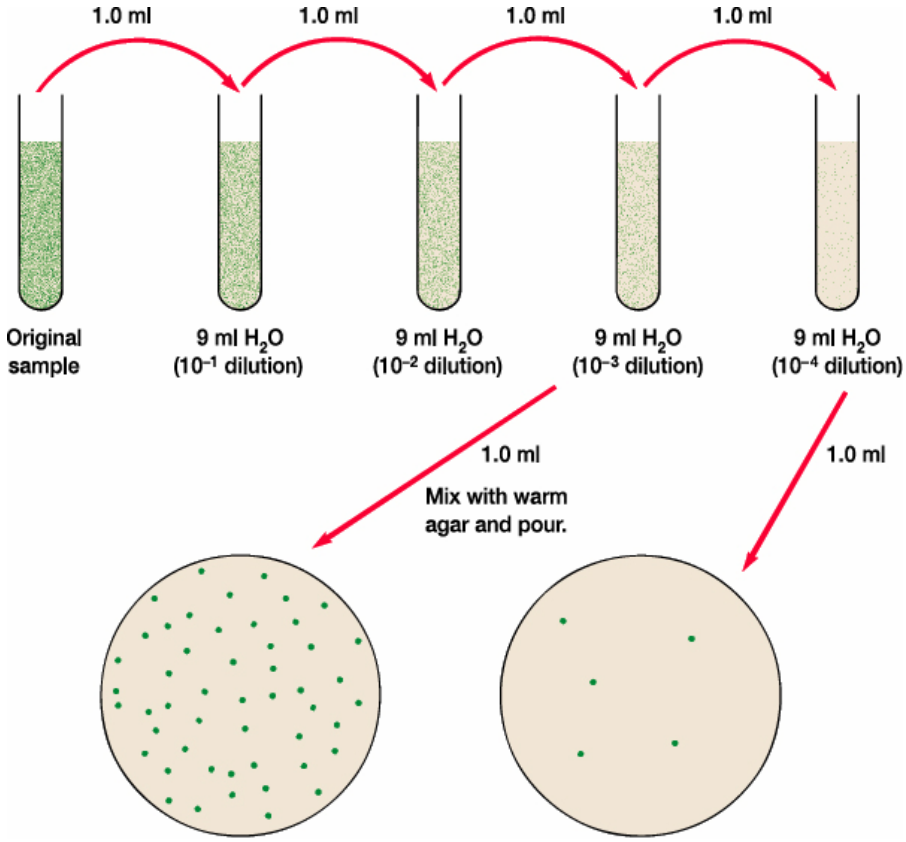


Abb. 6.1: Prinzip des Koch'schen Plattengussverfahrens (Quelle: http://cms.daegu.ac.kr/sgpark/microbiology/pour.jpg)

Verwendetes Material: Drei unterschiedlich behandelte Varianten der vier Organoton wurden in diesem Versuch getestet: das nach Herstellung im Labor in Flaschen aufbewahrte (HDPy-lab etc.), das im Freien exponierte (HDPy-exp etc., vergl. Abschnitt 6.3.2) und zusätzlich Material, das mit 28 kGy γ-sterilisiert worden war (HDPy-ste etc.).

Für die Dispergierungslösung wurden 2 g Natriumpolyphosphat (Fa. Merck) in einem 1000 mL Messkolben mit bidestilliertem Wasser aufgelöst und bis auf 1 L aufgefüllt. 10,2 g luftfeuchter Organoton, der einer Menge von 10 g Trockensubstanz ent-

sprach, wurde in eine Flasche mit 90 mL autoklavierter Dispergierlösung gegeben und 30 Minuten auf einem Horizontalschüttler geschüttelt.

Als Kulturmedium wurde Standard II-Nähragar von Merck (Best.-Nr. 1.07883) verwendet. 25 g des Nähragars wurden in 1 L bidestilliertem Wasser gegeben, anschließend in einem Autoklaven bei 121°C gelöst und gleichzeitig sterilisiert. Der noch flüssige Nähragar wurde im Wasserbad bei 60°C aufbewahrt.

Zu den verwendeten Arbeitsgeräten gehören neben den entsprechenden Glasbehältern, Petrischalen und Pipetten, ein Autoklav, eine Laminar-Flow-Bank, ein Inkubator, ein Binokular und ein Wasserbad.

Versuchsdurchführung: Ausgehend von den Tonsuspensionen wurden unter sterilen Bedingungen Verdünnungsreihen von 10^{-2} bis 10^{-8} angelegt, für die sterilisierten Tone nur bis 10^{-5}. Für jede Verdünnungsstufe wurden fünf Petrischalen als Parallelproben angelegt, für die sterilisierten Tone drei. Dazu wurden jeweils 0,1 mL der entsprechenden verdünnten Tonsuspension in eine Petrischale pipettiert und 10 mL des Nähragars dazugegeben. Die Petrischalen wurden geschwenkt, um die Suspension im Agar gleichmäßig zu verteilen. Nach dem Erstarren des Agars wurden die Petrischalen mit Parafilm verschlossen und im Inkubator für 9 Tage bei 28°C bebrütet.

Ergebnisse: Für die Berechnung der Bakterienzahl werden üblicherweise nur die Verdünnungsstufen herangezogen, aus denen sich zwischen 20 und 300 Kolonien pro Platte bilden konnten [Schinner et al. 1993]. Petrischalen mit plattenüberwuchernden oder schleierbildenden Riesenkolonien werden verworfen. Tab. 6.1 gibt einen Überblick über die erzielten Ergebnisse. Auf den γ-sterilisierten Organotonen fand erwartungsgemäß kein Bakterienwachstum statt. Das traf auch auf das analog behandelte, nicht modifizierte Ausgangsmaterial zu. Auch die im Labor in Glasflaschen aufbewahrten Organotone zeigten bei keiner der Verdünnungsstufen Bakterienwachstum. Die Platten mit dem nicht modifizierten Bentonit aus dem Labor zeigten für die Verdünnungsstufen 10^{-2} und 10^{-3} hohe Keimzahlen von 27.200 bzw. 61.000 KBE. Auch bei der nächsten Verdünnungsstufe wurden noch einzelne Kolonien gefunden, die Platten konnten jedoch wegen zu geringer Keimzahl nicht ausgewertet werden (n.a.). Bei den im Freien exponierten Organotonen fand sich lediglich für TPP-Bentonit Keimwachstum auf den beimpften Platten. In den beiden höchsten Verdünnungsstufen waren zu viele Platten überwuchert und gingen nicht in die Bewertung mit ein, für

die Stufe 10^{-4} wurde eine Keimzahl von 487.000 ermittelt. Auch auf den Platten der nächsten Verdünnungsstufe konnten sich noch einzelne Kolonien bilden.

Tab. 6.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Lebendkeimzahlbestimmung für die verschiedenen Organotone nach unterschiedlicher Behandlung (n.a. = nicht auswertbar). Angegeben sind jeweils die Mittelwerte von 5 Parallelproben.

Verdünnung				Verdünnung			
HDPy	**-ste**	**-lab**	**-exp**	**BE**	**-ste**	**-lab**	**-exp**
10^{-2}	0	0	0	**10^{-2}**	0	0	0
10^{-3}	0	0	0	**10^{-3}**	0	0	0
10^{-4}	0	0	0	**10^{-4}**	0	0	0
10^{-5}	0	0	0	**10^{-5}**	0	0	0
10^{-6}	---	0	0	**10^{-6}**	---	0	0
10^{-7}	---	0	0	**10^{-7}**	---	0	0
10^{-8}	---	0	0	**10^{-8}**	---	0	0
HDTMA	**-ste**	**-lab**	**-exp**	**TPP**	**-ste**	**-lab**	**-exp**
10^{-2}	0	0	0	**10^{-2}**	0	0	n.a.
10^{-3}	0	0	0	**10^{-3}**	0	0	n.a.
10^{-4}	0	0	0	**10^{-4}**	0	0	487.000
10^{-5}	0	0	0	**10^{-5}**	0	0	n.a.
10^{-6}	---	0	0	**10^{-6}**	---	0	0
10^{-7}	---	0	0	**10^{-7}**	---	0	0
10^{-8}	---	0	0	**10^{-8}**	---	0	0
MX-AmCol	**-ste**	**-lab**	**-exp**				
10^{-2}	0	27.200	---				
10^{-3}	0	61.000	---				
10^{-4}	0	n.a.	---				
10^{-5}	0	0	---				
10^{-6}	---	0	---				
10^{-7}	---	0	---				
10^{-8}	---	0	---				

6.3.2 Agardiffusionstest:

Der Agardiffusionstest ist ein klassisches Nachweisverfahren, das aktuell als Screeningtest für Antibiotikarückstände in Fleisch von Schlachttieren verwendet wird [Bendix 2003]. Sein Prinzip beruht auf der Diffusion eines antibakteriell wirksamen Stoffes in einem festen Nährboden, der mit einer definierten Keimsaat beimft wurde, und der Ausbildung von messbaren Hemmzonen nach Inkubation.

Testorganismus: Als Testorganismus wurde Bacillus subtilis ausgewählt, ein ubiquitäres grampositives, stäbchenförmiges, begeißeltes Bakterium von 2 bis 3 µm Länge. Wie alle Vertreter der Gattung Bacillus ist B. subtilis ein aerob lebender Endosporenbildner. Das Bakterium kann aus Wasser, Boden und Luft isoliert werden, sein natürlicher Lebensraum sind die Rhizosphäre und die obersten Bodenschichten. B. subtilis ernährt sich chemoorganohetreotroph, ist in Stresssituationen sehr anpassungsfähig und in der Lage, seinen Stoffwechsel schnell auf alternative Nahrungs- bzw. Energiequellen umzustellen. In überlebensgefährdenden Situationen ist das Bakterium in der Lage, dormante Endosporen zu bilden, die resistent gegen Austrocknung, hohe Temperaturen und andere Stressfaktoren sind [Schlegel 2007].

Versuchsdurchführung: Als Kulturmedium wurde Testagar pH 8,0 für Hemmstofftests (Fa. Merck) verwendet. Der Agar wurde nach Vorschrift angesetzt, autoklaviert und nach Abkühlen auf 50°C unter sterilen Bedingungen in einer clean bench mit einer B. subtilis (BGA)-Sporensuspension (Best.-Nr. 1.10649.0001) inokuliert. Sterile Petrischalen wurden mit dem so vorbereiteten Agar ausgegossen, und nachdem dieser sich verfestigt hatte, ebenfalls unter sterilen Bedingungen jeweils ein Loch von 1 cm Durchmesser in die Mitte jeder Schale gestanzt. Jeweils 0,1 g der zu testenden Organotone (HDPy-, BE-, TPP-, HDTMA-Bentonit, jew. entspr. 200 % der KAK modifiziert) wurden in dieses Loch gefüllt und mit 100 bis 150 µl sterilem bidestilliertem Wasser angefeuchtet, um Kontakt mit dem Testagar herzustellen.

Die so präparierten Petrischalen wurden 24 Stunden im Inkubator bei 30 °C bebrütet und nach 24 Stunden die entstandenen Hemmhöfe mit einem Messschieber ausgemessen. Bei der Messung der Hemmhöfe wurde die geringste Distanz zwischen Testsubstanz und bakterienbesiedelter Zone gewertet. Wegen des Auftretens von präparationsbedingten Artefakten an der Grenze zwischen Probe und Agarschicht wurden nur Hemmhöfe > 2 mm in die Wertung mit einbezogen.

Als Kontrolle dienten Agarschalen ohne Probe, Schalen mit nicht modifiziertem Bentonit und solche, die mit Streptomycin bzw. Cycloheximid (beide Fa. Merck) als Testsubstanz versehen waren.

Ergebnisse: Bei der Auswertung der Ergebnisse ergab sich folgendes Bild: die Kontrollproben (nur Agar, mit B. subtilis inokuliert) waren nach 24 Stunden Inkubationszeit vollständig mit Kolonien von B. subtilis besiedelt. Auf den Platten mit dem nicht modifizierten Bentonit waren neben B. subtilis noch andere Mikroorganismen zu er-

kennen. Die mit den Wirkstoffen Streptomycin und Cycloheximid versehenen Agarplatten wiesen ausgedehnte Hemmhöfe um die Stanzung herum auf. Wie Tab. 6.2 zeigt, sind auch bei den mit den reinen Salzen bestückten Platten Hemmzonen mit Ausdehnungen von 10,7 mm (HDTMA) bis 29,7 mm (TPP) zu erkennen (siehe auch Abb. 6.2).

Tab. 6.2: Ergebnisse des Agardiffusionstests. Angeben ist jeweils die geringste Distanz zwischen Testsubstanz und bakterienfreier Zone. Es wurden nur Hemmhöfe > 2mm gewertet.

Probe	**Hemmhof (mm)**	**Probe**	**Hemmhof (mm)**
HDPy / Salz	11,50	BE / Salz	15,60
HDPy-lab	4,50	BE-lab	11,55
HDPy-exp	5,50	BE-exp	11,65
HDTMA / Salz	10,70	TPP / Salz	29,70
HDTMA-lab	7,20	TPP-lab	2,00
HDTMA-exp	8,10	TPP-exp	1,80
MX-AmCol	(überwuchert)		
Streptomycin	27,40		
Cycloheximid	17,90		

Die Organoton-Proben wirkten sich sehr unterschiedlich auf das Wachstum von B. subtilis aus. Während HDPy-, BE- und HDTMA-Bentonit noch deutliche Hemmhöfe um die Probe herum verursachten und damit eine deutliche bakterizide Wirkung zeigten, lag die Wirkung von TPP-Bentonit auf den Testorganismus an der Nachweisgrenze. Das heißt, TPP hemmte in Salzform von allen untersuchten Organokationen am stärksten das Wachstum von B. subtilis, in Verbindung mit Bentonit war jedoch keine Hemmwirkung nachweisbar (vergl. Abb. 6.3).

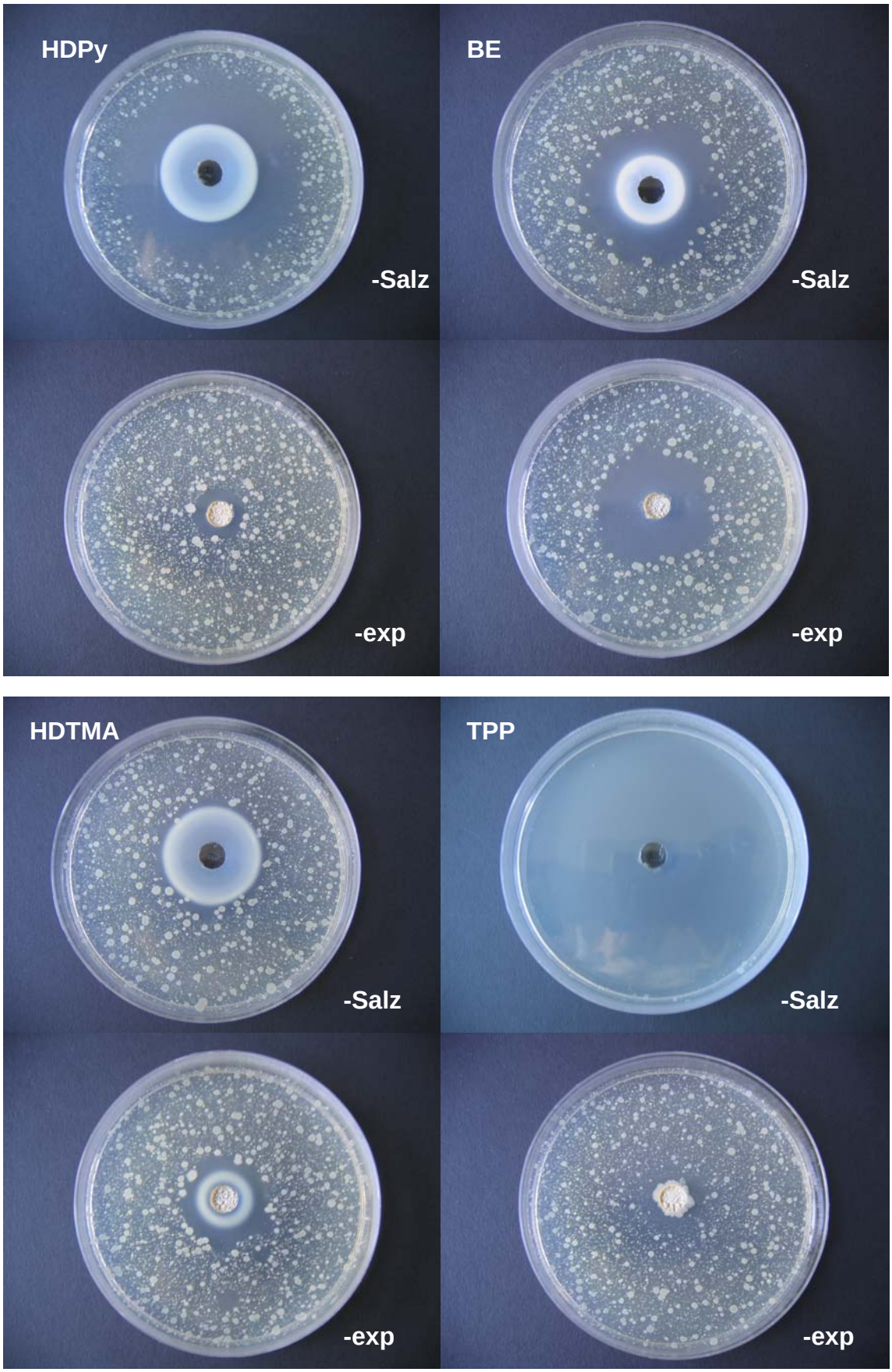


Abb. 6.2: Ergebnisse des Agardiffusionstests für unterschiedliche Organokationen bzw. Organotone (-Salz = Organokation in Chloridform, -exp = Organoton im Freien exponiert).

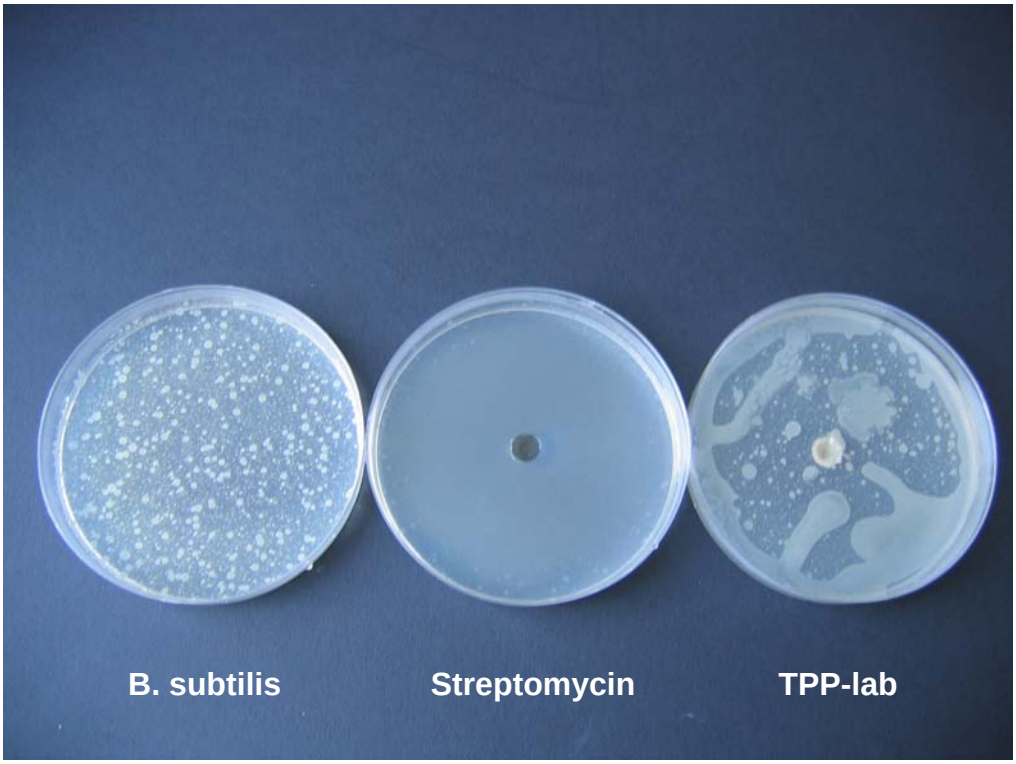


Abb. 6.3: Vergleich des Ergebnisses des Agardiffusionstests von TPP-lab mit einer Kontrollplatte ohne Probe (B. subtilis) und einer Kontrollplatte mit Antibiotikum (Streptomycin).

6.3.3 Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität

Dehydrogenasen sind ein wesentlicher Bestandteil des Enzymsystems sämtlicher Mikroorganismen. Sie bewirken die Oxidation organischer Verbindungen durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen. Die Dehydrogenaseaktivität dient als Indikator für biologische Redoxsysteme und kann als Maß für die Intensität mikrobieller Stoffumsetzungen im Boden angesehen werden [Dunger und Fiedler 1997]. Die beiden grundlegenden Methoden zur Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität (DHA) sind das von Thalmann (1968) beschriebene 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC)-Verfahren, das in modifizierter Form in DIN 19733-1 festgelegt ist, und das von Trevors (1982, 1984a) vorgeschlagenen 2-(4-Iodophenyl-3(4-nitrophenyl)-5-phenyltetrazoliumchlorid (INT) –Verfahren [DIN 19733-2]. Bei ersterem dient TTC anstelle von Sauerstoff als Elektronenakzeptor. Das farblose TTC wird von den Dehydrogenasen zu rotem Triphenylformazan reduziert, das nach Extraktion mit einem Extraktionsmittel photometrisch bestimmt werden kann. Die Intensität der Rotfärbung dient als Maß für die DHA. Beim zweiten Verfahren wird, analog zu der ersten Methode, INT zu

INTF (Iodonitrotetrazolium-formazan) reduziert. Die TTC-Methode ist wesentlich unempfindlicher als das mit INT arbeitende Verfahren [Benefield et al. 1977, Trevors 1984b, von Mersi und Schinner 1991]. Weiterhin fand Trevors (1984b) in seinen Untersuchungen, dass pH-Wert, Temperatur, O_2-Konzentration und andere Parameter deutlichen Einfluss auf die Höhe der gefundenen DHA hatten. Es ist daher schwierig, die DHA für verschiedene Böden zu vergleichen. Einem Vergleich von identischem Material, das lediglich unterschiedlich gelagert wurde, stehen diese Feststellungen jedoch nicht entgegen.

Verwendetes Material: Das für diesen Versuch verwendete Material bestand zum einen aus den für die übrigen Untersuchungen hergestellten Organotonen (HDPy-, BE-, TPP-, HDTMA-Bentonit, vergl. Kap. 2.3). Dieses Material wurde nach der Herstellung und Gefriertrocknung üblicherweise verschlossen in Weithalsflaschen aus Glas im Labor aufbewahrt und bekam in dieser Testreihe die Bezeichnung HDPy-lab, BE-lab usw.. Außerdem kam für diesen Versuch Material zum Einsatz, das in Kunststoffbehältern für 6 Wochen Im Freien gelagert wurde und so den natürlichen Befeuchtungs- und Austrocknungszyklen ausgesetzt war. Diese Tone erhielten die Bezeichnung HDPy-exp usw.. Weiterhin wurden Blindproben als Kontrolle in die Messungen mit einbezogen.

Die für die Untersuchung verwendeten Chemikalien und Geräte waren 2-(4-Iodophenyl-3(4-nitrophenyl)-5-phenyltetrazoliumchlorid (INT) und Iodonitrotetrazoliumformazan (INTF) (beide von Sigma-Aldrich), N,N-Dimethylformamid (DMF) und Acetonitril (beide von MercK), Faltenfilter (Schleicher & Schuell Typ 602 h ½, < 2 µm), Photometer, Inkubator (30±1°C), geeignete Erlenmeyerkolben, Reagensgläser, Trichter, Pipetten.

Für die Kalibrierlösungen wurde eine Stammlösung aus 5 mg Iodonitrotetrazoliumformazan, gelöst in 50 mL Acetonitril, hergestellt und diese entsprechend mit Acetonitril weiterverdünnt, so dass eine Kalibrierreihe von 0 bis 60 µg INTF pro mL daraus resultierte. Für die Herstellung der INT-Lösung wurden 0,06 g INT in einen Messkolben eingewogen, 50 µL DMF dazugegeben, das Ganze bis auf 25 mL aufgefüllt und zum Lösen für ca. 20 Minuten ins Ultraschallbad gegeben. Die Lösung wurde anschließend bis zum Gebrauch im Dunkeln aufbewahrt.

Versuchsdurchführung: Der Versuch wurde nach dem Verfahren von Mosher et al. (2003) mit Acetonitril als Extraktionsmittel durchgeführt.

Jeweils 0,1 g Organoton wurde in ein Reagenzglas eingefüllt, mit 0,5 mL bidestilliertem Wasser angefeuchtet und bei Raumtemperatur 30 Minuten lang stehen gelassen. Anschließend wurden 0,5 mL INT-Lösung dazugegeben und die Suspension gut geschüttelt. Die Proben wurden für genau 4 Stunden bei 40°C inkubiert. Die Inkubationsdauer hatte sich in Vorversuchen als optimal herausgestellt. Für die Extraktion des in dieser Zeit gebildeten INTF wurden 10 mL Acetonitril dazugegeben, das Reagezglas gut geschüttelt und die Suspesion nach 10 Minuten auf einen Faltenfiter gegeben. Das INFT in der filtrierten Lösung wurde sofort photometrisch gegen den Nullwert (reines Acetonitril) bei 485 nm bestimmt. Jedes Versuchsglied bestand aus drei Parallelproben.

Um den Beitrag des reinen Tons zum Messwert zu bestimmen, wurde für jedes Versuchsglied gleichzeitig eine Variante mit abgetöteten Mikroorganismen hergestellt. Der Ablauf war so, wie oben beschrieben, mit dem Unterschied, dass zur Abtötung der Organismen nach dem Befeuchten des Tons 3 mL Acetonitril zugegeben wurden und erst nach einer Wartezeit von 10 Minuten die Zugabe von INT erfolgte. Die restliche Prozedur verlief analog zum beschriebenen Verfahren.

Die Konzentrationen an INTF wurden aus der Kalibrierkurve unter Abzug des Blindwerts (reines Acetonitril) ermittelt. Bei der Berechnung der DHA wurde der Beitrag des Organotons abgezogen, die Werte werden in µg INTF pro g Trockenmasse angegeben.

Ergebnisse: Abb. 6.4 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse des Vergleichs zwischen im Labor und im Freien aufbewahrten Proben. Die im Labor aufbewahrten Organotone wiesen eine deutlich größere Menge INTF im Filtrat, und damit eine höhere Mikroorganismentätigkeit, auf als das bei den im Freien exponierten Proben der Fall war. Für BE-lab und HDTMA-lab lagen die Werte jeweils ca. 2,5-mal höher als die für BE-exp und HDTMA-exp. Für HDPy-lab wurden 6,5-mal höhere Werte ermittelt als für HDPy-exp. Insgesamt zeigte HDPy-Bentonit jedoch im Vergleich die geringsten INTF-Werte. Bei keiner der Varianten, bei der vor der Inkubation eine Acetonitrilzugabe erfolgte, um alle Mikroorganismen abzutöten, war eine Färbung aufgetreten. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die gefundenen INTF-Mengen ausschließlich auf Mikroorganismen-Aktivität zurückzuführen sind.

Der TPP-Bentonit konnte mit dieser Methode nicht untersucht werden, da die INT-Lösung sich während der Inkubation nicht stark genug verfärbte und die Extinktions-

werte bei der Messung unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Da für die TPP-Bentonite bei der Bestimmung der Lebendkeimzahlen und beim Agardiffusionstest Hinweise auf Anwesenheit von Mikroorganismen gefunden wurden, kann man hier davon ausgehen, dass nicht die fehlende Mikroorganismentätigkeit für die schwache Färbung verantwortlich war, sondern dass ein anderer Faktor die Reduktion von INT zu INTF verhinderte.

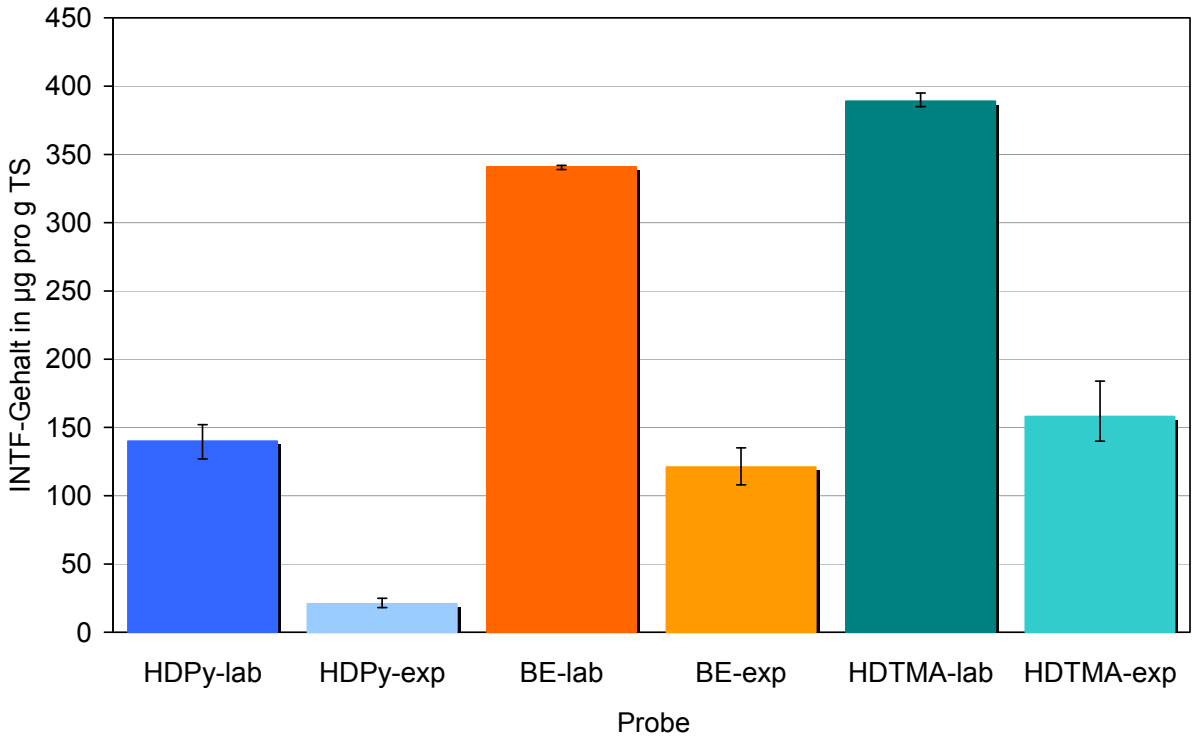


Abb. 6.4: INTF-Gehalte in Suspensionen verschiedener Organotone als Maß für die Aktivität von Mikroorganismen.

Umgerechnet auf µmol g^{-1} ergeben sich Werte, die von 0,04 bis 0,77 µmol g^{-1} reichen. Sie liegen in dem Bereich, den Mosher et al. (2003) für verschiedene Böden (sandigen Lehm und Ackerboden) angeben, nämlich 0,04 – 0,6 µmol g^{-1} h^{-1}. Die gesamte von diesen Autoren genannte Spanne für INTF-Werte reicht von 0,002 µmol g^{-1} h^{-1} für Sandstein bis 3,2 µmol g^{-1} h^{-1} für ein Flusssediment.

6.4 Diskussion der Ergebnisse

Aus der Literatur geht hervor, dass bei Verschluss eines Endlagers in einer tiefen geologischen Formation viele Mikroorganismen anwesend sein werden, und zwar solche, die aus Grundwasserleitern zuwandern und die, die mit dem Verfüllmaterial eingetragen werden. Infolge der angestrebten starken Verdichtung des Materials sind die Möglichkeiten für die Aktivitäten von Mikroorganismen jedoch sehr begrenzt. Die kleinsten Bakterien haben etwa eine Größe von 0,2 µm, während die Poren in verdichtetem, gequollenem Bentonit im Nanometer-Bereich liegen [Masurat et al. 2009] und eine Porengröße von < 0,2 mm kaum mikrobielle Aktivität zulässt [Fredrickson et al 1997]. Weiterhin werden Wasseraktivitäten von a_w < 0,96 und Drücke von > 2 MPa bei einer Lagerungsdichte der Bentonitbarriere von 1,6 g cm^3 erreicht und als ausreichend angesehen, um die mikrobielle Aktivität so weit einzuschränken, dass sie zu vernachlässigen ist. Von den verbleibenden Mikroorganismen wird angenommen, dass sie zwar als Sporen überdauern, aber nach und nach sterben, bis die Bentonitbarriere schließlich steril ist [Pedersen 2000, Stroes-Gascoyne 2009]. Daher ist vermutlich nicht zu erwarten, dass Mikroorganismentätigkeit einen entscheidenden Einfluss auf das Barrierematerial ausübt, sobald es in ein Endlager eingebaut wurde.

Was auf die unbehandelten Bentonite zutrifft, stimmt auch für die Organotone weitgehend. Im verdichteten Zustand weisen sie enge Porendurchmesser auf, die Poren sind nicht kontinuierlich, so dass nicht zu erwarten ist, dass Mikroorganismentätigkeit uneingeschränkt stattfinden kann.

Weiterhin werden viele Organotone, die unter Verwendung von kationischen Tensiden hergestellt wurden, von Mikroorganismen wegen deren z.T. bioziden Wirkung kaum besiedelt. Das zeigt der Vergleich von HDPy-, BE- und HDTMA-Bentonit mit nicht modifiziertem Ton bei der Bestimmung der Lebendkeimzahl und im Agardiffusionstest. TPP, das nicht zu dieser Gruppe zählt, zeigte in der Salzform im Agardiffusionstest eine große Hemmwirkung (was vermutlich auf den hohen Salzgehalt zurückzuführen ist), nicht aber in Verbindung mit dem Bentonit. Es gibt viele Hinweise, dass Mikroorganismen sehr wohl in der Lage sind, kationische Tenside abzubauen. In den hier verwendeten – und sehr begrenzten – Testreihen wurden nur Bacillus subtilis und die ohnehin vorhandenen Mikroorganismen untersucht, jedoch keine Spezialisten, so dass die Aussagekraft der Versuche sehr begrenzt ist.

Die Lebendkeimzahlbestimmung ist beispielsweise sehr selektiv, begründet durch die Auswahl des Nährmediums. Bei Verklumpen der Mikroorganismen werden außerdem die Organismenzahlen unterschätzt. Möglicherweise liegen hier die Gründe für die unterschiedlichen Ergebnisse der durchgeführten Tests (Lebendkeimzahlbestimmung und Dehydrogenaseaktivität) zustande.

Bei der Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität war zu erkennen, dass es Aktivität von Mikroorganismen in Organotonen gab, dass diese jedoch bei im Freien gelagerten Organotonen geringer war als bei Material, das im Labor gelagert worden war. Die Befürchtung, dass MO die Tone während einer Zwischenlagerzeit vermehrt besiedeln könnten, konnte - zumindest in diesem kurzen Test – nicht bestätigt werden. Das Gegenteil war der Fall. Es ist zu vermuten, dass die Trockenphasen während der Exposition im späten Frühjahr zu lange andauerten, so dass die meisten MO abstarben oder sich versporten. Die Lagerung im Freien wirkte vermutlich ähnlich wie eine fraktionierte Sterilisation (Tyndallisation), bei der die Proben an drei aufeinanderfolgenden Tagen für 30 Minuten in strömendem Dampf auf 100°C erhitzt und dazwischen bei Brutschranktemperatur aufbewahrt werden, um die Sporen auskeimen zu lassen und die entstandenen vegetativen Zellen bei der nächsten Erhitzung abzutöten [Schlegel et al. 2007].

6.5 Literatur zu Kapitel 6

Aoki, K., Sugita, Y., Chijimatsu, M., Tazaki, K. (2009): Impacts of Thermo-Hydro-Mechanical Experiments on the Microbial Activity in Compacted Bentonite at the Kamaishi Mine, Northeast Japan. *Appl. Clay Sc*i., accepted.

Battista, J.R. (1997): Against all odds: The survival strategies of Deinococcus radiodurans*. Annu. Rev. Microbiol*. **51**, 203–224.

Bendix, A. (2003): Entwicklung einer Methode zum Nachweis von Rückständen ausgewählter Antibiotika und Chemotherapeutika in Hühnereiern mittels mikrobiologischem Hemmstofftest. Diss., Tierärztliche Hochschule Hannover, 158 S.

Benefield, C.B., Howard, P.J.A., Howard, D.M. (1977): The estimation of dehydrogenase activity in soil. *Soil Biol. Biochem*. **9**, 67-70.

Blöchl, E., Rachel, R., Burggraf, S., Hafenbradl, D., Jannasch, H.W., Stetter, K.O. (1997): Pyrolobus fumarii, gen. and sp. nov., represents a novel group of archaea, extending the upper temperature limit for life to 113°C. *Extremophiles* **1**,14–21.

Boethling, R.S. (1984): Review: Environmental fate and toxicity in watewater treatment of quaternary ammonium surfactants. *Water Res.* **18** (9), 1061-1076.

Colwell, F.S., Onstott, T.C., Delwiche, M.E., Chandler, D., Fredrickson, J.K.,Yao, Q.-J., McKinley, J.P., Boone, D.R., Griffith, R., Phelps, T.J., Ringelberg, D., White, D.C., LaFreniere, L., Balkwill, D., Lehmann, R.M., Konisky, J., Long, P.E. (1997): Microorganisms from deep, hig temperatture sandstones: constraints on microbial colonization. *FEMS Microbiol. Rev*. **20**, 425-435.

Denyer, S.P. (1995): Mechanisms of Action of Antibacterial Biocides. *Int. Biodeterioration & Biodegradation* **36** (3-4), 221-245.

DIN 19733-1: Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität in Böden. Teil 1: Verfahren mit TTC (1998).

DIN 19733-2: Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität in Böden. Teil 2: Verfahren mit INT (1998).

Dunger, W., Fiedler, H.J. (Hrsg.) (1997): Methoden der Bodenbiologie. 2. Aufl., Verlag Gustav Fischer, Jena, 539 S.

Edwards, C.A. (ed.) (1990): Microbiology of extreme environments. Open University Press, Milton Keynes, 218 p.

Fukunaga, S., Jintoku, T., Iwata, Y., Nakayama, M., Tsuji, T., Sakaya, N., Mogi, K., Ito, M. (2005): Investigation of Microorganisms in Bentonite Deposits. *Geomicrobiology Journal*, **22**, 361–370.

Fredrickson, J.K., McKinley, J.P., Bjornstad, B.N., Long, P.E., Ringelberg, D.B., White, D.C., Krumholz, L.R., Sulfita, J.M., Colwell, F.S., Lehmann, R.M., Phelps, T.J. (1997): Pore-size constraints on the activity and survival of subsurface bacteria in a Late Cretaceous shale-sandstone sequence, northwestern New Mexico. *Geomicrobiology Journal* **14**, 183-202.

Fredrickson, J.K., Kostandarithes, H.M., Li, S.W., Plymale, A.E., Daly, M.J. (2000): Reduction of Fe(III), Cr(VI), U(VI), and Tc(VII) by Deinococcus radiodurans R1. *Appl. Environ. Microbiol.* **66** (5), 2006-2011.

García, M.T., Campos, E., Sánchez-Leal, J., Bibosa, I (1999): Effect of the alkyl chain length on the anaerobic biodegradadability and toxicity of quaternary ammonium based surfactants. *Chemosphere* **38** (15), 3473-3483.

García, M.T., Ribosa, I., Guindulain, T., Sánchez-Leal, J., Vives-Rego, J. (2001): Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment. *Environmental Pollution* **111**, 169-175.

Gilbert, P., Moore, L.E. (2005): Cationic antiseptics: Diversity under a commen epithet. *J. Appl. Microbiol*. **99**, 703-715.

Jain, D.K., Stroes-Gascoyne, S., Providenti, M., Tanner, C., Cord, I., (1997): Characterization of microbial communities in deep groundwater from granitic rock. *Can. J. Microbiol.* **43**, 272–283.

Kashefi, K., Lovely, D.R. (2003): Extending the upper temperature limit for life. *Science* **301**, 934.

Ko, C.-H., Huang, C.-Y., Hsieh, S.-P., Kuo, P.A. (2007): Characterization of two quaternary ammonium chloride-resistant bacteria isolated from papermaking processing water and the biocidal effect on their biofilm formation. *Int. Biodeterioration & Biodegradation* **60**, 250–257.

Madaan, P., Tyagi, V.K. (2008): Quaternary pyridinium salts: A review. *J. Oleo Sci.* **57** (4), 197-215.

Masurat, P., Eriksson, S., Pedersen, K (2009): Microbial sulphide production in compacted Wyoming bentonite MX-80 under in situ conditions relevant to a repository for high-level radioactive waste. *Appl. Clay Sci.*, in press.

Mattimore, V., Battista, J.R. (1996): Radioresistance of Deinococcus radiodurans: Functions necessary to survive ionizing radiation are also necessary to survive prolonged dessication. *J. Bacteriol.* **178** (3), 633-637.

Mauclaire, L., McKenzie, J.A., Schwyn, B., Bossart, P. (2007): Detection and cultivation of indigenous microorganisms in Mesozoic claystone core samples from the Opalinus Clay Formation(Mont Terri Rock Laboratory). *Phys Chem.Earth* **32**, 232–240.

Mosher, J.J., Levison, B.S., Johnston, C.G. (2003): A simplified dehydrogenase enzyme assay in contaminated sediment using 2-(p-iodophenyl)-3(p-nitrophenyl)-5-phenyl tetrazolium chloride. *J. Microbiol. Meth.* **53**, 411 – 415.

Motamedi, M., Karnland, O., Pedersen, K. (1996): Survival of sulfate reducing bacteria at different water activities in compacted bentonite. *FEMS Microbiology Letters* **141**, 83-87.

Pedersen, K., Ekendahl, S. (1990): Distribution and activity of bacteria in deep granitic groundwaters of southeastern Sweden. *Microb. Ecol*. **20**, 37-52.

Pedersen, K. (2000): Microbial processes in radioactive waste disposal. SKB Technical Report TR-00-04, Svensk Kärnbränslehantering AB, ISSN 1404-0344, 97 S.

Pedersen, K. (2008): Microbiology of Olkiluoto groundwater. Posiva Report 2008-02, Posiva Oy, Olkiluoto, Finland, ISBNß78-951-652-161-2, 156 S.

Schlegel, H.G., Fuchs, G., Eitinger, T. (2007): Allgemeine Mikrobiologie. 7. Aufl. Georg Thieme Verlag, 678 S.

Stetter, K.O. (1999): Extremophiles and their adaption to hot environments. *FEBS Letters* **452**, 22-25.

Stevens, T. (1997): Lithoautotrophy in the subsurface. *FEMS Microbiol. Rev*. **20**, 327-337.

Stroes-Gascoyne, S., Hamon, C.J. , Dixon, D.A. , Martino, J.B. (2007): Microbial analysis of samples from the tunnel sealing experiment at AECL's Underground Research Laboratory. *Phys Chem.Earth* **32**, 219–231.

Stroes-Gascoyne, S., Hamon, C.J., Maak, P., Russell, S. (2009): The effects of the physical properties of highly compacted smectitic clay (bentonite) on the culturability of indigenous microorganisms. *Appl. Clay Sci.*, in press.

Szewzyk, U., Szewzyk , R., Stenström, T.-A. (1994): Thermophilic, anaerobic bacteria isolated from a deep borehole in granit in Sweden. *Proc. Natl. Acad. Sci*. **91**, 1810-1813.

Thalmann, A. (1968): Zur Methodik der Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität im Boden mittels Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC). *Landwirtsch. Forschung* **21**, 249-258.

Trevors, J.T. Mayfield, C.I., Inniss, W.E. (1982): Measurement of electron transport system (ETS) activity in soil. *Microb. Ecol*. **8**,163-168.

Trevors, J.T. (1984a): Dehydrogenase activity in soil: A comparison between the INT and TTC assay. *Soil Biol. Biochem*. **16** (6), 673-674.

Trevors, J.T. (1984b): Effect of substrate concentration, inorganic nitrogen, 02 concentration, temperature and pH on dehydrogenase activity in soil. *Plant and Soil* **77**, 285-293.

van Ginkel, C.G., van Dijk, J.B., Kroon, A.G.M. (1992): Metabolism of hexadecyltrimethylammonium chloride in Pseudomonas strain B1. *Appl. Environ. Microbiology* **58** (9), 3083-3087.

van Ginkel, C.G. (1996): Complete degradation of xenobiotic surfactants by consortia of aerobic microorganisms. *Biodegradation* **7**, 151-164.

von Mersi, W., Schinner, F. (1991): An improved and accurate method for determining the dehydrogenase activity of soils with iodonitrotetrazolium chloride. *Biol. Fertil. Soils* **11**, 216-220.

Ying, G,-G. (2006): Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International* **32**, 417 – 431.

7 Wechselwirkung der Organotone mit gelöster organischer Substanz

Durch die Modifizierung von Bentonit mit organischen Kationen kommt es zu einer Ladungsumkehr. An positiv geladenen Oberflächen kann dabei die negativ geladene und zugleich sehr mobile und reaktive Stoffklasse der gelösten organischen Substanz (DOM) reagieren und die Funktion des Adsorbers verändern.

7.1 Verwendete DOM-Lösungen

Aus den organischen Horizonten (Of, Oh) von Waldböden unter Buche (Egestorf, Deister b. Hannover) bzw. Fichte (Kalenberg, Deister b. Hannover) und von Schwarztorf (Großes Moor, Neustadt am Rübenberge) wurde DOM mittels wässriger Ausschüttelung (1:10) gewonnen. Die Proben wurden 20 h bei Raumtemperatur geschüttelt und zunächst über ein Faltenfilter, danach über ein Membranfilter (< 0,45 µm) gereinigt, im Kühlschrank verwahrt und innerhalb einer Woche verbraucht, um den Einfluss mikrobiellen Abbaus auf die Eigenschaften von DOM zu minimieren. Die KAK der DOM-Lösungen wurde nach der AgTU-Methode bestimmt (Schlichting et al. 1995). Der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit, sowie der TOC-Gehalt (total organic carbon) sind in Tab. 7.1 dargestellt.

Tab.7.1: Kennwerte der DOM-Lösungen.

DOM-Lösung	**pH** (H_2O)	**Leitfähigkeit** (µS cm^{-1})	**KAK** ($mmol_c$ L^{-1})	**TOC** (g L^{-1})
Of-, Oh-Horizont unter **Buche**	6,0	456	1,68	0,54
Of-, Oh-Horizont unter **Fichte**	3,5	240	0,55	0,47
Schwarztorf	3,8	159	0,51	0,48

7.2 Versuchsdurchführung

Zur Untersuchung der Reaktion der organischen Kationen mit den DOM-Lösungen wurden diese in Konzentrationen des 0,1-100 fachen der KAK mit den organischen Kationen HDPy, BE und TPP versetzt, 20 h bei Raumtemperatur stehengelassen, zentrifugiert und der Niederschlag zweimal gewaschen. Die vom ZSR erhaltenen Or-

ganotone wurden jeweils 0,5 h mit der entsprechenden DOM-Lösung geschüttelt, der Überstand dekantiert und für die Bestimmung des TOC (liqui-TOC-trace, elementar) eingesetzt.

Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte röntgenographisch in Bragg-Brentano Geometrie mit dem Siemens D 500 Pulverdiffraktometersystem (Co Kα-Strahlung). Die Oberflächenladung der HDPy- Belegungsvarianten wurde durch Titration mit ladungsneutralisierenden Polyelektrolyten in einem Partikelladungsdetektor wie in Kap. 3.3 bestimmt.

7.3 Ergebnisse

Die Behandlung der DOM Lösungen mit Lösungen der organischen Kationen im Konzentrationsbereich vom 0,1 bis 100 fachen der KAK führte in jedem Fall zur Entstehung bräunlicher voluminöser Niederschläge. Bei allen Proben wurde die überstehende Lösung nicht völlig entfärbt, d.h., dass nicht das gesamte DOM von der Reaktion erfasst wird. Die zugegebenen organischen Kationen werden zum Teil als Kation, und vermutlich zu einem geringeren Teil auch als Ionenpaar adsorbiert [Bors et al. 2001].

7.3.1 Röntgenbeugungsanalyse

Die Zugabe der organischen Kationen führte nur für das langkettige organische Kation HDPy bis auf die niedrigste Belegungsvariante der aus der organischen Auflage unter Buche gewonnenen DOM-Lösung zu kristallinen Strukturen mit diskreten Interferenzen (Abb. 7.1), die im Röntgenbeugungsdiagramm für das reine HDPyCl Salz nicht vorhanden sind. Die Bildung dieser Strukturen erfolgt durch Reaktion von DOM mit Mizellen der HDPyCl-Lösung. Für Tenside sind dabei verschiedene Mizelltypen bekannt (Israelachvili, 1992; Laughlin, 1994), deren Struktur von verschiedenen Faktoren (u.a. Konzentration, Temperatur) abhängig ist.

Für die aus Schwarztorf gewonnene DOM-Lösung werden bei einem HDPy-Angebot von 10 % der KAK markante Interferenzen bei 6,6 nm erhalten, bei einem HDPy-Angebot von 100 % der KAK jedoch allein bei 3,8 nm.

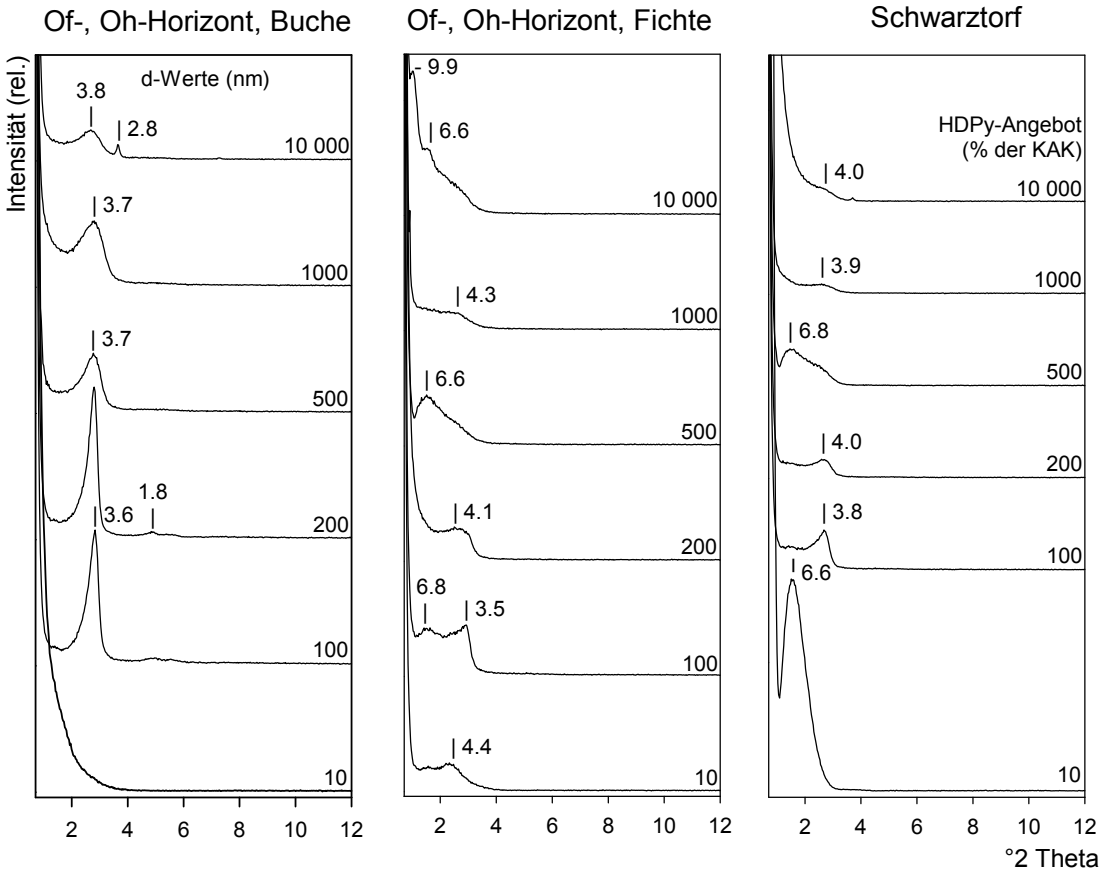


Abb. 7.1: Röntgenbeugungsdiagramme von HDPy-Humat-Komplexen verschiedener Herkünfte in Abhängigkeit vom HDPy-Angebot.

Für die aus Schwarztorf gewonnene DOM-Lösung werden bei einem HDPy-Angebot von 10 % der KAK markante Interferenzen bei 6,6 nm erhalten, bei einem HDPy-Angebot von 100 % der KAK jedoch allein bei 3,8 nm. Für alle DOM-Lösungen ist gleichermaßen auffällig, dass bei einem HDPy-Angebot von 100 und 200 % der KAK Interferenzen von 3,5 bis 4,1 nm erhalten werden. Zum Teil erscheinen hier auch die d_{002} Reflexe bei 1,8 nm. Auch bei einem HDPy-Angebot in Höhe des 100 fachen der KAK wird diese Struktur weitgehend aufrechterhalten, jedoch verringert sich die Intensität dieser Interferenzen deutlich. Offensichtlich nimmt die Neigung zum Entstehen kristalliner HDPy-Humat Strukturen bei einem HDPy-Angebot von mehr als 200 % der KAK wieder ab. Die Bindungsstärke von HDPy an DOM ist dabei relativ hoch. In den Gleichgewichtslösungen kann HDPy bis zu einem Angebot von 100 % der KAK nicht nachgewiesen werden.

Die Struktur, für die Interferenzen von 3,5 bis 4,1 nm auftreten, wird von Tombacz et al. (1988) nach Untersuchungen an Alkylammonium-Humat-Komplexen als Bilayer-Struktur angesehen, bei der der positiv geladene Kopf jeweils zur Zwischenschicht zeigt. In der Zwischenschicht befindet sich dabei das negativ geladene DOM. Bilayer stellen eine verbreitete Struktur bei Tensiden dar [Laughlin 1994]. Bei ihrer Entstehung in der Lösung richten sich von zwei Molekülen zunächst die C-Ketten, für einige Tenside auch die Kopfgruppen aneinander in c-Richtung aus. Weitere dieser Moleküle lagern sich in a, b- Richtung an und bilden einen Bilayer. Wenn sich mehrere Bilayer stapeln entstehen Kristalle mit Schichtstrukturen.

7.3.2 Oberflächenladung

Während DOM eine negative Oberflächenladung aufweist, kehrt sich durch Zugabe von HDPy, wie auch für die übrigen organischen Kationen in Konzentrationen oberhalb der KAK, die Ladung um (Abb. 7.2). Der Ladungsnullpunkt wird zuerst für die aus der organischen Auflage unter Fichte gewonnene DOM-Lösung bei einer HDPy-Zugabe von 100 % der KAK erhalten. Für die aus der organischen Auflage unter Buche gewonnene DOM-Lösung tritt die Ladungsumkehr erheblich später, nämlich bei eine HDPy-Konzentration von ca. 160 % der KAK ein.

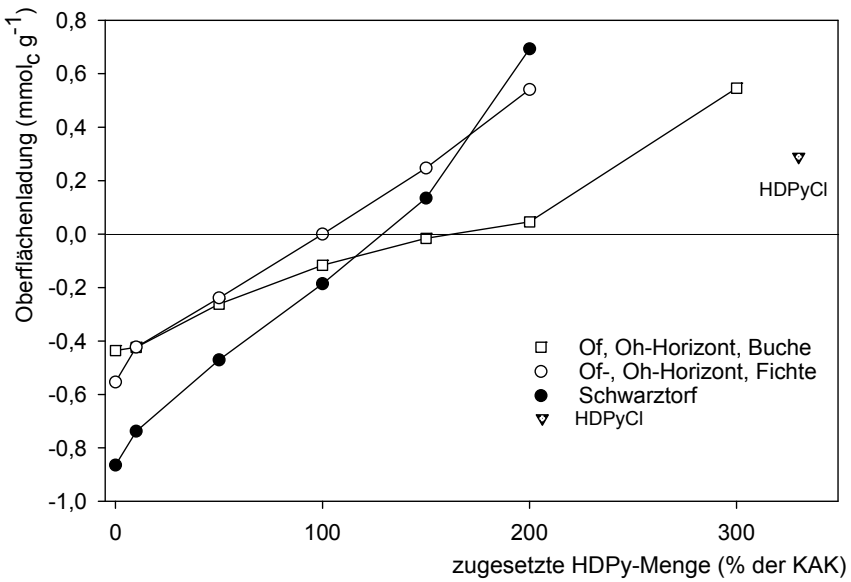


Abb. 7.2: Einfluss verschiedener Mengen an HDPy (0-300 % der KAK) auf die Oberflächenladung von DOM-Lösungen verschiedener Herkünfte.

An den äußeren Oberflächen können dabei erheblich größere Strukturen von DOM, die nicht in der Zwischenschicht des Bilayers gebunden wurden, vorhanden sein.

Durch die Zugabe von DOM Lösungen zu den Organotonen kommt es zu einer Veränderung der Oberflächenladung von positiven zu negativen Werten. So verändert sich die Oberflächenladung von HDPy-Montmorillonit von ursprünglich 270 $mmol_c\ kg^{-1}$ auf -88 $mmol_c\ kg^{-1}$ durch Kontakt mit DOM-Lösung aus der organischen Auflage unter Buche, -79 $mmol_c\ kg^{-1}$ durch die unter Fichte und -11 $mmol_c\ kg^{-1}$ durch DOM-Lösung aus Schwarztorf. Auch für BE-Montmorillonit kommt es durch den Kontakt mit DOM-Lösungen zu einem starken Absinken der Oberflächenladung durchgehend in den negativen Bereich, während für TPP-Montmorillonit ein weiteres Absinken der negativen Ladung erhalten wird.

Das Absinken der Oberflächenladung von Organotonen ist dabei nicht einfach auf die Ablösung organischer Kationen von den äußeren Oberflächen zurückzuführen. Aus den TOC Analysen der Überstände geht hervor, dass die Mengen an gelöstem organischen Kohlenstoff durch die Reaktion nahezu unverändert bleiben. Bei der durch die teilweise Entfärbung der DOM Lösung naheliegenden Sorption von DOM an den Organoton ist dies nur erklärlich, wenn gleichzeitig auch eine Ablösung organischer Kationen von den Organotonen auftritt. Dieses konnte in UV-VIS spektralphotometrischen Untersuchungen der Überstände nachgewiesen werden, eine Quantifizierung der freigesetzten Mengen war jedoch wegen der Überlagerung der Banden mit denen von DOM nicht möglich.

Durch die Reaktion von DOM mit Organotonen muss von einer bedingten Desorption der organischen Kationen ausgegangen werden, die dann mit DOM, zum Teil unter Bildung kristalliner Schichtstrukturen, reagiert. Die Untersuchung dieser Schichtstrukturen zeigte, dass diese auch ein bedeutendes Anionenaustauschvermögen aufweisen [Bors et al. 2001]. Insofern führt die Desorption organischer Kationen durch Reaktion mit DOM nicht unbedingt zu einer direkten Verringerung des Anionenaustauschvermögens.

7.4 Literatur zu Kapitel 7:

Bors, J., Patzko, A., Dekany, I. (2001): Adsorption behavior of radioiodides in hexadecylpyridinium-humate complexes. *Appl. Clay Sci*. **19**, 27-37.

Israelachvili, J. (1992): Intermolecular & Surface Forces. 2nd edition, Academic Press, 450 S.

Laughlin, R.G. (1994): The aqueous phase behavior of surfactants. Academic Press, 558 S.

Schlichting, E., Blume, H.-P., Stahr, K. (1995): Bodenkundliches Praktikum, 2. Aufl., Blackwell, 295 S.

Tombacz, E., Varga, K., Szanto, F. (1988): An X-ray diffraction study of alkylammonium humate complexes. *Colloid Polym. Sci*. **266**, 734-738.

8 Untersuchung des diffusiven Transportes in Organotonen

Durch die Modifizierung von Bentonit mit organischen Kationen werden Eigenschaften, die Auswirkungen auf den diffusiven Transport in Tonen z.B. durch hydrophobe Oberflächen haben, wie die Oberflächenladung und Benetzbarkeit, zum Teil stark verändert (Kap. 3.3 und 3.4). Daher wurden Diffusionsexperimente durchgeführt, um die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser in den Tonen bei verschiedener Gesamtdichte und Wassersättigung zu untersuchen.

8.1 Grundlagen des H_2O-D_2O Austauschexperimentes

Die Diffusion spielt in vielen geologischen Prozessen eine wichtige Rolle. In der Umwelttechnik wird der effektive Diffusionskoeffizient, D_{eff}, zur Beurteilung des Aufbaus von Deponiebarrieren genutzt [Shackelford 1991, Bourg et al. 2006]. Die Vorteile von verdichteten Tonen in technischen Barrieren sind ihre besonderen physikochemischen Eigenschaften, eine hohe KAK, Plastizität und Selbstabdichtungseigenschaften im Bereich von Brüchen oder Klüften. Da Organotone zusätzlich zu Kationen auch bedeutende Mengen an Anionen und ungeladenen Schadstoffen adsorbieren können, wird ihre Nutzung in geotechnischen Barrieren in Erwägung gezogen.

Der Austausch der anorganischen durch organische Kationen führt zu Änderungen physikochemischer Eigenschaften des Tons, wie z.B. der Oberflächenladung [Rytwo et al. 2007], der Benetzbarkeit [Andrades et al. 2004] oder der Menge an gebundenem H_2O [Pineda-Piňón et al. 2007]. Darüber hinaus kann auch die Mikrostruktur [Kuwaharada et al. 2002] oder der D_{eff} [Lorenzetti et al. 2005] beeinflusst werden. Das Verständnis des diffusiven Transportes in verdichteten Tonen ist dabei eine wichtige Grundlage für die Analyse und die Beurteilung von vielen Prozessen, die die Sicherheit von Deponien beeinflussen können [García-Gutiérrez et al. 2006].

Zur Untersuchung des D_{eff} in Tonen im cm-Bereich werden verschiedenste Methoden genutzt. Zum einen wird die Diffusion durch die gesamte Probe in zylindrischen Messzellen mit konstanten oder variablen Tracer-Konzentrationen untersucht [Mordis 1999, Cormenzana et al. 2003], zum anderen in Versuchen, bei denen der Tracer von einer oder beiden Seiten in die wassergesättigte Probe diffundiert. In diesem Fall wird die Konzentration im Vorratsbehälter konstant gehalten [Grathwohl 1998]. Bei einer weiteren Versuchsanordnung ist die Probe nur zur Hälfte mit dem Tracer gesättigt, so dass dieser in die zweite Hälfte diffundieren kann. Beim Versuchsende wird

die Probe scheibchenweise analysiert [García-Gutiérrez et al. 2006]. Andere Versuchsaufbauten nutzen tracergesättigte Filterpapiere als Reservoir in direktem Kontakt zu der Tonprobe oder zwischen 2 Proben.

Die Untersuchung der Diffusion mit Hilfe der beschriebenen Methoden ist relativ zeitintensiv. Ein zeitsparendes Verfahren ist hier das Diffusionsexperiment mit Hilfe der Messeinheit für abgeschwächte Totalreflexion (ATR) an einem FTIR-Spektrometer [Fielderson und Barbari 1993]. Es handelt sich dabei um ein *in situ* Messverfahren, das vergleichsweise schnell Daten zum diffusiven Transport liefert und bereits zur Untersuchung der Diffusion beispielsweise von Wasser, Aceton oder Methanol in Polymerschichten eingesetzt wurde [Elabd et al. 2003]. Mit Hilfe des ATR-FTIR-Diffusionsexperimentes können Daten zu den den diffusiven Transport kontrollierenden Faktoren und zu Wechselwirkungen im molekularen Bereich ermittelt werden.

Viele Untersuchungen zum diffusiven Transport nutzen Deuterium in Form von D_2O als typischen konservativen, nicht-reaktiven Tracer, da Deuterium chemisch und biologisch inaktiv und im Gegensatz zu Tritium nicht radioaktiv ist. Deuterium wurde als Tracer in Graniten und Schiefern [Becker et al. 2001, García-Gutiérrez et al. 1997], auch im Vergleich mit fluoreszierenden Tracern [Himmelsbach et al. 1998], und in Tongestein, wie dem Opalinus Ton von Mont Terri [Yllera et al. 2004], eingesetzt.

D_2O verhält sich während des Transportes wie Wasser. Die Diffusivität von H_2O und D_2O sind vergleichbar mit dem Verhalten monovalenter Anionen und Kationen in flüssigem Wasser [Li und Gregory 1974]. Dies gilt unter der Annahme, dass der Transport durch die gleichen Parameter kontrolliert wird wie für Wasser. Im IR-Spektrum ist D_2O durch die OD-(ν)-Streckschwingung eindeutig neben H_2O nachweisbar. Die ATR-FTIR *in situ*-Methode erlaubt im Gegensatz zur Untersuchung von Abschnitten der Probe eine kontinuierliche Messung während des Diffusionsprozesses. In den mit D_2O gesättigten Proben spiegelt der für H_2O ermittelte D_{eff} die effektive Diffusivität der Wassermoleküle wieder.

Zur Ermittlung des D_{eff} an den im Vorhaben eingesetzten Tonproben wurde eine neue Messzelle gebaut, die an der ATR-Einheit des FTIR-Spektrometers angebracht ist. Die Zelle erlaubt Untersuchungen bei unterschiedlicher Gesamtdichte, variierendem Sättigungsgrad und Dicke der Probe.

8.2 Aufbau des Diffusionsexperimentes

Die Diffusionsmessungen wurden in einer Messzelle durchgeführt (Abb. 8.1), die an die ATR-Einheit (MIRacle, PIKE) eines FTIR-Spektrometers (TENSOR 27, BRUKER) angebracht ist. In einem Teflonzylinder mit einem Durchmesser von 2,5 mm wurden jeweils 7 mg Probenmaterial zu 2 verschiedenen Dichtebereichen kompaktiert. Dafür wurden mit Hilfe einer gerasterten Anpressschraube der ATR-Einheit, die in 20 Schritten Drücke zwischen 0 und 690 bar aufbauen kann, Probenhöhen von 700 und 1000 µm eingestellt. Die Höhe wurde mit einem digitalen Dilatometer (U 30, Sony) kontrolliert. Der Teflonzylinder mit dem Pressling ist direkt auf dem zur Messung genutzten Diamant der ATR-Einheit positioniert. Der Diamant hat den gleichen Durchmesser (2.5 mm) wie der Pressling.

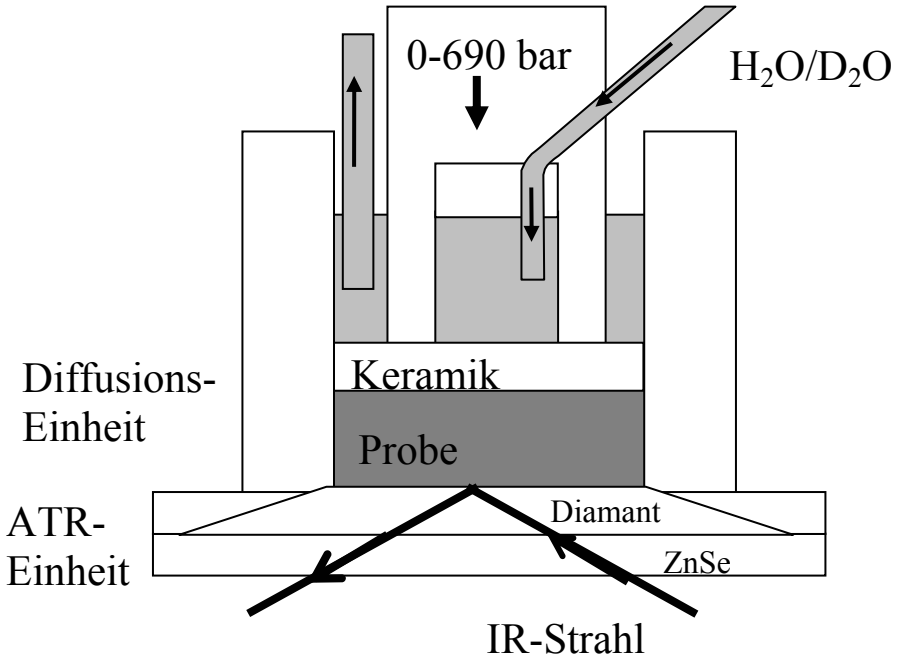


Abb. 8.1 Schematische Darstellung der Diffusionszelle.

Die Probe wurde mit einer 3 mm dicken porösen Keramikplatte bedeckt (Diapor G30, Schumacher). Der für die D_2O-gesättigte Keramikplatte gemessene D_{eff} für H_2O ($2{,}0 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1}) entsprach weitgehend der Selbstdiffusion von H_2O und D_2O, die nach Mills (1973) bei einer Temperatur von 25°C $1{,}87 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1} bzw. $2{,}30 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1} beträgt.

Oberhalb der Keramikplatte wurden mit Hilfe einer Schlauchradpumpe der Wasserstand im H_2O- bzw. D_2O-Reservoir und die Konzentration der diffundierenden Flüs-

sigkeit an der Grenzfläche zur Probe konstant gehalten. Gemessen wurde die zeitabhängige Veränderung der Intensität der OH-(ν)- und der OD-(ν)-Streckschwingung von H_2O und D_2O bei den Wellenzahlen 3380 bzw. 2480 cm^{-1}. Die OH-(ν)-Streckschwingung von strukturellem OH von Montmorillonit (3628 cm^{-1}) liegt dabei im Bereich der Absorbanz von H_2O. Da die Probe selber als Referenzspektrum diente, hatte diese Absorbanz keinen Einfluss auf die zur Auswertung genutzten Banden. Neben dem Transport der Moleküle konnte in den gemessenen Spektren auch ein Transport von Protonen bzw. Deuteronen anhand der Absorptionsbande von HDO bei 1480 cm^{-1} nachgewiesen werden.

Die Spektren wurden in bestimmten Zeitintervallen aufgenommen. In den ersten 10 min wurden alle 30 s Messungen durchgeführt, in den nächsten 20 min alle 60 s, die folgenden 2 h alle 5 min und danach bis zum Ende der Messung, wenn sich die Intensität der Absorbanz nicht mehr wesentlich änderte, alle 10 min. Ein Diffusionsversuch dauerte ungefähr 22 h. Aus 16 Wiederholungsmessungen im Messbereich von 4000-600 cm^{-1}, die innerhalb von 12 s gemessen werden, resultierte jeweils ein Spektrum.

Die zeitabhängige Änderung der Absorbanz repräsentiert die Diffusion von der Oberfläche der Tonprobe an der Grenze zur Keramikplatte zur Unterseite der Probe, die sich direkt über dem zur Messung genutzten Diamanten der ATR-Einheit befindet. Die Eindringtiefe des IR-Strahls beträgt für Montmorillonit 0,74 µm bei einem Refraktionsindex von 1,2 und einer Wellenzahl von 1000 cm^{-1}. Der berechnete D_{eff} bezieht sich auf das gesamte Material zwischen der Grenzfläche von Flüssigkeit und Probe bis zum Messpunkt oberhalb des Messkristalls. Da nur eine Grenzfläche im Kontakt mit der Flüssigkeit steht ist der Transport in den Poren der Probe durch Diffusion bestimmt und nicht durch Strömung. Ein Fluss in Makroporen der einen schnellen Transport zum Messfeld bedingen würde, konnte nicht festgestellt werden. Der Aufbau der Messzelle ist durch eindimensionale Diffusionsbedingungen, zumindest im anfänglichen Verlauf des Experiments, definiert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und mindestens zweimal wiederholt.

8.2.1 Probenherstellung

Für den Diffusionsversuch unter gesättigten Bedingungen wurden die Proben zuerst auf die gewünschte Dicke eingestellt. Dafür wurden sie in der zylindrischen Teflon-

probenkammer mit der Keramikplatte abgedeckt und anschließend im Exsikkator mit D_2O überstaut. Bei <10 mbar wurde die Probe entgast und durch Belüftung D_2O in die Poren eingepresst. Nach Sättigung der Poren mit D_2O wurde die Probe in die Messzelle eingesetzt. Die Gesamtdichte der Proben betrug 1,0-1,5 g cm^{-3} im hohen Bereich und 0,7-0,9 g cm^{-3} im niedrigen Bereich. Schwankungen in der Probenhöhe stehen in Abhängigkeit von der von der Waage zur Probenkammer transferierten Probenmenge. Darüber hinaus beruht die Variabilität in der Probenhöhe auch auf Ungenauigkeiten beim Anpressdruck, der nur abgestuft eingestellt werden konnte, und auf Veränderungen der Festkörperdichte der Organotone, die wesentlich von der Menge der adsorbierten organischen Kationen im Zwischenschichtraum der Proben abhängt.

Vor Beginn des $H_2O \rightarrow D_2O$ Diffusionsexperiments wurde jeweils ein Hintergrundspektrum genommen. Mit der Zugabe von H_2O zum Vorratsbehälter wurde die Messung der Spektren gestartet. Die H_2O-Diffusion wurde anhand der Zunahme der Absorbanz der OH-(ν)-Streckschwingung verfolgt.

Zur Messung der Diffusion bei Teilsättigung wurde die Probe im Teflonzylinder direkt auf dem Messkristall positioniert. In den Flüssigkeitsbehälter oberhalb der Keramikplatte wurde D_2O bei permanentem Durchfluss solange zugeführt bis keine Veränderung der Intensität der Absorbanz der OD-(ν)-Streckschwingung zwischen 2250 und 2700 cm^{-1} festzustellen war. Die Berechnung des Sättigungsgrades der Proben erfolgte über die Festkörperdichte, das Volumen der Presslinge und die Veränderung des Probengewichtes vor und nach dem Experiment und wurde für die verschiedenen Tone mit ~40 % festgestellt. Die Lagerungsdichte der Proben in den Experimenten bei Teilsättigung lag zwischen 1,1 und 1,5 g cm^{-3}. Nachdem keine Veränderung der Absorbanz der OD-(ν)-Streckschwingung mehr erfolgte wurde H_2O in Kontakt mit der Keramikplatte gebracht. Der Fortschritt der Diffusion wurde über die Veränderung der Absorbanz der OH-(ν)-Streckschwingung beobachtet.

8.2.2 Entwicklung der Absorbanz der OH- und OD-Streckschwingung während des $H_2O \rightarrow D_2O$ Austausches

Die Diffusion von H_2O in der mit D_2O gesättigten Probe kann eindeutig mit Hilfe der Zunahme der Absorbanz der OH-(ν)-Streckschwingung von Wasser bei 3380 cm^{-1} (Abb. 8.2) und der gleichzeitigen Abnahme der Intensität der OD-(ν)-

Streckschwingung bei 2480 cm^{-1} verfolgt werden. Die Diffusion von H_2O verläuft relativ schnell. Innerhalb von 4 h sind 50 % der maximalen Absorbanz der OH-(ν)-Streckschwingung erreicht. Nach 22 h war die Intensität der Absorbanz der OH-(ν)-Streckschwingung für fast alle Proben konstant.

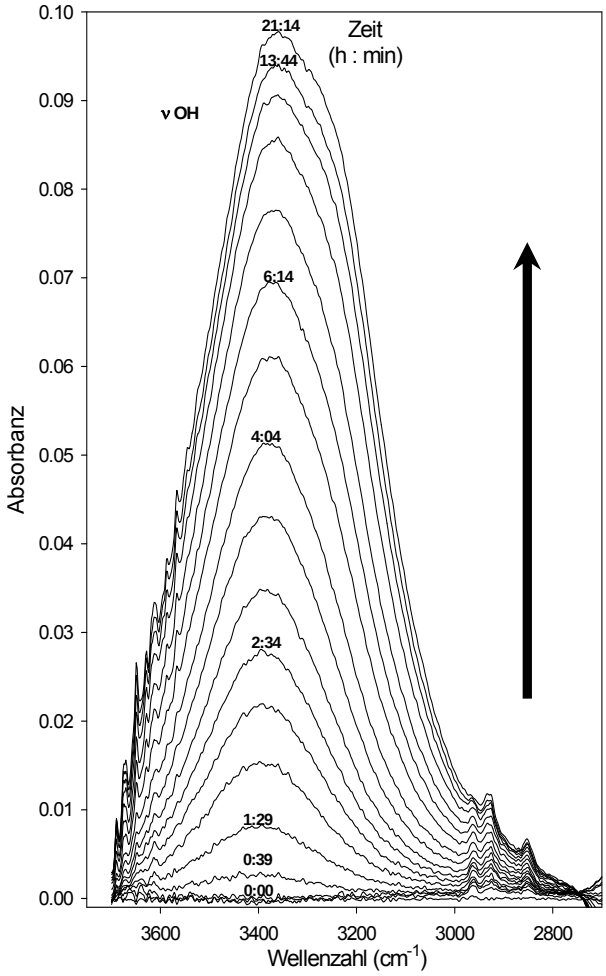


Abb.8.2:

Entwicklung der OH-(ν)-Streckschwingung bei Wellenzahlen zwischen 3700 und 2700 cm^{-1} während des $H_2O \rightarrow D_2O$ Austausches an einer D_2O gesättigten Probe (HDPy-37, Raumdichte: 1,1 g cm^{-3}). Die Spektrenaufzeichnung wurde zeitgleich mit der Einbringung von H_2O gestartet.

Bei der Präparation von teilgesättigten Proben kann die Aufnahme von D_2O in der trockenen Probe durch die OD-(ν)-Streckschwingung bei 2480 cm^{-1} verfolgt werden (Abb. 8.3). Auf eine schnelle Advektion von D_2O in die Probe weist eine bereits nach wenigen Minuten feststellbare OD-(ν)-Streckschwingung hin. Bemerkenswert ist eine Zunahme der Intensität der Absorbanz der OH-(ν)-Streckschwingung in den ersten 33 min, bevor sie anschließend wieder abnimmt (Abb. 8.3). Offenbar wird eine „Welle“ von H_2O vor der Front aus D_2O hergeschoben und scheint dann wieder aus dem Messfeld zu diffundieren. Negative Absorbanzen bei Wellenzahlen zwischen 3600 und 3200 cm^{-1} weisen auf den Austausch von Koordinationswasser (D_2O durch H_2O) hin. Die Zunahme der Intensität der Absorbanz der zwei CH-Streckschwingungen im

Bereich der Wellenzahlen 2932 (asymmetrisch) und 2851 cm^{-1} (symmetrisch) wird durch Orientierungsänderungen der Probe während des Experimentes verursacht. Dadurch werden größere Anteile an Ton durch den IR-Strahl erreicht. Eine andere Erklärung könnte sein, dass das Vorhandensein und die Zunahme der Bande der CH_2-Streckschwingung durch einen engeren Kontakt zwischen Probe und ATR-Kristall zustande kommt.

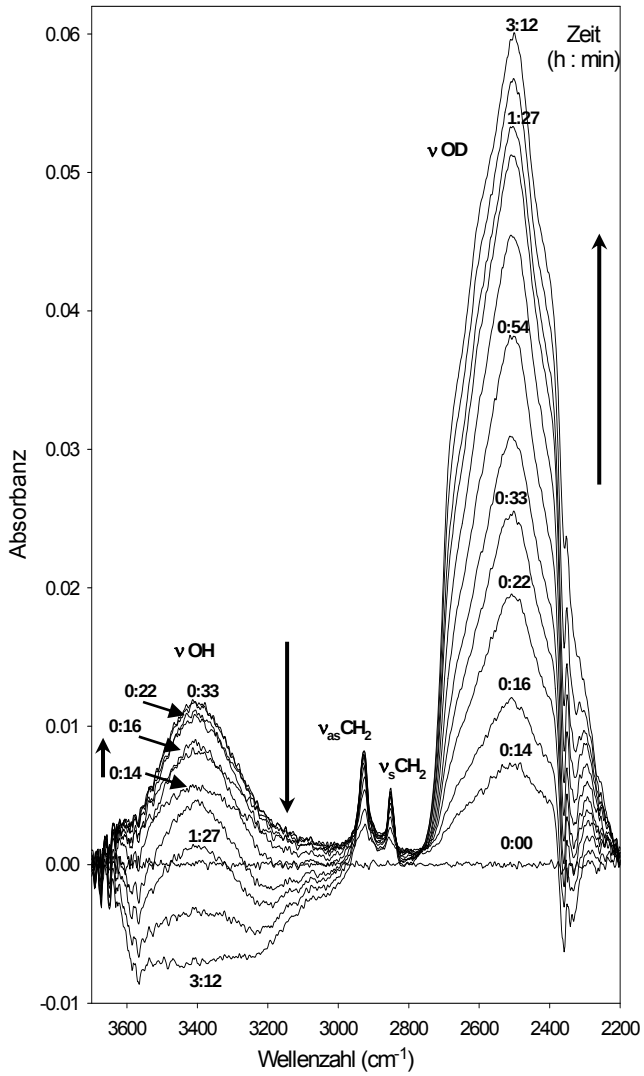


Abb.8.3:

Entwicklung der Absorptionsbanden im MIR bei der Teilsättigung der Probe HDPy-37 mit D_2O. Die Raumdichte ist 1,5 g cm^{-3}. Die Spektrenaufzeichnung wurde zeitgleich mit der Einbringung von D_2O gestartet.

Bei dem $H_2O \rightarrow D_2O$ Austauschexperiment an teilgesättigten Proben kann die Diffusion von H_2O und D_2O eindeutig durch die Veränderung der Intensität der Adsorption der OH- and OD-(ν)-Streckschwingung nachvollzogen werden (Abb. 8.3). Zusätzlich wurde eine leichte Zunahme der Intensität der Absorbanz der CH-Streckschwingung

beobachtet, die vermutlich auf eine Einreglung der Tonminerale zurückzuführen ist. Die Sättigung der Probe mit D_2O dauerte ca. 22 h.

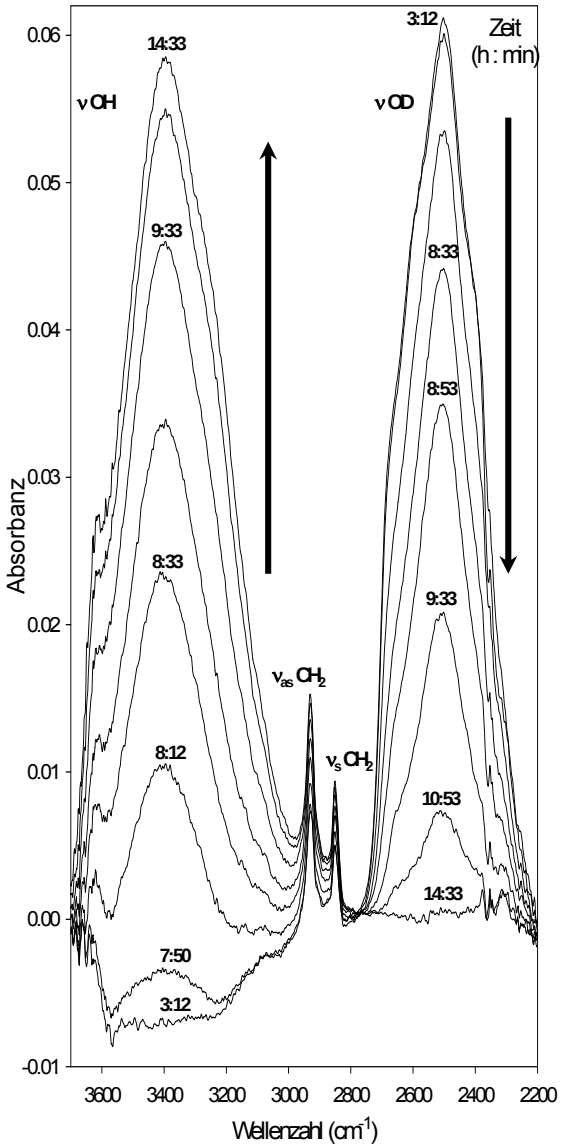


Abb. 8.4:

Entwicklung der Absorptionsbanden im MIR während des $H_2O \rightarrow D_2O$ Austausches an der mit D_2O teilgesättigten Probe HDPy-37 (Raumdichte: 1,5 g cm^{-3}.). Die Spektrenaufzeichnung wurde zeitgleich mit der Einbringung von D_2O gestartet.

8.2.3 Berechnung des Diffusionskoeffizienten

Für die Berechung des Diffusionskoeffizienten wurden zwei Methoden nach Fielderson und Barbari (1993) eingesetzt: (i) Berechnung und Anpassung (Fitting) der normierten Intensität der Absobanz der OH-(ν)-Streckschwingung (Fitting-Methode) und (ii) Berechnung über die lineare Regression eines konstanten Intervalls der OH-(ν)-Streckschwingung (Lineare-Regressions-Methode). Für beide Berechnungen wurde

die Fläche der Bande der OH-(ν)-Streckschwingung zwischen 3000 and 3600 cm^{-1} integriert und auf 1 normiert.

Für die Anwendung der Fitting-Methode (i) wurde die integrierte und normierte Absorbanz gegen die Zeit (t) aufgetragen und mit Kurven von definierten Diffusionskoeffizienten, die nach folgender Formel berechnet wurden, verglichen:

$$\frac{A_t}{A_\infty} = 1 - \frac{8\gamma}{\pi[1-\exp(-2\gamma L)]} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{\exp(g)[f\exp(-2\gamma L) + (-1)^n (2\gamma)]}{(2n-1)(4\gamma^2 + f^2)} \right] \quad (2)$$

In der Formel entspricht A der Absorbanz, A_∞ der Absorbanz im Gleichgewichtszustand, γ der reziproken Eindringtiefe des IR-Strahls, L der Probendicke, n der laufenden Nummer und λ der Wellenlänge. g ist durch folgende Formel definiert:

$$g = \frac{-D_{eff}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2} \quad (3)$$

f durch

$$f = \frac{(2n+1)\pi}{2L} \quad (4)$$

und γ ist durch

$$\gamma = \frac{2n_2\pi\sqrt{\sin\theta - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}}{\lambda} \quad (5)$$

bestimmt. Während n_1 der Refraktionsindex des Diamant/ZnSe Kristalls der ATR-Einheit (2.4) ist, bezieht sich n_2 auf den Refraktionsindex der Probe (1.2). Zusätzlich wurden zur Berechnung des D_{eff} die experimentellen Daten mit Hilfe einer Iteration nach dem Levenberg-Marquard-Algorithmus einem genaueren Diffusionskoeffizienten angeglichen. Es wurden nur Ergebnisse mit r^2 >0,9 verwendet. Dies traf für ~95 % der Berechungen nach 12 h oder n~160 zu.

Die Lineare-Regressions-Methode (ii) nutzt die Regression der aus der Gleichung (6) berechneten Werte der OH-(ν)-Streckschwingung.

$$\ln\left(1 - \frac{A_t}{A_\infty}\right) = \ln\left(\frac{4}{\pi}\right) - \frac{D_{eff}\,\pi^2}{4L^2} t \quad (6)$$

Diese Gleichung resultiert aus Gleichung (2) unter den Randbedingungen (7) und (8).

Die Grenzbedingungen $$4\gamma^2 >> \frac{\pi^2}{4L^2} \quad (7)$$

und $$1 >> \exp(-2\gamma L) \quad (8)$$

werden mit der Probendicke (0,48-1,43 mm) in den Diffusionsexperimenten eingehalten.

Zur Berechnung wird der Logarithmus von 1 abzüglich der integrierten und normierten Absorption des linearen Gradienten der experimentellen Daten gegen die Zeit aufgetragen (9): $$\ln\left(1-\frac{A_t}{A_\infty}\right)=t \quad (9)$$

Der Gradient (m) wird mit Hilfe der linearen Regression aus den mit Gleichung (9) berechneten Werten ermittelt. Die Berechnung von D_{eff} erfolgt aus:

$$D_{eff} = \frac{m}{\pi^2 4L^2} \quad (10)$$

Für m wurden für die Berechung nur Werte genutzt wenn r^2 >0,9 war. Dies traf für ~90 % der Experimente zu.

8.3 Zusammenfassung

Die Berechnung des D_{eff} nach zwei Methoden wurde für das $H_2O \rightarrow D_2O$ Austauschexperiment unter gesättigten Bedingungen für die Probe HDPy-37, BE-40 und TPP-40 gezeigt, die große Unterschiede in der Zunahme der Absorbanz der OH-(ν)-Streckschwingung bei ähnlicher Probendicke (0,788, 0,774 bzw. 0,782 mm) und Lagerungsdichte (1,12, 1,28 bzw. 1,04 g cm^{-3}) aufweisen. Die Ergebnisse der Berechnungen mit der Fittingmethode (i) sind in Abb. 8.5 gezeigt. Die Symbole entsprechen den gemessenen, integrierten und normierten Absorbanzen der Peakfläche der OH-(ν)-Streckschwingung. Die Kurven ergeben sich nach Gleichung (2), kombiniert mit dem Ergebnis des Fittings mit Hilfe der Iteration des Levenberg-Marquard-Algorithmus (r^2 = 0,99).

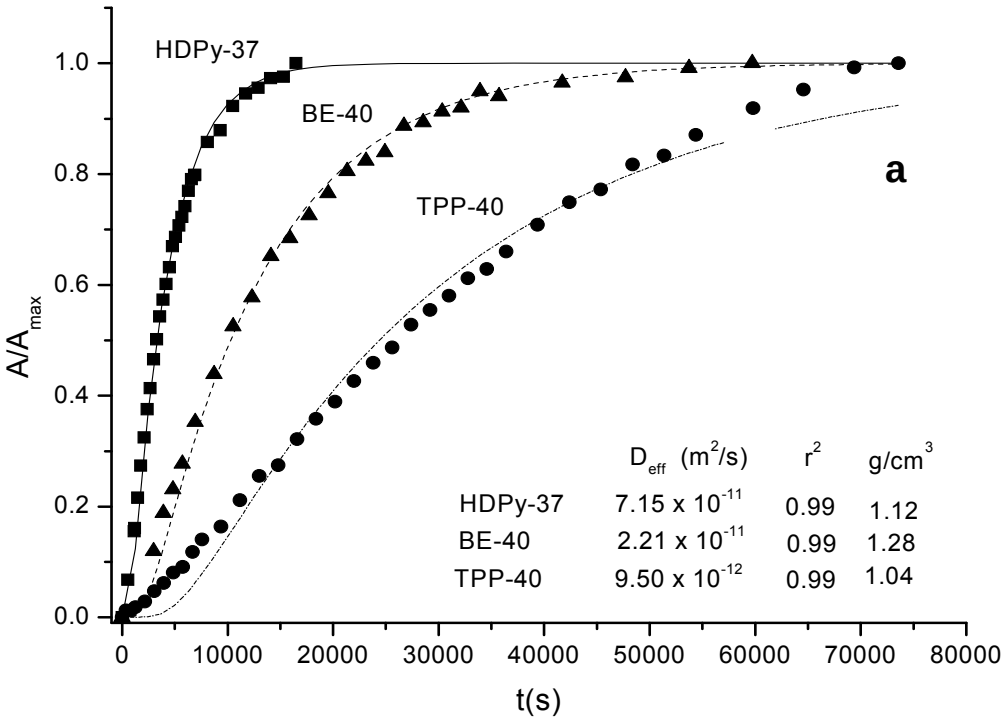


Abb. 8.5: Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D_{eff} für die Proben HDPy-37, BE-40 und TPP-40 nach der Fittingmethode.

Die Anwendung der Linearen-Regressions-Methode (ii) zeigt Abb. 8.6. Die Symbole entsprechen den aus der gemessenen Absorbanz und Gleichung (6) berechneten Werten. Die Linien stellen die Regressionsgerade mit dem Gardienten b dar (r^2 = 0,99). Die Daten von allen Diffusionsexperimenten wurden mit beiden Methoden berechnet, genauso wie der mittlere D_{eff} und die Standardabweichung. Aus dem Vergleich der D_{eff} von beiden Methoden lässt sich kein systematischer Trend erkennen. Die relative Standardabweichung beträgt ~7 %. Ausnahmen zeigen die Proben HDPy-157 and -222, bei denen die relative Standardabweichung mit bis zu 25 % deutlich höher ist. Die Diffusion in diesen Proben verlief zum Teil stufenweise. Dies führt zu Ungenauigkeiten in der Auswertung. Unterschiede der ermittelten D_{eff} ergeben sich auch daraus, dass für die Auswertung bei den Methoden verschiedene Abschnitte der Zunahme der Absorbanz ausgewertet werden. Während bei der Fittingmethode (i) der gesamte Verlauf berücksichtigt wird, wird bei der Linearen-Regressions-Methode (ii) nur der anfängliche lineare Abschnitt berücksichtigt.

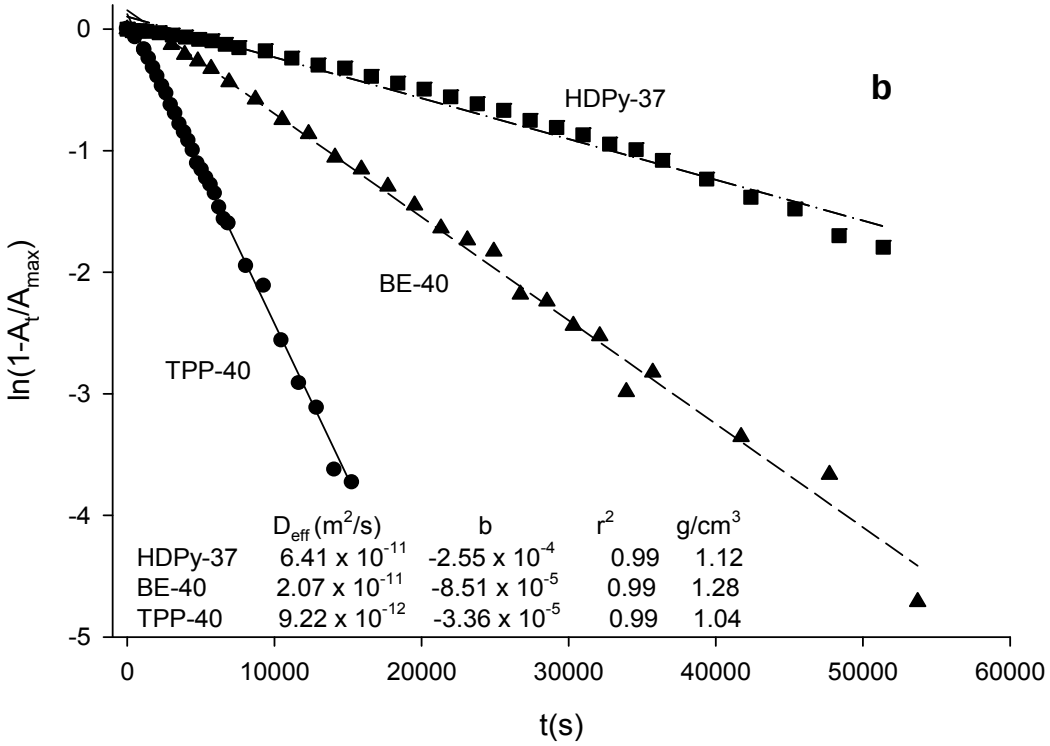


Abb.8.6: Ermittlung des Diffusionskoeffizienten für die Proben HDPy-37, BE-40 und TPP-40 nach der Linearen-Regressions-Methode.

Aus dem Vergleich der Diffusionskoeffizienten der drei Proben geht hervor, dass der diffusive Transport bei der hydrophoben Probe HDPy-37 am schnellsten abläuft. Durch fehlende Lagen von gebundenem Wasser ist hier der Porenquerschnitt für freies Wasser am größten, während dieser bei den Proben BE-40 und TPP-40 durch hydrophile Oberflächeneigenschaften, die gebundene Wasserlagen bedingen, eingeengt und der diffusive Transport von H_2O verlangsamt ist.

8.4 Ergebnisse der Diffusionsexperimente

8.4.1 Einfluss der Gesamtdichte und der Wassersättigung auf den diffusiven Transport

Der Diffusionskoeffizient des ursprünglichen Bentonits unter wassergesättigten Bedingungen ist bei hoher Gesamtdichte geringer (D_{eff} = 2,44 x 10^{-11} m² s^{-1}) als bei niedrigerer Gesamtdichte (D_{eff} = 6,68 x 10^{-11} m² s^{-1}) (Abb. 8.7). Bedingt wird dies durch das geringere Porenvolumen und die Verschiebung der Porengrößen zu kleineren Poren bei zunehmender Gesamtdichte. Die niedrigsten D_{eff} wurden für den

teilgesättigten Bentonit ermittelt (D_{eff} =1,28 x 10^{-11} m² s^{-1}). Dies zeigt, dass ein geringer Vernetzungsgrad von wassergesättigten Poren ein entscheidender Faktor für die Begrenzung des diffusiven Transportes ist. Diese Abhängigkeit ist gut bekannt. Beispielsweise wurde für die Abnahme der relativen Wassersättigung in Tonen von 100 auf 60 % eine Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit um den Faktor 4 erhalten [Jourgnot und Revil 2007, Hicher et al. 2000].

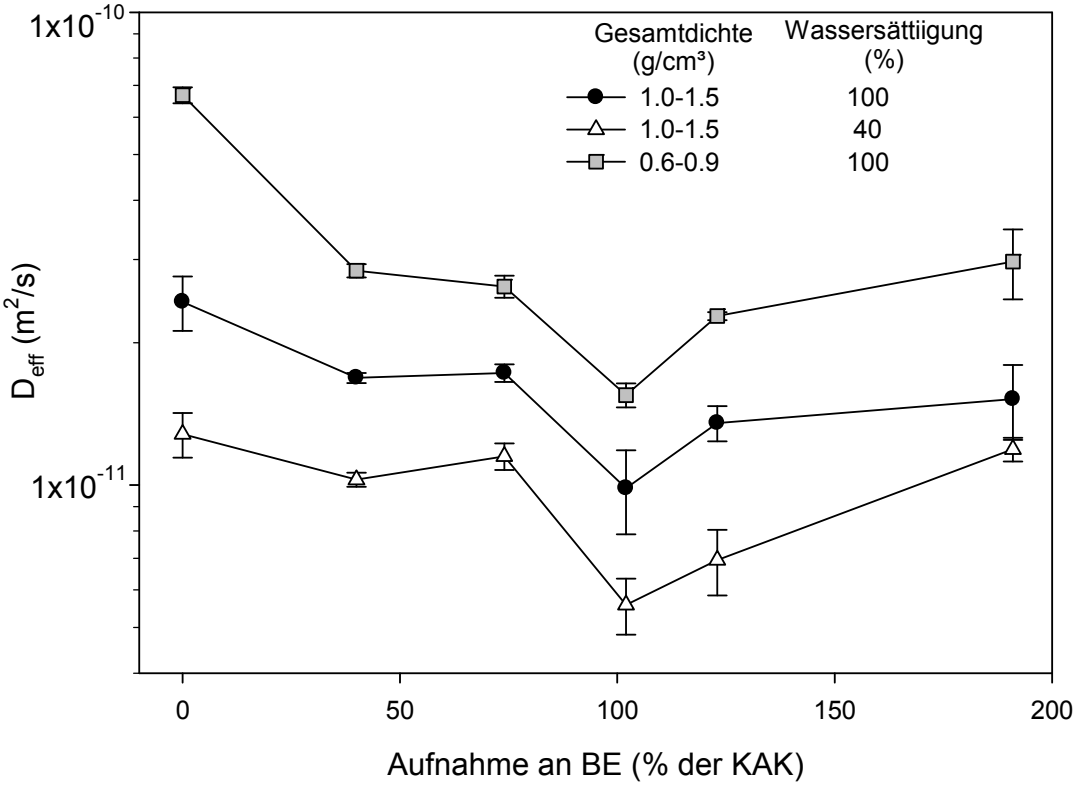


Abb. 8.7: Einfluss verschiedener Gesamtdichten und Wassersättigungsgrade (40 und 100 %) auf D_{eff} von ursprünglichem Bentonit (0% der KAK) und BE-Montmorillonite bei einer Aufnahme von BE in Höhe von 40-191 % der KAK.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen der in den Diffusionsversuchen eingesetzten Presslinge zeigen eine deutliche Einregelung senkrecht zur Druckrichtung der ATR-Einheit (Abb. 3.7), während bei geringerer Raumdichte keine bevorzugte Einregelung erkennbar ist. Die Orientierung der Partikel bei hoher Raumdichte verlängert damit bei gleichzeitiger Abnahme des Porenvolumens und der Porengröße den Diffusionsweg und bedingt eine Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit. Auch andere Untersuchungen zeigen die Abgängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Orientierung der Partikel [Yllera et al. 2004, Suzuki et al. 2004]. An Opa-

linus-Ton wurden D_{eff} von 1,68 x 10^{-11} m² s^{-1}senkrecht zur Lagerung und 4,02 x 10^{-11} m² s^{-1}parallel zu Lagerung gemessen.

Die mit Hilfe der ATR-FTIR-Spektroskopie ermittelten D_{eff} stimmen mit denen aus klassischen Diffusionsexperimenten, die von Bourg et al. (2006) zusammengestellt wurden, gut überein. Daten zur H_2O-Diffusion in den Zwischenschichten von synthetischen Saponiten [Michot et al. 2007] machen deutlich, dass auch im Zwischenschichtbereich der diffusive Transport mit ähnlicher Geschwindigkeit abläuft (D_{eff}: 5,0 x 10^{-11} bis 7,0 x 10^{-10} m² s^{-1}). Im Vergleich mit der Eigendiffusion von H_2O und D_2O, die 1,87 x 10^{-9} bzw. 2,30 x 10^{-9} m² s^{-1} bei 25°C beträgt [Mills 1973], ist der Transport in Tonen um 1 bis 2 Größenordnungen langsamer.

Mit zunehmender Adsorption von BE durch Montmorillonit war der D_{eff} bei gleichen experimentellen Bedingungen immer geringer als der D_{eff} des ursprünglichen Bentonites (Abb. 8.7). Vermutlich führt die Zunahme der Menge an organischen Kationen auf den äußeren Oberflächen zur Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit. Neben den gebundenen Wasserlagen erhöhen auch die BE-Kationen das Volumen der Tonplättchen und verengen damit den Diffusionsweg.

In allen drei Experimenten zeigte sich der geringste D_{eff} für BE-102. Bei Teilsättigung war der D_{eff} sogar um eine Größenordnung geringer als der D_{eff} für gesättigten Bentonit bei geringer Lagerungsdichte. Die geringe Dichte der Festsubstanz von BE-102 (1,33 g cm^{-3}) könnte zu einer höheren Lagerungsdichte bei möglicher Kompression der Zwischenschichten durch den aufgebrachten Druck führen. Eine Abhängigkeit der Menge an Zwischenschichtwasser vom aufgebrachten Druck wurde von Van Loon et al. (2007) nachgewiesen. So nimmt in Bentoniten die Zahl der Wasserlagen in der Zwischenschicht von drei bei einer Lagerungsdichte von 1,3 g cm^{-3} zu einer Wasserlage bei einer Lagerungsdichte von 1,8 g cm^{-3} ab.

Eine leichte Zunahme des D_{eff} wurde für BE-191 unter allen drei experimentellen Bedingungen erhalten. Die hohe positive Ladung dieser Proben spricht für erhebliche Mengen an organischen Kationen auf den äußeren Oberflächen, die möglicherweise die Ausbildung einer stärker voluminösen Mikrostruktur begünstigen. Daten zum diffusiven Transport in Organotonen sind in der Literatur kaum vorhanden. In Versuchen mit Proben, die Lagen von Organoton (30 und 70 Gewichts-% des Gesamttons) enthielten [Lorenzetti et al. 2005], variierte der D_{eff} von Tritium zwischen 3,3 x 10^{-10}

und 4,6 x 10^{-10} m² s^{-1}. Diese Werte sind sehr ähnlich zu denen des ursprünglichen Tons (3,6 bis 5,0 x 10^{-10} m² s^{-1}).

Die Standardabweichung der Mittelwerte des D_{eff} aus mindestens drei Messungen wird hauptsächlich durch Unterschiede bei der Probenhöhe und durch Massenverlust beim Probentransfer verursacht. Zusätzlich können Ungenauigkeiten bei der Einstellung der Probenhöhe zur Erhöhung der Standardabweichung beigetragen haben.

Die Auswirkungen der experimentellen Bedingungen auf den D_{eff} ist in Abb. 8.7 allein für BE-Montmorillonit gezeigt. Die Ergebnisse aller Organotonproben werden Abb. 8.8 a-c gezeigt. Die Ergebnisse des BE-Montmorillonites sind exemplarisch für alle hydrophilen Organotonproben (alle TPP- und HDPy-Montmorillonite mit Ausnahme der benetzungsgehemmten Probe HDPy-37), die sich analog verhalten: zunehmende Lagerungsdichte und abnehmende Sättigung der Probe verlangsamen den diffusiven Transport. An der Oberfläche adsorbierte organische Kationen verringern den diffusiven Transport durch Volumenzunahme der Tonpartikel.

8.4.2 Einfluss der Oberflächenladung und Benetzbarkeit auf den diffusiven Transport

Die Entwicklung des D_{eff} der drei Organotonkombinationen mit zunehmender Aufnahme organischer Kationen ist für unterschiedliche experimentelle Bedingungen in Abb. 8.8 a-c gezeigt. Bei geringer Gesamtdichte und unter gesättigten Bedingungen (Abb. 8.8 b) zeigte sich eine sehr ähnliche Entwicklung des D_{eff} aller drei Organotone. Durch die Adsorption der organischen Kationen nahm der D_{eff} um bis zu eine halbe Größenordnung im Vergleich mit dem unbelegten Montmorillonit ab. Offensichtlich führte die Zunahme des Volumens der Tonplättchen durch die Adsorption von organischen Kationen auf den äußeren Oberflächen zu einer Abnahme des D_{eff}. Einflüsse durch die benetzungsgehemmte Oberfläche der Probe HDPy-37 waren bei geringer Gesamtdichte nicht erkennbar.

Die Ergebnisse der Proben bei Teilsättigung (Abb. 8.8 c) zeigen niedrige D_{eff} und keine systematischen Unterschiede zwischen den drei Organotonkombinationen. Die geringe Vernetzung der wassergesättigten Proben hat einen so großen Einfluss auf den diffusiven Transport, dass kein Zusammenhang zwischen beobachteten Unterschieden des D_{eff} und Oberflächeneigenschaften hergestellt werden kann.

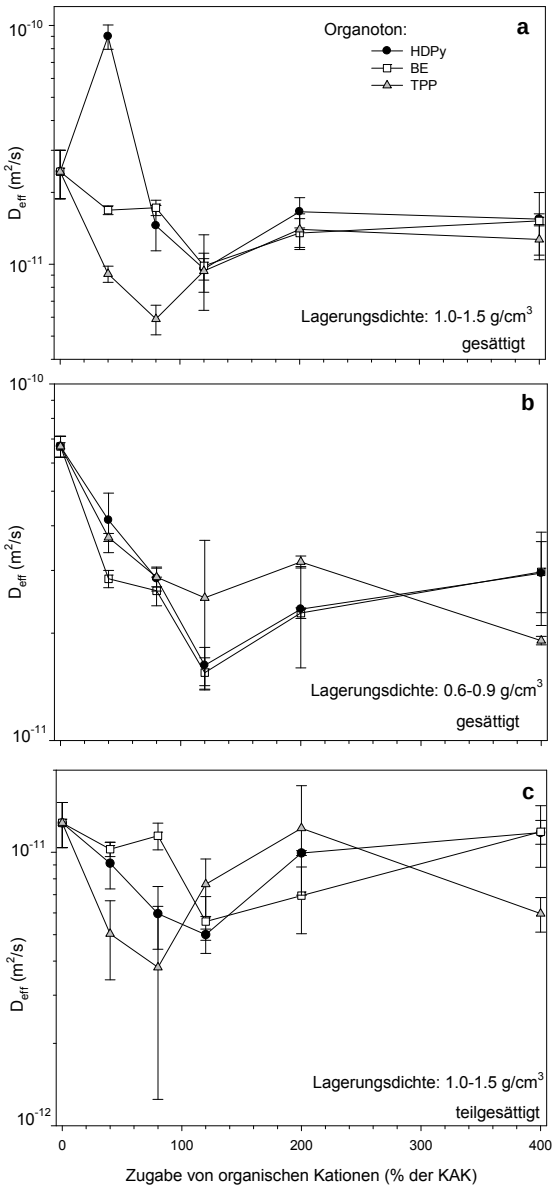


Abb. 8.8 a-c: Veränderung des D_{eff} von HDPy-, BE- and TPP-Montmorillonit bei ansteigenden Zugaben organischer Kationen. Versuche unter gesättigten Bedingungen im Bereich hoher Gesamtdichte von 1,0-1,5 g cm^{-3} (a), gesättigte Bedingungen im Bereich niedriger Gesamtdichte von 0,6-0,9 g cm^{-3} (b) und teilweise Sättigung (~40 %) im Bereich hoher Gesamtdichte von 1,0-1,5 g cm^{-3} (c).

Eine Besonderheit enthalten die Ergebnisse der Experimente, die bei hoher Lagerungsdichte unter gesättigten Bedingungen durchgeführt wurden (Abb. 8.8 a). Die hydrophoben Oberflächeneigenschaften der Probe HDPy-37 resultieren in einem deutlich höheren D_{eff} (9,00 x 10^{-11} m² s^{-1}) im Vergleich mit dem ursprünglichen Bentonit (2,44 x 10^{-11} m² s^{-1}). Der niedrigste D_{eff} (5,90 x 10^{-12} m² s^{-1}) wurde für die hydrophile Probe TPP-76 ermittelt. Im Vergleich mit HDPy-37 unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten um mehr als eine Größenordnung. Auch für TPP-40 wurden

relative niedrige Werte (9,11 x 10^{-12} m² s^{-1}) bestimmt, während der D_{eff} für BE-40 mit 1.69 x 10^{-11} m² s^{-1} mittlere Werte zwischen HDPy- and TPP-Montmorillonit aufweist. Eine Aufnahme von mehr als >102 % der KAK an organischen Kationen führt zu vergleichbaren D_{eff} für alle drei Organotonkombinationen.

Offensichtlich haben Oberflächeneigenschaften der Proben bei hoher Gesamtdichte durch die geringere Probengröße einen stärkeren Einfluss auf den D_{eff} als bei geringer Gesamtdichte. Die an die Oberfläche adsorbierten Lagen sind effektive Hindernisse für den diffusiven Transport, da sie die Wegsamkeiten für freies Wasser verringern. Deutliche Unterschiede der drei Organotone zeigen sich bei Zugaben von organischen Kationen von ≤80 % der KAK, während bei Zugaben von >80 % der KAK ähnliche Werte für D_{eff} erhalten werden.

Die Ergebnisse der Experimente bei hoher Lagerungsdichte und vollständiger Sättigung bei gleichzeitiger geringer Belegung mit organischen Kationen (Abb. 8.8 a) zeigen eine starke Abhängigkeit des diffusiven Transportes von der Benetzbarkeit (Abb. 3.5). So weist HDPy-37 bei benetzungsgehemmten Oberflächeneigenschaften den höchsten D_{eff} auf, während TPP-40 bei vergleichsweise geringem Kontaktwinkel auch den geringsten D_{eff} aufweist. Damit übereinstimmend, liegen der Kontaktwinkel und auch der D_{eff} für BE-40 zwischen denen der anderen beiden Proben. Die Benetzungshemmung der Oberfläche der hydrophoben Proben steht der Bildung von gebundenen Wasserlagen auf der Probenoberfläche entgegen und der zusätzliche Raum für freies Wasser in den Poren beschleunigt den diffusiven Transport. Geringe Kontaktwinkel der Probe TPP-40 weisen auf hydrophile Oberflächeneigenschaften und damit größere Schichtdicken von gebundenem H_2O auf der Probenoberfläche hin und erklären den niedrigen Wert für D_{eff}. Die hydrophile Oberfläche immobilisiert Wasser an der Probenoberfläche und verringert damit den verfügbaren Porendurchmesser.

Bei höheren Zugaben von organischen Kationen (≥100 % der KAK) deuten die niedrigen Kontaktwinkel auf hydrophile Oberflächeneigenschaften hin. Zusätzlich verringern gebundenes Wasser und Lagen von organischen Kationen auf der Oberfläche die für die Diffusion verfügbare Porengröße. Der D_{eff} ist damit etwas geringer als der des ursprünglichen Bentonits.

Darüber hinaus verändert sich die Form der Tonpartikel mit der Aufnahme der organischen Kationen. Deutlich nachweisbar ist dies anhand der Aufweitung der d_{001}-

Werte von 1,4 zu 2,67 nm (Abb. 3.2 und 3.3). Zusätzlich kann sich die Zwischenschichtbelegung durch die Verdichtung verändern. Van Loon et al. (2007) zeigten eine Abnahme des Zwischenschichtwassers mit zunehmender Lagerungsdichte in Bentoniten. Diese Abnahme ist auch für Organotone, insbesondere bei geringer Belegung mit organischen Kationen, zu erwarten. Durch Verdichtung und die Verformbarkeit der Tonpartikel [Schampera und Dultz 2009] verringert sich das nutzbare Porenvolumen und damit die Diffusionsgeschwindigkeit.

Alle Proben weisen den geringsten Diffusionskoeffizienten für teilgesättigte Proben bei hoher Lagerungsdichte auf (Abb. 8.7, 8.8 c). Die Ergebnisse zeigen, dass neben hoher Lagerungsdichte auch die Teilsättigung der Proben eine bedeutende Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit bedingt. Die Benetzungshemmung der Oberflächen durch hydrophobe Eigenschaften der organischen Kationen führen zu einer Zunahme des D_{eff}.

8.5 Schlussfolgerungen

Die Untersuchung des diffusiven Transportes mit Hilfe der ATR-FTIR-Spektroskopie ist ein schnelles und genaues Verfahren, um die Eignung von Tonen für die Nutzung in Barrieresystemen zu bewerten. Faktoren, die den diffusiven Transport herabsetzen, sind vor allem eine hohe Gesamtdichte und geringe Wassersättigung. Diese Befunde zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten. Hydrophobie, wie sie bei einlagiger Anordnung von HDPy an den äußeren Oberflächen erhalten wird, vermag den diffusiven Transport in wassergesättigten Tonen bei hoher Gesamtdichte deutlich zu erhöhen. Dies wird maßgeblich durch das Fehlen gebundener Wasserlagen an den äußeren Tonmineraloberflächen bedingt. Hydrophile Organotone, die für BE- und TPP-Montmorillonite durchgehend erhalten wurden, weisen ähnliche oder geringere Diffusionskoeffizienten wie ursprünglicher Bentonit auf. Die Struktur der organischen Kationen ist einerseits ausschlaggebend für die Adsorptionskapazität der Organotone für anionische Schadstoffe, beeinflusst andererseits aber auch die Oberflächeneigenschaften und damit den diffusiven Transport. Da hydrophobe Oberflächeneigenschaften der Organotone den diffusiven Transport stark erhöhen können, sollten für die Herstellung von Organotonen organische Kationen ausgewählt werden, die eine gute Benetzbarkeit gewährleisten.

8.6 Literatur zu Kapitel 8

Andrades, M.S., Rodriguez-Cruz, M.S., Sanchez-Martin, M.J., Sanchez-Camazano M. (2004): Effect of the modification of natural clay minerals with hexadecylpyridinium cation on the adsorption-desorption of fungicides. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **84**, 133-141.

Becker, M.W., Coplen, T.B. (2001): Use of deuterated water as a conservative artificial groundwater tracer. *Hydrogeology Journa*, **9**, 512-516.

Bourg, I.C., Sposito, G., Bourg, A.C.M. (2006): Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite*. Clays and Clay Minerals* **54**, 363-374.

Cormenzana, J.L, García-Gutiérrez, M., Missana, T., Junghanns, A. (2003): Simultaneous estimation of effective and apparent diffusion coefficient in compacted bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology* **61**, 63-72.

Elabd, Y.A., Baschetti, M.G., Barbari, T.A. (2003): Time-resolved Fourier Transform Infrared/Attenuated Total Reflection Spectroscopy for measurement of molecular diffusion in polymers. *Journal of Polymer Science; Part B: Polymer Physics*, **41**, 2794-2807.

Fielderson, G.T., Barbari, T.A. (1993): The use of FTi.r.-a.t.r. spectroscopy to characterize penetrant diffusion in polymers. *Polymer*, **34**, 1146-1153.

García-Gutiérrez, M., Guimerà, J., Yllera de Llano, A., Hernández Bentitez, A., Humm, J., Saltink, M. (1997): Tracer test at El Berrocal site. *Journal of Contaminant Hydrology* **26**, 179-188.

García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M., Molinero, J. (2006): Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficient in FEBEX compacted bentonite. *Journal of Iberian Geology* **32**, 37-53.

Grathwohl P. (1998): Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics. Kluwer Academic Publishers, Boston, 224 S.

Hircher, P.Y., Wahyudi, H., Tessier, D. (2000): Microstructural analysis of inherent and induced anisotropy in clay. *Mech. Cohes.-Frict. Mater* **5**, 341-371.

Himmelsbach, T., Hötzl, H., Maloszewski, P. (1998): Solute transport processes in a highly permeable fault zone of Lindau fractured rock test site (Germany). *Ground Water* **36** (5), 792-800.

Jougnot, D., Revil, A. (2007): Diffusion of ions in unsaturated clay-rocks:theory and application to the Callovo-Oxfordian argillite, International Meeting Lille 2007: clay in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement, 247-248.

Kuwaharada, S., Tateyama, H., Nishimura, S., Hirosue, H. (2002): Smectite quasi-crystals in aqueous solutions as a function of cationic surfactant concentration. *Clays and Clay Minerals* **50**, 18-24.

Lagaly, G., Schulz, O., Ziemehl, R. (1997): Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 560 S.

Li, Y.-H., Gregory, S. (1974): Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **38**, 703-714.

Lorenzetti, R.L., Shannon, L., Bartelt-Hunt, S.L., Burns, S.E., Smith, J.A. (2005): Hydraulic conductivities and effective diffusion coefficients of geosynthetic clay liners with organobentonite amendments. *Geotextiles and Geomembranes*, **23**, 385-400.

Michot, L.J., Deville, A., Humbert, B., Plazanet, M., Levitz, P. (2007): Diffusion of water in a synthetic clay with tetrahedral charges by combined neutron time-of-flight measurments and molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. C* **111**, 9818-9831.

Mills, R. (1973): Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45°C. *Journal of Physical Chemistry* **77**, 685-689.

Mordis, G.J. (1999): Seminanalytical solution of parameter estimation in diffusion cell experiments. *Water Resources Research* **35**, 1729-1740.

Pineda-Piňón, J., Mendoza-López, M.L., Manzano-Ramírez, A., Pérez-Robles, J.F., Vega-Durán, J.T. (2007): Water diffusion in clays with added organic surfactants. *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 4991-4997.

Rytwo, G., Kohavi, Y., Botnick, I., Gonen, Y. (2007): Use of CV- and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water. *Appl. Clay Sci.* **36**, 182–190.

Schampera, B., Dultz, S. (2009): Determination of diffusive transport in HDPy-montmorillonite by H_2O-D_2O exchange using *in situ* ATR-FTIR spectroscopy, *Clay Minerals*, in Druck.

Shackelford C.D. (1991): Laboratory diffusion testing for waste disposal: a review. *J. Contam. Hydrol.* **7**, 177-217.

Suzuki, S., Sato, H., Ishidera, T, Fujii, N. (2004): Study on anisotropy of effective diffusion coefficient and activation energy for deuterated water in compacted sodium bentonite, *J. Contam. Hydrol.* **68**, 23-37.

Van Reeuwijk, L.P. (1993): Procedures for soil analysis. ISRIC Technical paper 9, 4. Auflage, Wageningen, Niederlande. 95 S.

Yllera A., Hernández, A., Mingarro, M., Quejido, A., Sedano, L.A., Soler, J.M., Samper, J., Molinero, J., Barcala, J.M., Martín, P.L., Fernández, M., Wersin, P., Rivas, P., Hernan, P. (2004): DI-B experiment: planning, design and performance of an in situ diffusion experiment in the Opalinus Clay formation. *Appl. Clay Sci.* **26**, 181-196.

9 Monte-Carlo Simulationen

Tetraphenylphosphoniumchlorid (TPPCl) hat die chemische Formel $(C_6H_5)_4PCl$ und ist ein kristallines farbloses Salz. Das Kation TPP^+ hat eine tetraedrische Struktur und ist ein Phasentransferkatalysator, der dazu dient anorganische Anionen in organischen Lösungsmitteln zu lösen. Hergestellt wurde TPPCl erstmals 1928 von Dodonow aus dem entsprechenden Bromidsalz [Dodonow et al., 1928].

Mit TPP^+ modifizierte Tone (TPP-Ton) werden zur Entfernung von Schadstoffen aus Abwässern und zur Aufbereitung von Trinkwasser verwendet, da sie im Gegensatz zu unbehandelten Tonen auch Anionen und organische Stoffe sorbieren können. TPP-Ton eignet sich unter anderem für die Sorption von Naphthalin, einem gesundheitsschädlichen und umweltgefährdenden Kohlenwasserstoff [Rytwo et al. 2007]. Untersuchungen zeigen, dass TPP-Ton auch für die Sorption von Iodid geeignet ist [Riebe et al. 2005].

Durch die geringe Kristallinität des Montmorillonits sind die experimentellen Methoden zur Untersuchung der Struktur des TPP-Tons sehr begrenzt. Daher ist wenig über die Struktur des Zwischenschichtraums und die Lage der Ionen in diesem bekannt. Messungen des Schichtabstandes mittels Röntgendiffraktrometrie zeigen, dass der Abstand nur wenig vom Gehalt des TPP^+ im Zwischenschichtraum abhängt (siehe Kap. 3.2, Abb. 3.3). Der gemessene Abstand beträgt ca. 1,8 nm. Dies unterscheidet TPP-Ton von Ton, der mit Hexadecylpyridinium ($HDPy^+$) behandelt wurde. Bei mit $HDPy^+$ modifiziertem Ton hängt der Schichtabstand von dem Gehalt an $HDPy^+$ in der Schicht ab (siehe Kap. 3.2). Es wurden durch Röntgendiffraktrometrie drei diskrete Schichtabstände gemessen, die mit zunehmendem Gehalt an Ionen größer werden. Monte-Carlo-Simulationen haben gezeigt, dass diesen drei Abständen drei unterschiedliche Strukturen der $HDPy^+$ im Zwischenschichtraum entsprechen. Abhängig vom Ionengehalt ergeben sich mono-, bi- und pseudotrimolekulare Schichten [Meleshyn et al. 2006]. Da bei TPP^+ behandeltem Ton, unabhängig vom Gehalt, nur ein Schichtabstand gemessen wurde, deutet dies darauf hin, dass nur eine bevorzugte Struktur der Ionen im Zwischenschichtraum existiert. Meier et. al. (2001) schlagen eine Struktur wie in Abb. 9.1 dargestellt vor.

Die durchgeführten Monte-Carlo-Simulationen geben Aufschluss über die Struktur des Zwischenschichtraums und die Anordnung der organischen und anorganischen Ionen.

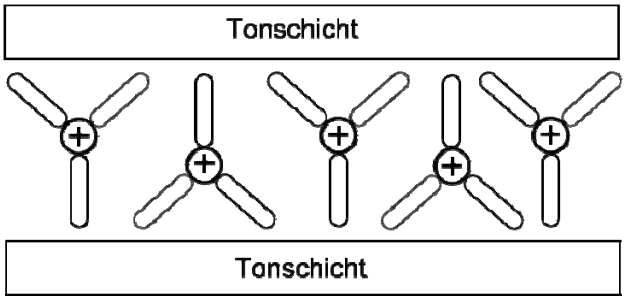


Abb. 9.1: mögliche Anordnung von TPP^+-Ionen in der Zwischenschicht [Meier et al. 2001].

Außer in den Zwischenschichträumen können TPP^+ auch an den Oberflächen der Tonminerale sorbiert werden. Experimentelle Messungen der Oberflächenladung zeigen einen Anstieg der Ladung mit zunehmendem TPP^+-Gehalt (siehe Kap. 3.3). Unbehandelter Ton hat eine Ladung von ca. -100 $mmol_c\ kg^{-1}$. Ab einer Belegung von ca. 100 % der KAK kehrt sich die Ladung um und nimmt positive Werte bis ca. 20 $mmol_c\ kg^{-1}$ an. Dies deutet auf eine mögliche Aggregation von TPP^+ an der Oberfläche hin. Von TPP^+ ist allerdings bekannt, dass es keine Mizellen bildet. Es wurden daher auch Monte-Carlo-Simulationen der Tonmineraloberfläche in wässriger Lösung durchgeführt, um Informationen über die Lösung und eine mögliche Aggregation der TPP^+-Ionen an der Oberfläche zu erhalten.

9.1 Prinzip des Verfahrens

Es wurden sowohl die Zwischenschichten als auch die Oberflächen von mit TPP^+ modifiziertem Na-Montmorillonit mit Monte-Carlo-Simulationen untersucht.

Die Geometrie und Ladungsverteilung des TPP^+-Ions wurden von Herrn H. Wicke (ZSR) mit der Software *Gaussian* berechnet [Gaussian]. Dazu wurde das in *Gaussian* implementierte B3LYP-Funktional [Becke 1993] und der SVP Basissatz [Weigend et al. 2005] verwendet. Die Ladungsverteilung wurde mit der ebenfalls in *Gaussian* implementierten Mulliken-Populations-Analyse berechnet.

Die optimierte Geometrie des TPP-Ions ist in Abbildung 9.2 dargestellt. An das zentrale Phosphoratom sind 4 Phenylgruppen gebunden. Der mittlere Winkel zwischen den Phenylgruppen beträgt 109,5 °. Das Phosphoratom trägt die größte Ladung mit 0,616 *e*. Die an das Phosphoratom gebundenen Kohlenstoffatome haben eine negative Ladung von ca. -0,14 *e*. Die anderen Kohlenstoffatome tragen eine Ladung im Bereich von 0,017 *e* bis 0,045 *e* und die Wasserstoffatome eine Ladung von ca. 0,02 *e*.

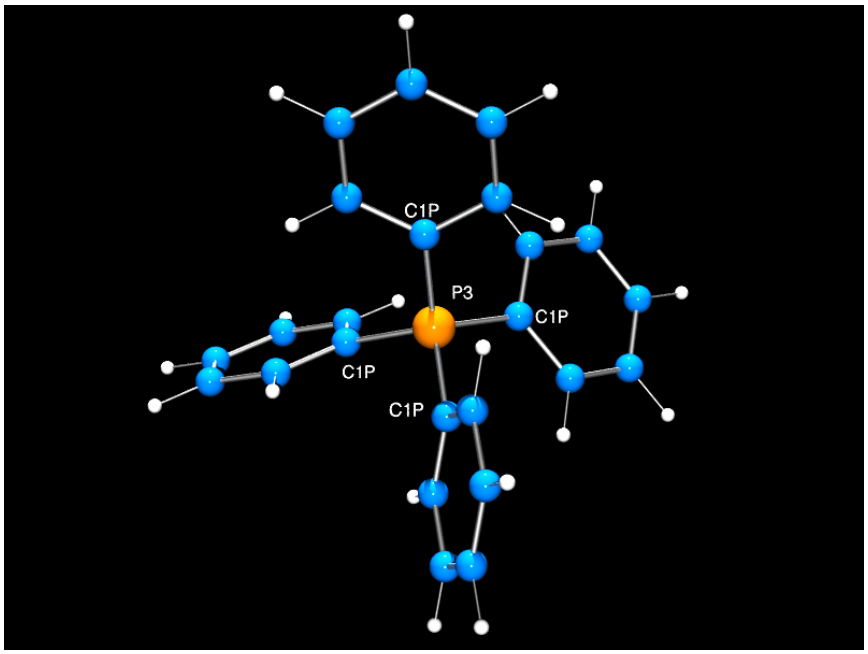


Abb. 9.2: Optimierte Geometrie des TPP^+-Ions. Bezeichnung der Atome nach OPLS AA-Typen. Nicht explizit bezeichnete Kohlenstoffatome sind vom Typ CA. Alle Wasserstoffatome sind vom Typ H(CA).

Modelliert wurde ein Na-Montmorillonit vom Typ Wyoming mit der Summenformel der Einheitszelle: $Na_{0,6}(Si_{7,9}Al_{0,1})(Al_{3,1}Fe^{3+}_{0,4}Mg_{0,5})O_{10}(OH)_4$. Die Koordinaten der Tonschichtatome wurden mit der Methode von Smoliar-Zviagina (1993) berechnet. Die durch Substitutionen entstehenden Ladungen wurden nach der Methode von Skipper zwischen den Sauerstoffatomen der Tetraeder und denen der Oktaeder delokalisiert [Skipper et al. 1995]. In allen Simulationen war das Gitter starr.

Zur Durchführung der Simulationen wurde das Programm *mclay* eingesetzt. Dieses Programm verwendet den Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus und Configurational-Bias-Monte-Carlo-Verfahren (CBMC) [Vlugt et al. 1998]. Es wurde eigens für die Modellierung von Tonmineralen und Organotonen entwickelt. Aufgrund der hohen Re-

chenanforderungen und dem damit verbundenen zeitlichen Aufwand können nur Systeme, bestehend aus wenigen Einheitszellen, simuliert werden. Dieses System aus einigen Einheitszellen wird Simulationsbox genannt. Um trotz der geringen Größe der Simulationsbox Aussagen über größere Systeme machen zu können, werden periodische Randbedingungen verwendet. Die Simulation des Systems läuft dann in mehreren Schritten ab:

1. Ein Teilchen in der Simulationsbox wird zufällig ausgewählt.
2. Das Teilchen wird in eine neue Lage versetzt.
3. Die Energie (E_{neu}) des neuen Systems wird berechnet und diese mit der Energie (E_{alt}) des alten Zustandes verglichen. Der neue Zustand wird mit der Wahrscheinlich $p = \min\left(1, \exp\left(-\frac{E_{neu} - E_{alt}}{kT}\right)\right)$ akzeptiert.
4. Schritte 1-3 werden solange wiederholt bis der Gleichgewichtszustand des Systems erreicht ist. Abhängig vom System sind dazu mehrere hundert Millionen Monte-Carlo-Schritte notwendig.
5. Im Gleichgewichtszustand werden relevante Größen wie Energien, Zwischenschichtabstände, Dichteverteilungen, radiale Verteilungsfunktionen berechnet.

Die möglichen Lageänderungen im zweiten Schritt sind abhängig von dem im ersten Schritt gewählten Teilchen. Für die Wassermoleküle ist sowohl Translation als auch Rotation möglich. Für anorganische Ionen ist nur Translation möglich und für die organischen Ionen sind Translation und Configurational-Bias-Monte-Carlo-Schritte möglich. Configurational-Bias-Monte-Carlo ist ein Verfahren um Konfigurationsänderungen größerer Moleküle zu ermöglichen. Dazu wird das Molekül in kleinere Segmente unterteilt. In der Simulation wird das Molekül dann unter Berücksichtigung von Bindungen und Potentialen aus diesen einzelnen Segmenten Stück für Stück zusammengesetzt. Das TPP^+-Ion wurde in vier Segmente unterteilt. Drei Segmente bestanden aus jeweils einer Phenylgruppe, das vierte Segment bestand aus einer Phenylgruppe und dem Phosphoratom. Für jeden CMBC-Schritt wurden für pro Segment 30 Versuchspositionen berechnet, von denen die energetisch günstigste

ausgewählt wurde. Dieses Verfahren ist deutlich effektiver als rein zufällige Konfigurationsänderungen des gesamten Moleküls, da diese fast immer zu energetisch ungünstigen Konfigurationen führen.

Die Wechselwirkungen zwischen den Ionen in der Zwischenschicht, Wassermolekülen und den Mineralschichten wurden mit Hilfe des OPLS-AA-Kraftfeldes berechnet [Jorgensen et al. 1996]. Die Parameter für dieses Kraftfeld wurden der Literatur entnommen. Für Wasser wurde das TIP4P-Modell verwendet [Jorgensen et al. 1983]. Die verwendeten Typen und Parameter sind in Tabelle 9.1 und Abbildung 9.2 dargestellt. Das Tetraphenylphosphoniumion ist in der Literatur nicht explizit beschrieben, daher mussten die Parameter von ähnlichen Molekülen verwendet werden. Für das Phosphoratom wurde der Typ P3 und für das, an den Phosphor gebundene, Kohlenstoffatom der Typ C1P aus Tetraalkylphosphonium benutzt [Canongia Lopes et al. 2006]. Die Torsionswinkel P3-C1P-CA-CA und P3-C1P-CA-HA sind ebenfalls in der Literatur nicht explizit beschrieben. Für diese Torsionswinkel wurden die Parameter, die für aromatische Ringe gelten, verwendet.

Tab. 9.1: Verwendete Parameter für das OPLS-AA Kraftfeld

Typ	**epsilon (kJ)**	**sigma (A)**
P3	3,5011712	3,74
C1P	1,163152	3,50
CA	0,29288	3,55
H(CA)	0,12552	2,42
Na	6,72427376	1,89744
O	0,64852	3,15365
Mg	3,661184096	1,644471
Ca	1,881364888	2,412031
Cl	0,49283336	4,41724
Tip4p	0,64852	3,153650
Biegewinkel	**Biegemodul]**	**Gleichgewichtswinkel**
	(kJ*Kelvin/rad²)	**(Grad)**
C1P-P3-C1P	608	109,5
P3-C1P-CA	509	115,2

	Fourierkoeffizienten			
Torsionswinkel	**V1**	**V2**	**V3**	**V4**
C1P-P3-C1P-CA	0	0	1,133	0
P3-C1P-CA-HA	0	7,25	0	0
P3-C1P-CA-CA	0	7,25	0	0

In den Simulationen wurde eine Grenze von 0,9 nm für die kurzreichweitigen Wechselwirkungen und die „All-Image-Convention“ benutzt [Skipper et al. 1995]. Die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung wurde mit Ewald-Summen berechnet [Allen et al. 1987].

Zur Modellierung des Zwischenschichtraums wurde eine Simulationsbox aus 5 x 4 Einheitszellen verwendet. Die Simulationsbox hat dann die ungefähren Abmessungen 2,6 nm x 3,6 nm. Oben und unten enthält die Simulationsbox jeweils eine halbe Tonmineralschicht mit dem Zwischenschichtraum dazwischen.

Die Simulationen wurden für unterschiedliche Mengen TPP^+ in der Zwischenschicht und für zwei verschiedene Ausgangskonfigurationen der TPP^+-Moleküle durchgeführt. In der ersten Konfiguration waren alle TPP^+-Moleküle so angeordnet, dass immer drei der Phenylgruppen zur selben Oberfläche des Montmorillonits ausgerichtet waren. Diese Anordnung wird im Folgenden als „normale Anordnung“ bezeichnet. In der zweiten Ausgangskonfiguration war jeweils die Hälfte der TPP^+-Moleküle so angeordnet, dass drei Phenylgruppen zur gegenüberliegenden Oberfläche des Montmorillonits ausgerichtet waren. Im Folgenden wird dies als „gedrehte Anordnung“ bezeichnet. Bei den Simulationen wurden Druck, Temperatur und Anzahl der Teilchen konstant gehalten. Das Volumen, und somit der Zwischenschichtabstand, waren variabel (NPT-Ensemble). Der TPP^+-Gehalt in der Zwischenschicht wurde von 8 % der KAK bis 100 % der KAK in Schritten von 7,5 % variiert. In der Ausgangskonfiguration betrug der Zwischenschichtabstand 2,2 nm. Die TPP-Ionen wurden in der Mitte der Zwischenschicht platziert, ebenso die Na^+- und Cl^--Ionen. Die Anzahl der Na^+ und Cl^- wurden der Anzahl TPP^+ so angepasst, dass die Ladung des Tonminerals ausgeglichen wurde. Die Wassermoleküle wurden zufällig auf einem Raster in der Zwischenschicht platziert. Insgesamt wurden 21 Systeme simuliert.

Zusätzlich zur Zwischenschicht wurden TPP-Moleküle in wässriger Lösung an der Oberfläche von Montmorillonit modelliert. Dabei wurden, wie bei der Modellierung des Zwischenschichtraums, die beiden verschiedenen Ausgangskonfigurationen untersucht. Der TPP Gehalt wurde von 33 % bis 266 % in Schritten von 33 % variiert. Diese Schrittweite ist durch die Große der Simulationsbox vorgegeben. Ein TPP^+-Ion in der Simulationsbox entspricht einer Belegung von 33 % KAK. Da nur komplette TPP^+-Moleküle hinzugefügt werden können, sind nur Vielfache von 33 % KAK als Belegung möglich. Für die Oberflächensimulation wurde eine Simulationsbox aus

4 x 2 Einheitszellen verwendet. Diese Simulationsbox ist kleiner (ca. 2,1 nm x 1,8 nm) als die für die Zwischenschichtraumsimulationen verwendete, da durch den ca. achtmal höheren Wassergehalt die benötigte Rechenzeit stark ansteigt. Um eine Oberfläche zu simulieren wurde der Zwischenschichtabstand so groß gewählt, dass die beiden Tonschichten als zwei getrennte Tonteilchen betrachtet werden können. Als Abstand wurde 10,66 nm gewählt. In dieser Simulationsbox befanden sich neben dem Tonmineral und den organischen Kationen 278 Wassermoleküle und 6 Natriumionen. Die TPP^+-Ionen wurden im Abstand von 0,6 nm zur Tonoberfläche platziert. Für jedes TPP^+ wurde auch ein Cl^--Ion im Abstand von 1,5 nm zur Oberfläche zum Ladungsausgleich hinzugefügt. Die Wassermoleküle wurden bis zu einem Abstand von 3 nm von der Oberfläche des Tons zufällig angeordnet. Pro Oberfläche wurden jeweils 3 Na^+-Ionen im Abstand von 0,75 nm platziert. In den Simulationen der Oberfläche waren Anzahl der Teilchen, Volumen und Temperatur konstant (NVT-Ensemble). Insgesamt wurden 15 Systeme simuliert.

9.2 Ergebnisse der Zwischenschichtraumsimulationen (TPP-Montmorillonit)

Der Zwischenschichtabstand, abhängig vom TPP^+-Gehalt, ist in Abb. 9.3 dargestellt. Beim unmodifizierten Ton beträgt der aus Röntgenuntersuchungen ermittelte Zwischenschichtabstand 1,13 nm. Die Simulationen zeigen schon beim geringsten Belegungsgrad von 8 % KAK eine Aufweitung der Zwischenschicht auf ca. 1,74 nm. Mit steigendem TPP^+-Gehalt nimmt auch der Schichtabstand zu, bis ca. 1,9 nm bei 67 % der KAK. Ab diesem Wert unterscheiden sich die Systeme mit normaler und gedrehter Anordnung erheblich. Während bei der normalen Anordnung der Zwischenschichtabstand mit zunehmender Belegung konstant bleibt, steigt er bei der gedrehten Anordnung ab 75 % der KAK sprunghaft an. Ein solcher sprunghafter Anstieg deutet darauf hin, dass sich eine weitere TPP^+-Schicht gebildet hat, und zeigt somit den Übergang von einer monomolekularen Anordnung zu einer bimolekularen. Allerdings zeigen experimentelle Daten, dass der Schichtabstand ab einer Belegung von 50 % der KAK konstant bleibt (Abb. 9.3), daher widersprechen diese Ergebnisse dem Experiment. Die Ergebnisse für die normale Anordnung stimmen dagegen gut mit den experimentellen Daten überein. Daher ist bei hohen Belegungen im Gegensatz zu der von Meier et al. (2001) vorgeschlagenen gedrehten Struktur die normale Anordnung physikalisch korrekt.

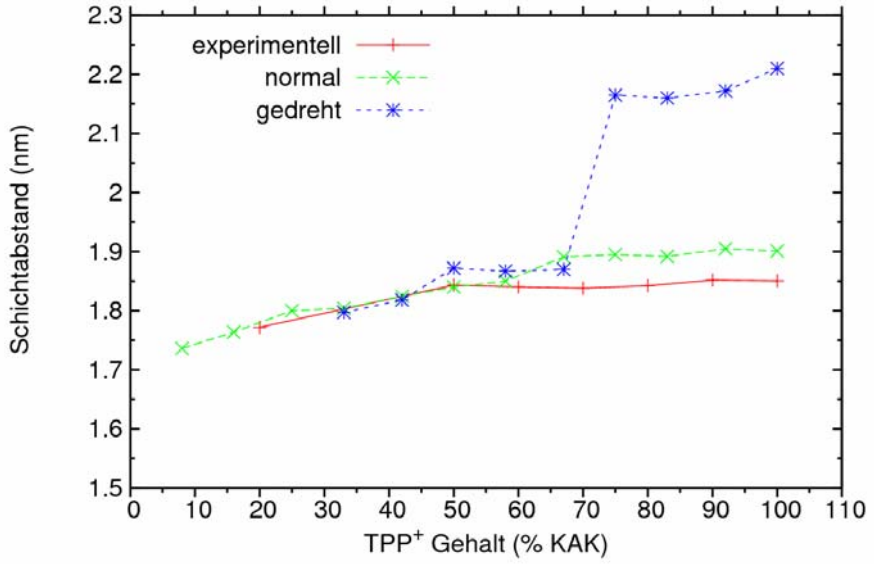


Abb. 9.3: Berechnete und experimentelle Schichtabstände, abhängig von der Belegung.

Abbildung 9.4 zeigt die Struktur der Zwischenschicht für die normale Anordnung bei einer Belegung von 100 % der KAK. Alle TPP^+ sind mit drei Phenylringen zur gleichen basalen Oberfläche des Tons ausgerichtet. Weiterhin ist keine signifikante Änderung in der Geometrie der TPP-Ionen erkennbar, was durch die hohe Stabilität der Phenylringe erklärbar ist.

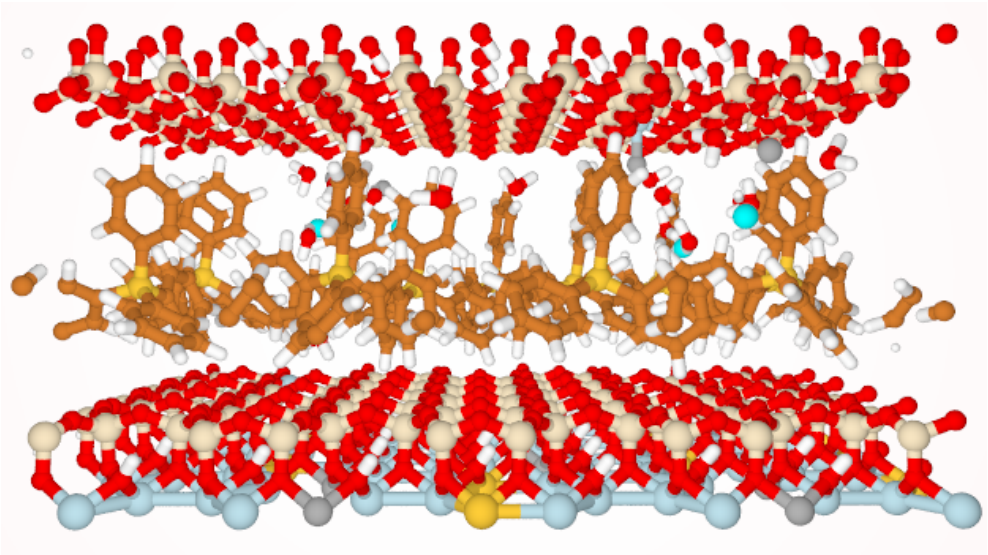


Abb. 9.4: Struktur der Zwischenschicht für die normale Anordnung bei einer Belegung von 100 % der KAK im Gleichgewichtszustand. Oben und unten sind die Tonmineralschichten zu erkennen. Im Zwischenschichtraum sind neben den TPP^+-Ionen auch Wasser (weiss/rot), Na^+ (grau) und Cl^- (blau) zu erkennen.

Weiteren Aufschluss über die Struktur des Zwischenschichtraums bieten die Dichteprofile und die radialen Verteilungsfunktionen. Für die normale Anordnung erkennt man in den Dichteprofilen für TPP^+ und Wasser eine deutliche Segregation von TPP^+ und Wasser (Abb. 9.5). Die Phosphoratome der TPP^+ befinden sich in einem Abstand von ca. 0,5 nm von einer der basalen Oberflächen. Bei hohen Belegungen sind keine Wassermoleküle mehr in diesem Bereich. Der größte Wasseranteil befindet sich im Abstand von ca. 0,25 nm von der gegenüberliegenden basalen Oberfläche. Die Cl^- sind im Bereich zwischen TPP^+ und Wasser zu finden, die Na^+ befinden sich im Bereich des Wassers an der basalen Oberfläche (Abstand 0,2 bis 0,3 nm) mit einem Abstand von ca. 0,25 nm zu den Cl^- (Abb. 9.5.).

Der aus den Simulationen ermittelte Abstand von Na^+ zu Cl^- beträgt ca. 0,24 nm bis 0,28 nm, der wahrscheinlichste Abstand ist 0,255 nm. Dies sind so genannte „contact-ion-pairs“. „Solvent-separated pairs“ lassen sich in den Simulationen nicht beobachten, da der Wassergehalt dafür zu gering war. Zur Bildung dieser Paare wären mindestens 6 Wassermoleküle pro Na^+-Cl^- Paar notwendig [Jungwirth 2000], in den Simulationen waren aber nur 2 Wassermoleküle pro anorganischem Ion vorhanden.

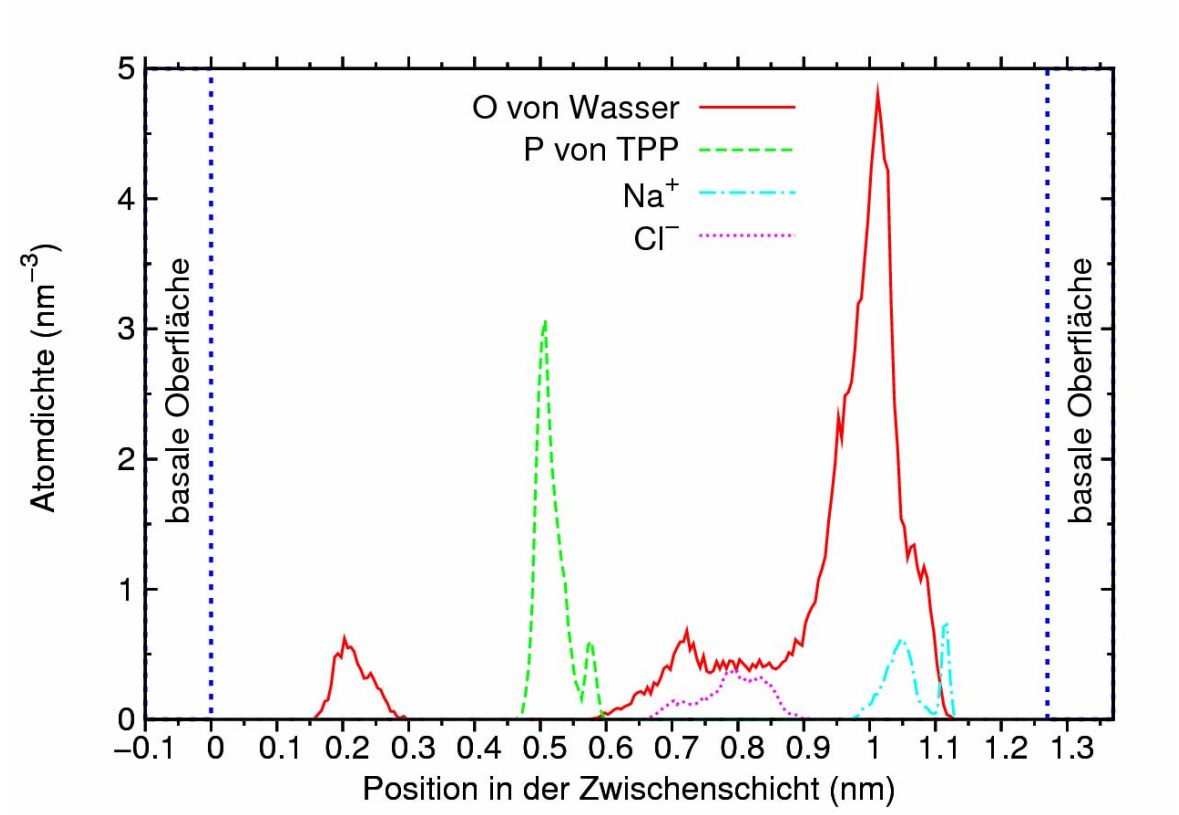


Abb. 9.5: Zwischenschichtdichteprofile im Gleichgewichtszustand für eine Belegung von 100 % der KAK.

Weitere wichtige Informationen über die Systeme liefern die Gesamtenergien. Die Simulationen wurden so lange durchgeführt bis sich die Systeme im Gleichgewichtszustand befanden. Zur Berechnung der Energien wurden die Mittelwerte der letzten 10.000 Monte-Carlo-Zyklen gebildet. Die Gesamtenergie ist dabei abhängig von TPP^+-Gehalt im Zwischenschichtraum. Bis zu einem Gehalt von 67 % der KAK bei der normalen bzw. 58 % der KAK bei der gedrehten Anordnung steigt die Gesamtenergie mit zunehmenden TPP^+-Gehalt an (Abb. 9.6). Dies deutet darauf hin, dass die Aufnahme von TPP^+ in diesem Bereich kein enthalpie-getriebener Prozess ist, sondern durch Entropieeffekte verursacht wird. Erst ab 67 % der KAK bzw. 75 % der KAK ist die Aufnahme von TPP^+ energetisch günstig.

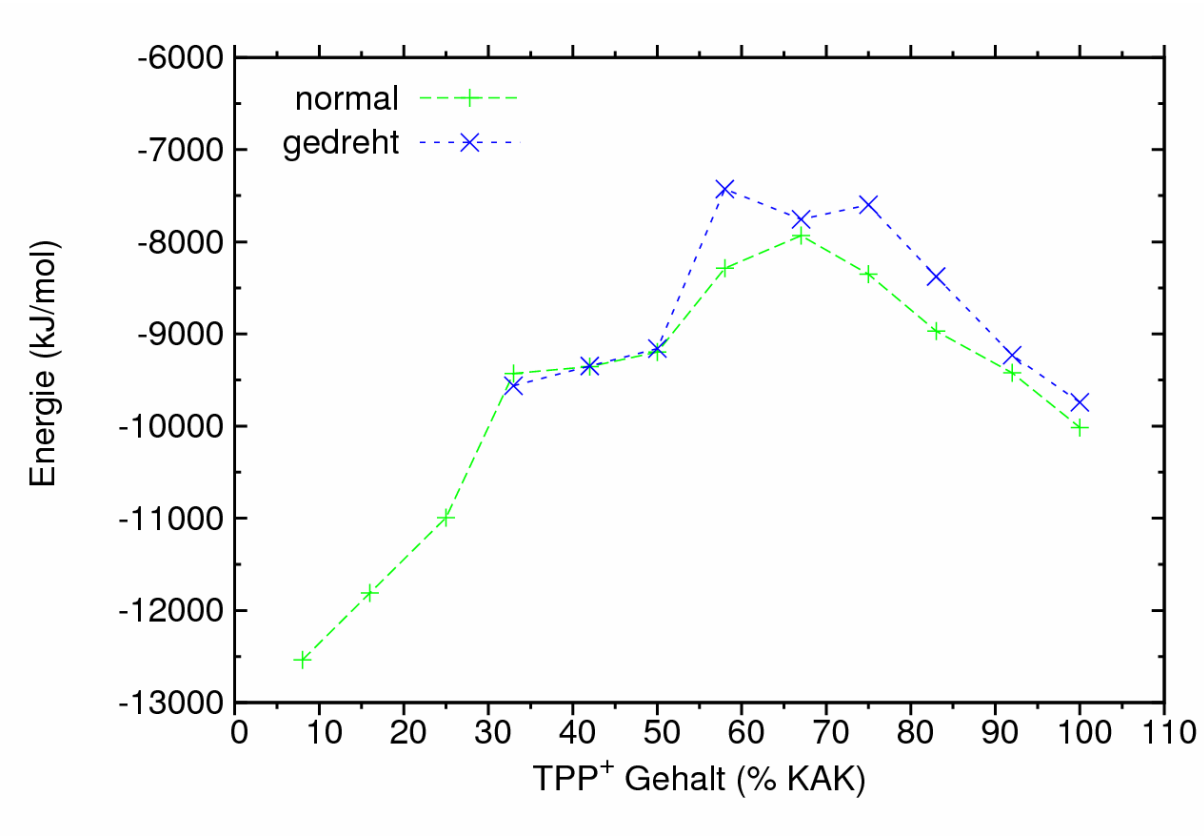


Abb. 9.6: Gesamtenergie für die modellierten Systeme im Gleichgewichtszustand.

Die Betrachtung der Energien der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Komponenten des TPP-Tons gibt Aufschluss über die Ursache des Energieanstiegs bei den geringeren TPP-Belegungen (Abb. 9.7). Für den Energieanstieg sind hauptsächlich zwei Wechselwirkungen verantwortlich. Zum einen die Wechselwirkung der Na^+ mit dem Tonmineral, deren Energie aufgrund des Austauschs gegen TPP^+ ansteigt. Der zweite wesentliche Faktor ist der Anstieg der Wechselwirkungsenergie

zwischen Na^+ und Wasser aufgrund der teilweisen Dehydratisierung der verbleibenden Na^+ und durch den Wasserverlust aufgrund des Austauschs von hydratisierten Na^+ gegen TPP^+. Im geringen Maße steigt auch die Energie der Wechselwirkung von Wasser mit dem Tonmineral an.

Die Energie der Wechselwirkung zwischen TPP^+ und dem Tonmineral nimmt bei der normalen Anordnung bis zur maximalen Belegung stetig ab. Bei der gedrehten Anordnung nimmt diese Energie mit zunehmender Belegung auch ab, allerdings steigt sie bei Erhöhen der Belegung von 67 % der KAK auf 75 % der KAK um ca. 500 kJ mol^{-1} an (Abb. 9.7). Dieser Sprung korrespondiert mit der Aufweitung der Zwischenschicht bei 75 % der KAK (Abb. 9.7). Bei der maximalen Belegung ist die Energie der TPP^+-Ton Wechselwirkung ca. 1000 kJ mol^{-1} höher als bei der normalen Anordnung.

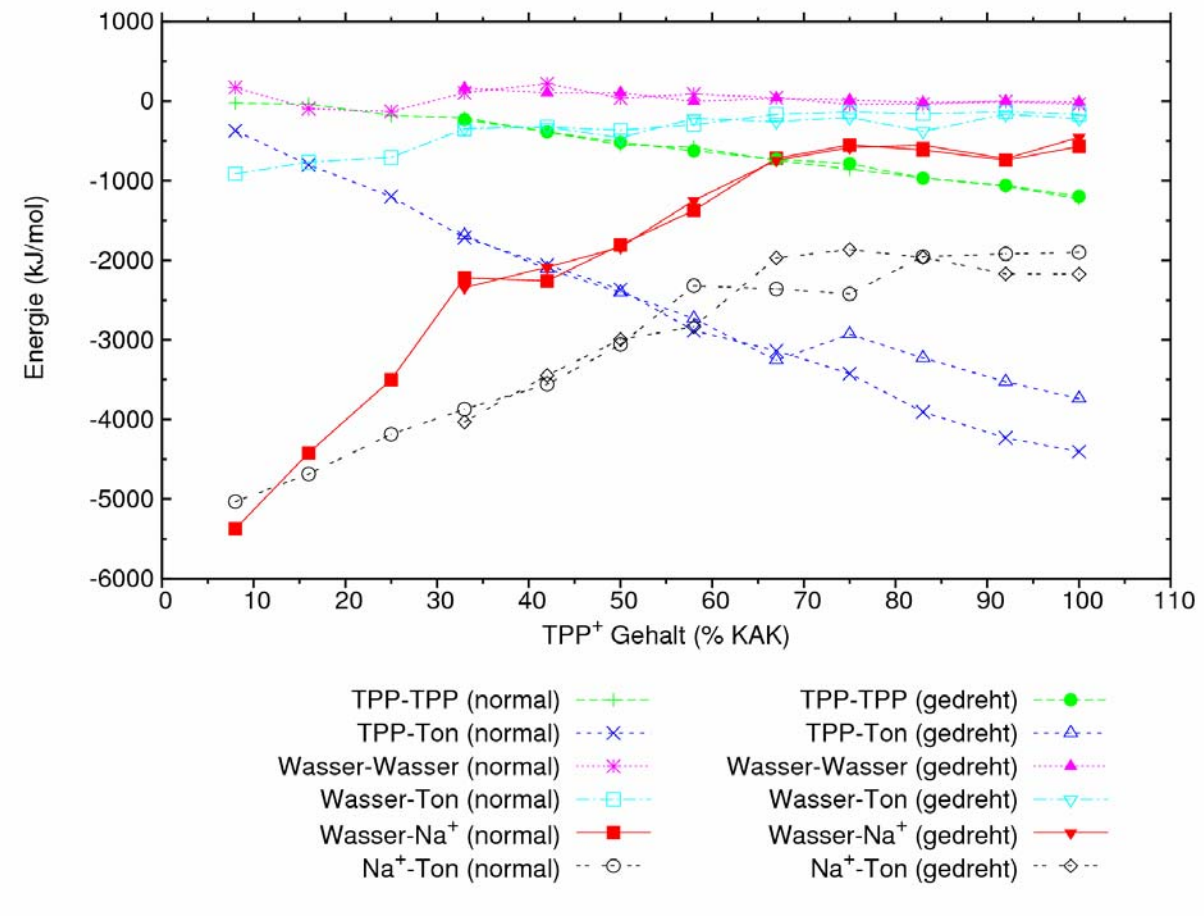


Abb. 9.7: Energien für die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von der Belegung.

Die abnehmende Energie der Wechselwirkung zwischen TPP^+ und Ton kann die gleichzeitig ansteigende Energie der Na^+-Ton Wechselwirkung nicht kompensieren, da die positive Ladung des TPP^+ durch die Phenylringe teilweise abgeschirmt wird.

Die Energie der Wechselwirkung zwischen TPP-Ionen nimmt mit zunehmender Belegung und geringerem Abstand ab, hat aber deutlich höhere Werte als die TPP^+-Ton Wechselwirkung.

9.3 Ergebnisse der Oberflächensimulationen (TPP-Montmorillonit)

Abbildung 9.8 zeigt die Dichteprofile der Phosphoratome der TPP-Ionen für die verschiedenen simulierten Belegungen. Nahe an der Oberfläche gibt es drei bevorzugte Positionen. Die erste Schicht TPP^+ befindet sich im Abstand von ca. 0,5 nm von der Tonoberfläche. Die zweite Schicht liegt bei ca. 0,8 nm und eine dritte, weniger deutlich definierte, bei ca. 1,0 bis 1,1 nm. Für die weiter entfernten TPP^+ gibt es keine bevorzugten Positionen, sie befinden sich im Bereich von 1,5 bis 3,5 nm von der Oberfläche entfernt.

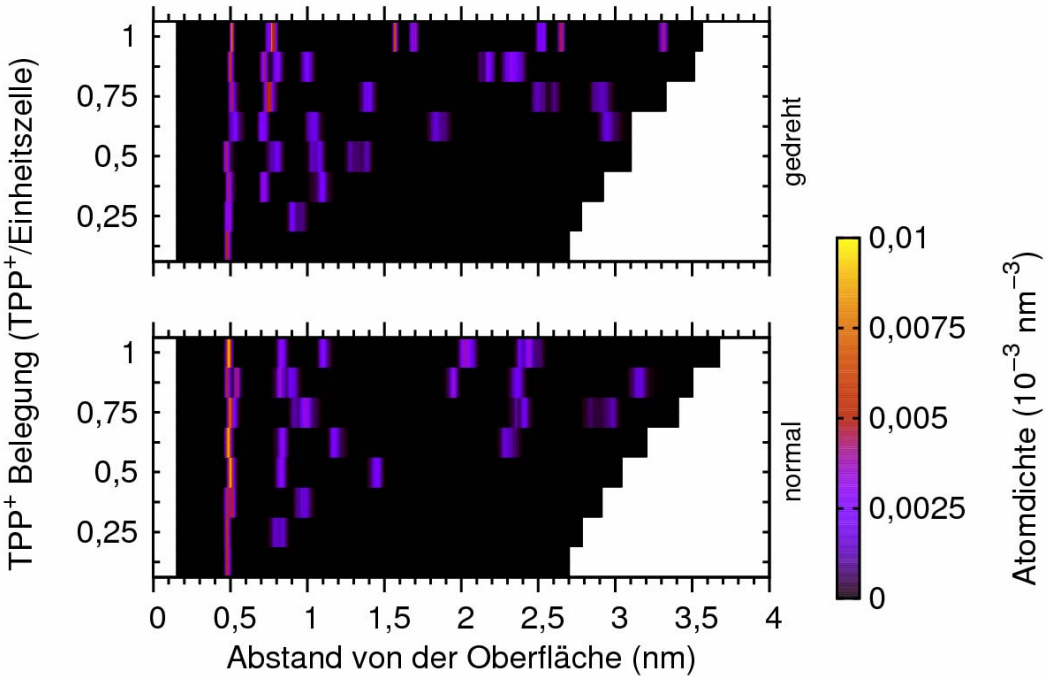


Abb. 9.8: Dichteprofil des Phosphoratoms von TPP^+ im Gleichgewichtszustand für alle simulierten Systeme.

In den Simulationen befanden sich 0,125 bis 0,25 TPP^+-Ionen pro Einheitszelle (EZ) in der ersten Schicht. 0,125 bis 0,25 TPP^+/EZ in der zweiten und 0,125 TPP^+/EZ in der dritten Schicht. Insgesamt sind jedoch nicht mehr als 0,5 TPP^+/EZ in diesen drei Schichten. 0,5 TPP^+/EZ entsprechen einer maximalen Belegung von 133 % der KAK. Dies ist in Übereinstimmung mit Experimenten, die gezeigt haben, dass keine höhere Belegung des Tons mit TPP^+ möglich ist. Im Gegensatz zur Simulation der Zwischenschicht lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen der normalen und der gedrehten Anordnung erkennen.

Um zu verstehen wie die TPP^+ an der Oberfläche sorbiert werden, muss die Struktur der Wasserschicht betrachtet werden. Abb. 9.9 stellt das Dichteprofil des Sauerstoffatoms von Wasser dar. Die erste ausgeprägte Schicht Wassermoleküle reicht demnach von ca. 0,25 nm bis 0,3 nm.

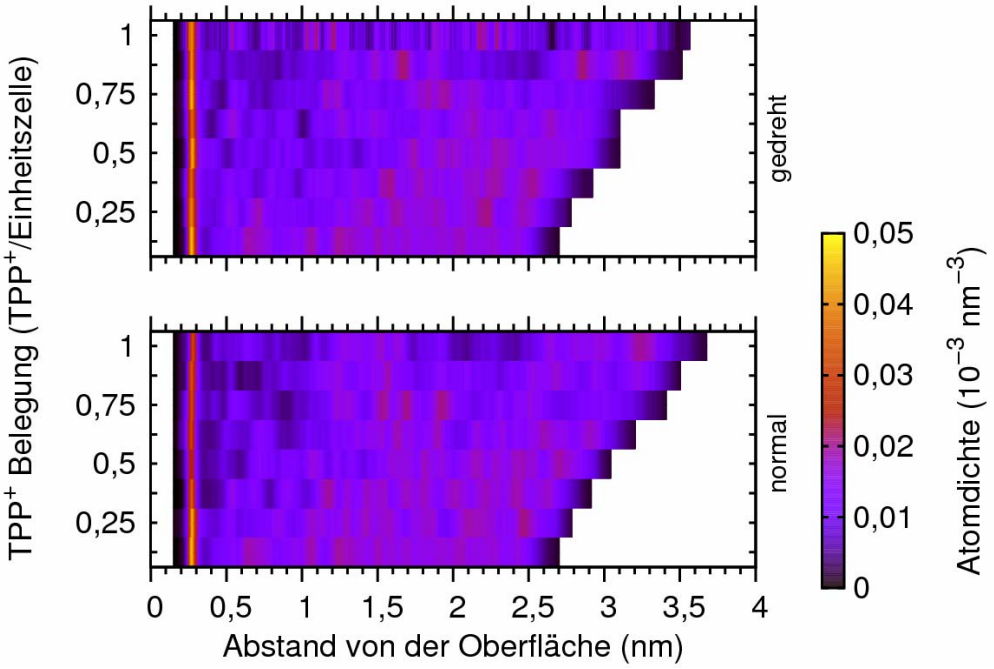


Abb. 9.9: Dichteprofil des Sauerstoffatoms von Wasser im Gleichgewichtszustand für alle simulierten Systeme.

Bei einem Abstand von 0,5 nm zur Oberfläche ist aufgrund der Größe des TPP^+-Ions (Abstand von Phosphor zum äußersten Kohlenstoffatom beträgt ca. 0,46 nm) kein Platz zwischen TPP^+ und Oberfläche für Wassermoleküle. Daher handelt es sich bei der ersten Schicht um einen so genannten „inner-sphere complex“, die TPP^+ sind direkt an die Oberfläche gebunden. Die zweite und dritte TPP^+-Schicht sind dagegen weit genug von der Oberfläche entfernt, so dass es genug Platz für Wassermoleküle

zwischen TPP^+ und Tonoberfläche gibt. Befindet sich nur eine Wasserschicht dazwischen wird dies als „outer-sphere complex“ bezeichnet.

Um zu ermitteln bis zu welcher Entfernung zur Tonoberfläche ein „outer-sphere complex“ gebildet werden kann, muss man zusätzlich zur Lage der Wasserschicht die radialen Verteilungsfunktionen der Phosphoratome mit den Sauerstoffatomen der Tonoberfläche und der Wassermoleküle betrachten (Abb. 9.10). Diese zeigen, dass der bevorzugte Abstand von Phosphor zu Sauerstoff zwischen 0,5 nm und 0,6 nm liegt.

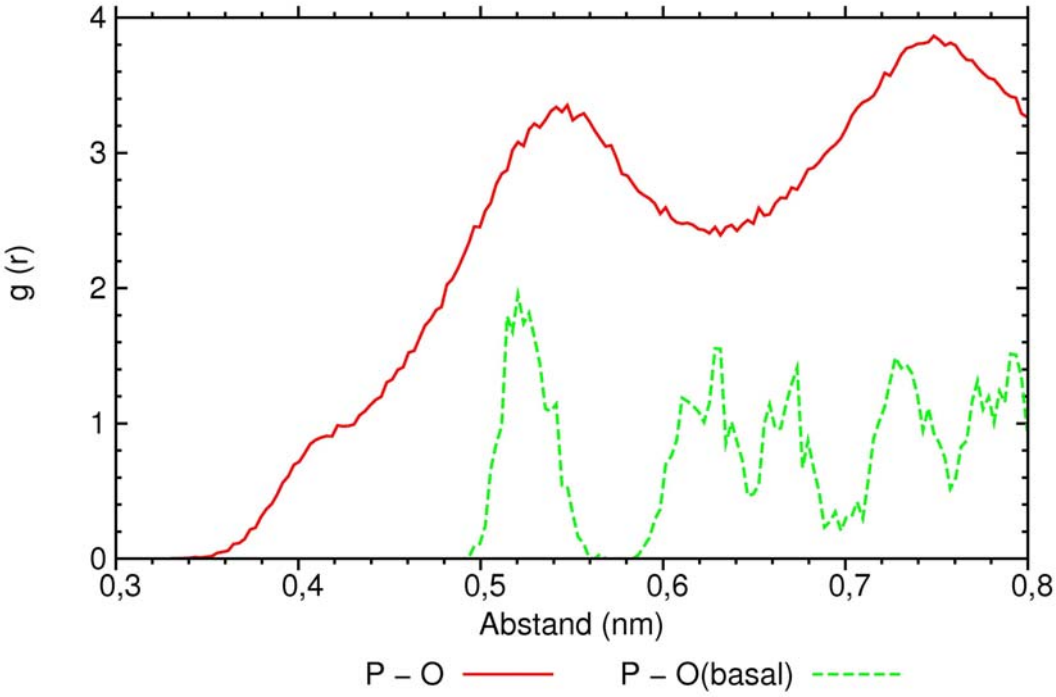


Abb. 9.10: Radiale Verteilungsfunktion für die Phosphoratome von TPP^+ (P) und die Sauerstoffatome von Wasser (O) und der Tonoberfläche (O(basal)) bei einer Belegung von 0,875 TPP^+/Einheitszelle (entspricht 233 % der KAK) in Abhängigkeit von dem P-O bzw. P-O5 Abstand.

Um einen „outer-sphere complex“ bilden zu können, dürfen die TPP^+ somit nicht weiter als 0,6 nm von der ersten Wasserschicht bzw. 0,9 nm von der Tonoberfläche entfernt sein. Die aus den Dichteprofilen ermittelte zweite TPP^+-Schicht bei 0,8 nm bildet somit einen „outer-sphere complex“ zur Oberfläche. Die dritte Schicht dagegen ist mit 1 nm Abstand zu weit von der Oberfläche entfernt, um einen solchen Komplex bilden zu können. Daher sind die TPP^+-Moleküle in dieser Schicht nicht mehr an der Tonoberfläche sorbiert.

Um die in Experimenten beobachtete Änderung der Oberflächenladung (siehe Kap. 3.3) zu verstehen, ist es notwendig die Positionen aller Ionen zu betrachten. Neben TPP^+ sind dies Na^+ und Cl^-. In allen Simulationen waren 0,375 Na^+/EZ vorhanden. 0,125 Na^+/EZ wird vorzugsweise bei der Al-Substitution direkt an der Oberfläche sorbiert (Abb. 9.11). Für die anderen Na^+ gibt es dagegen keine genau definierten Positionen. Sie befinden sich in einem Abstand von mehr als 1 nm über den sorbierten TPP^+ Ionen.

Die Anzahl der Cl^- war in den Simulationen immer identisch mit der Anzahl der TPP^+-Ionen. Für Cl^- gibt es auch keine klar definierten Positionen. Der bevorzugte Bereich reicht von 1,0 nm bis 2,5 nm Abstand von der Oberfläche (Abb.9.11). Die gemessene, leicht positive Oberflächenladung bei hohen Belegungen kann dadurch erklärt werden, dass die im Experiment verwendeten Polyanionen die Cl^- von der Oberfläche entfernen können. An der Oberfläche bleiben dann Na^+ und TPP^+ übrig, woraus eine neutrale oder leicht positiv geladene Oberfläche resultiert.

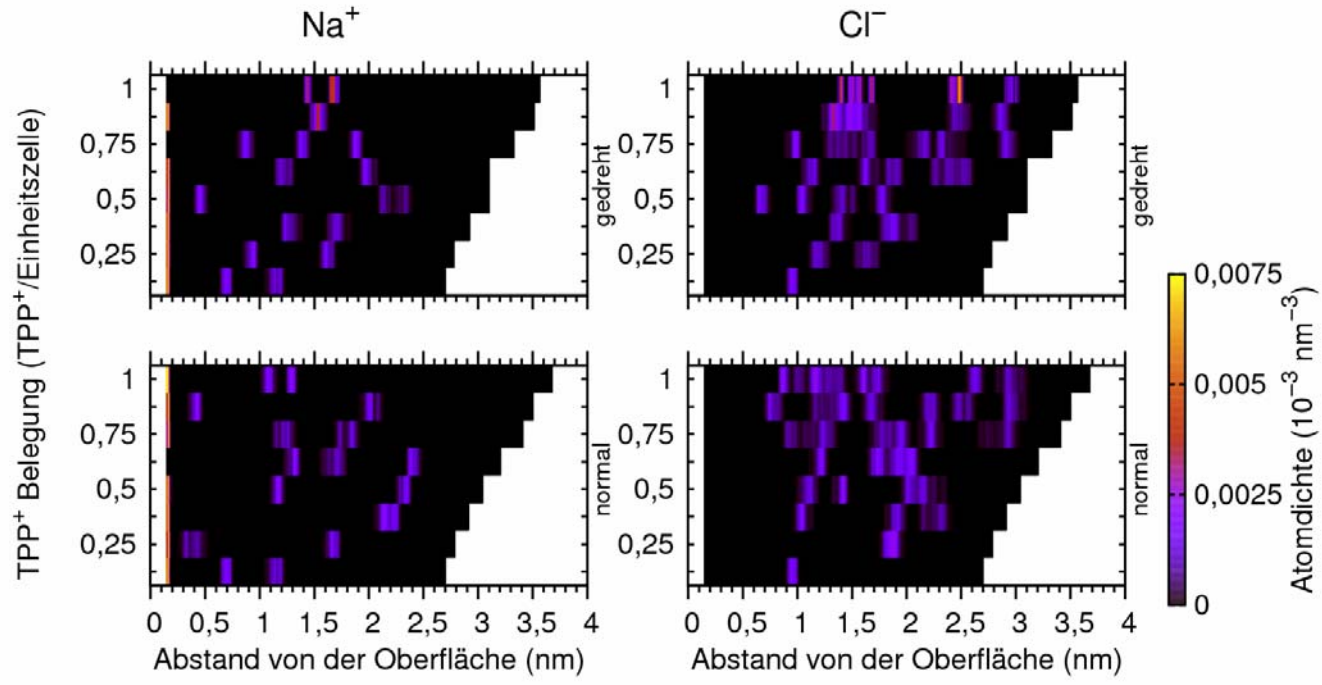


Abb. 9.11: Dichteprofile für Na^+ und Cl^- im Gleichgewichtszustand für alle simulierten Systeme.

In Experimenten wurde weiterhin eine Veränderung des Kontaktwinkels zwischen Tonoberfläche und Wasser, abhängig von der Belegung beobachtet (siehe Kap. 3.4). Mit steigender Belegung sinkt der Kontaktwinkel des Tons von ca. 50 ° auf ein Minimum von ca. 10 ° bei einer Belegung von ca. 100 % der KAK. Bei noch höheren Be-

legungen steigt der Kontaktwinkel wieder an. Ein niedriger Kontaktwinkel bedeutet eine hydrophile Oberfläche. Um aus den Simulationen Informationen über die Wechselwirkung der mit TPP^+ modifizierten Oberfläche mit Wasser zu erhalten, betrachtet man die radialen Verteilungsfunktionen der TPP-Ionen mit den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen des Wasser (Abb. 9.12). Diese zeigen, dass sich sowohl die nächsten Sauerstoff- als auch die nächsten Wasserstoffatome im Abstand von ca. 0,37 nm zu den Kohlenstoffatomen der Phenylringe befinden. Dieser Abstand ist dabei unabhängig von der Belegung. Da die Phenylgruppen allein eher unpolar sind, kann man dieses Verhalten auch erwarten.

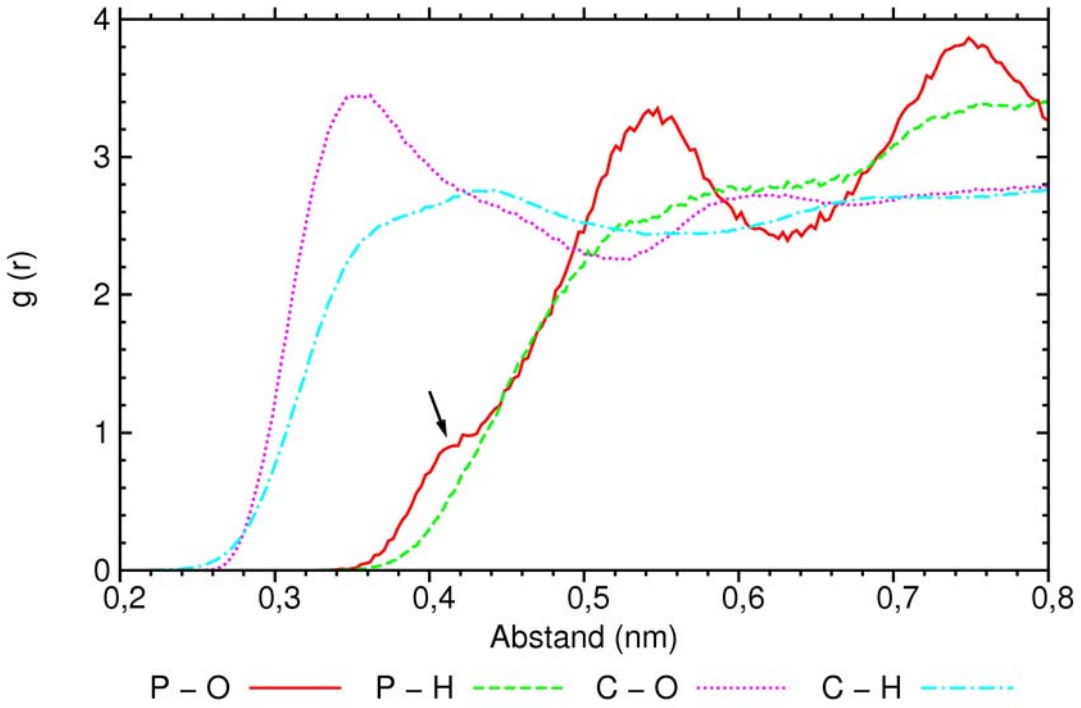


Abb. 9.12: Radiale Verteilungsfunktionen für das Phosphoratom von TPP+ (P), die Kohlenstoffatome des Phenylrings (C) und Wasser (H, O) in Abhängigkeit von dem P-O, P-H bzw. C-O, C-H Abstand.

Betrachtet man dagegen die radialen Verteilungsfunktionen der Phosphoratome mit den Wasseratomen (Abb. 9.12) lässt sich bei der Verteilung von P und dem Sauerstoff eine Besonderheit feststellen. Neben dem häufigsten Abstand bei ca. 0,55 nm findet sich ein kleinerer Peak bei ca. 0,42 nm (In Abb 9.12 mit Pfeil markiert). Bei der Verteilungsfunktion von P und Wasserstoff ist dieser kleinere Peak dagegen nicht vorhanden. Lediglich ein deutlicher Peak bei ca. 0,55 nm ist erkennbar. Die Sauerstoffatome liegen also etwas dichter zum Phosporatom als die Wasserstoffatome. Da

die Phenylringe die Ladung des Phosphoratoms relativ gut abschirmen, ist der Unterschied allerdings gering. Dennoch lässt sich damit bestätigen, dass TPP-Ton hydrophil ist. Die in den Experimenten gemessene Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Belegung, lässt sich aus den Simulationen jedoch nicht erkennen.

9.4 Temperatur- und Druckeinfluss auf Schichtabstand des HDPy-Montmorillonits

Der $HDPy^+$-Gehalt in der Zwischenschicht des HDPy-Montmorillonits wurde auf 100 % der KAK festgelegt. Bei diesem Belegungsgrad und bei der Temperatur von 25 °C wies der Bentonit eine pseudotrimolekulare Anordnung der $HDPy^+$-Ionen und einen Schichtabstand von ca. 2,2 nm auf [Meleshyn et al. 2005]. Vier Monte-Carlo-Simulationen des HDPy-Montmorillonits bei Temperaturen von 100°C, 120°C, 140°C und 160°C wurden durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf seinen Schichtabstand zu untersuchen. Die berechneten Schichtabstände von jeweils 2,06 nm, 2,06 nm, 1,99 nm und 1,98 nm bei der beibehaltenen pseudotrimolekularen Anordnung der $HDPy^+$-Ionen deuten auf eine im Vergleich zum unbehandelten Organoton unveränderte bzw. nur geringfügig veränderte Sorptionsfähigkeit für Anionen im Schichtzwischenraum des Montmorillonits hin.

Um den Einfluss der endlagerrelevanten Drücke auf Schichtabstand des HDPy-Montmorillonits zu untersuchen, wurden zusätzlich Monte-Carlo-Simulationen bei 45°C und 11 MPa sowie bei 55°C und 22 MPa durchgeführt. Diese Temperaturen und Drücke sind aufgrund der geothermischen und geostatischen Gradienten in Tiefen von 500 und 1000 m einer geologischen Formation mit der Gesteinsdichte von 2200 kg m^{-3} zu erwarten. Die Ergebnisse zeigten, dass unter diesen Bedingungen der Schichtabstand des HDPy-Montmorillonits den Wert von 2,0 nm nicht unterschreitet. Daher ist auch in diesem Fall von einer unveränderten bzw. nur geringfügig veränderten Sorptionsfähigkeit für Anionen im Schichtzwischenraum des Montmorillonits auszugehen.

9.5 Literatur zu Kapitel 9

Allen, M.P. (1987): Computer simulation of liquids. Clarendon, Oxford.

Becke, A.D. (1993): Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **98** (7), 5648–5652.

Canongia Lopes, J.N., Pádua, A.A.H. (2006): Molecular force field for ionic liquids III: Imidazolium, pyridinium, and phosphonium cations; chloride, bromide, and dicyanamide anions. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 19586–19592.

Dodonow, J., Medox, H. (1928): Zur Kenntnis der Grignardschen Reaktion: Über die Darstellung von Tetraphenyl-phosphoniumsalzen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **5**, 907–911.

Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

Jorgensen, W.L., Chandrasekhar, J., Madura, J.D., Impey, R.W., Klein, M.L. (1983): Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics* **79**, 926–935.

Jorgensen, W.L., Maxwell, D.S., Tirado-Rives, J. (1996): Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society* **45**, 11225–11236.

Jungwirth, P. (2000): How many waters are necessary to dissolve a rock salt molecule? *The Journal of Physical Chemistry A* **1**, 145–148.

Meier, L.P., Nueesch, R., Madsen, F.T. (2001): Organic pillared clays. *Journal of Colloid and Interface Science* **238** (1), 24–32.

Meleshyn, A., Bunnenberg, C. (2006): Interlayer expansion and mechanisms of anion sorption of Na-montmorillonite modified by cetylpyridinium chloride: A Monte Carlo study. *The Journal of Physical Chemistry B* **5**, 2271–2277.

Riebe, B., Bunnenberg, C., Dultz, S., Gehrt, S., Michel, R. (2005): Einsatz von Organotonen als Adsorber für problematische Anionen in geotechnischen Barrieren. Abschlussbericht zum Projekt 02E9481, 90 S.

Rytwo, G., Ynon, K., Ilan, B., Yotam, G. (2007): Use of CV- and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water. *Appl. Clay Sci*. **36**, 182–190.

Skipper, N.T., Chou Chang, F.-R., Sposito, G. (1995): Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals; 1, Methodology. *Clays and Clay Minerals* **43** (3), 285–293.

Smoliar-Zviagina, B.B. (1993): Relationships between structural parameters and chemical composition of micas. *Clay Minerals* **28** (4), 603–624.

Vlugt, T.J.H., Martin, M.G., Smit, B., Siepmann, J.I., Krishna, R. (1998): Improving the efficiency of the configurational-bias Monte Carlo algorithm. *Molecular Physics* **94** (4), 727–733.

Weigend, F., Ahlrichs, R. (2005): Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **7** (18), 3297–3305.

10 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse

Ausgewählte Organotone wurden in diesem Forschungsvorhaben unter endlagerrelevanten Bedingungen auf ihre Stabilität hin geprüft. Aufgrund der erzielten Ergebnisse erscheint ihr Einsatz als Material für geotechnische Barrieren und Deponiedichtwände unter bestimmten Voraussetzungen vorstellbar.

Die untersuchten Organotone verlieren unter dem Einfluss von hohen Temperaturen und ionisierender Strahlung über längere Zeiträume zumindest einen Teil ihrer Sorptionsfähigkeit für Anionen. Deshalb erscheint es nicht angezeigt, sie in direktem Kontakt mit Behältern zu instalieren, die hochradioaktive, wärmeentwickelnde Abfälle enthalten. Denkbar wäre jedoch, Organoton als äußere Lage einer mehrschichtig angeordneten Bentonitbarriere (z.B. Bentonit-Formsteine) vorzusehen, um zusätzlich zu den Vorzügen des reinen Bentonits die Option der Anionensorption zu nutzen.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, Organotone wegen ihrer hohen Affinität für anionische Radionuklide für die Reinigung kontaminierter Abwässer einzusetzen.

Der wissenschaftliche Nutzen der gewonnenen Ergebnisse aus den Untersuchungen der Organotone besteht in der weiteren Aufklärung ihrer Strukturen, verbessertem Verständnis ihres Sorptionsverhaltens und zusätzlichen Erkenntnissen über die durch hohe Temperaturen und ionisierende Strahlung verursachten Veränderungen, was besonders durch den beständigen Austausch zwischen Experiment und Modell begünstigt wurde.

Übertragbarkeit von Laborergebnissen: Sorptionsvorgänge laufen im Batchversuch naturgemäß viel schneller ab, als das in einer Bentonit-Barriere, in der nach Wiederbefeuchtung die Diffusion der dominierende Transportprozess sein wird. Auch sind die Sorptionsplätze für Anionen in einer Tonsuspension leichter zugänglich als in verdichtetem Material. Andererseits zeigten die Temperaturversuche mit unterschiedlich gepacktem Organoton, dass die durch die Temperatureinwirkung verursachten Veränderungen bei einigen Tonen umso geringer waren, je dichter das Material gepackt war. Diese beiden gegenläufigen Faktoren müssen bei der Abschätzung der Sortionskapazität berücksichtigt werden.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse des Vorhabens, dass bestimmte Organotone auch unter endlagerrelevanten Bedingungen ein hohes Rückhaltevermögen für anionische Radionuklide bewahren können. Ein weites Spektrum an Parametern wurde untersucht und bildet eine fundierte Grundlage für weitere Untersuchungen.

11 Zusammenfassung

Im Rahmen des FuE-Förderkonzeptes "Entsorgung gefährlicher Abfälle in tiefen geologischen Formationen" des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) wurde dieses Projekt zur Überprüfung der Stabilität von Organotonen als Anionenadsorber unter Endlagerbedingungen durchgeführt.

Die im vorangegangenen Projekt als am vielversprechendsten identifizierten Organotone wurde mit Hinsicht auf ihre Stabilität gegenüber erhöhten Temperaturen, ionisierender Strahlung, Wechselwirkung mit Mikroorganismen und gelöster organischer Substanz untersucht. Nach Vorbehandlung mit Temperaturen von 90 bis 200, bzw. 300°C oder Exposition gegenüber γ-Strahlung von bis zu 5 MGy wurden die Tone in Batchversuchen auf ihre Sorptionsfähigkeit für ^{125}I hin untersucht. In Agardiffusionstests, Versuchen zur Dehydrogenaseaktivität und Batchversuchen wurde der Einfluss der Organotone auf Mikroorganismen, bzw. umgekehrt geprüft. Wässrige Ausschüttelungen aus den organischen Horizonten von Waldböden und aus Schwarztorf wurden dazu verwendet, Informationen über die Wechselwirkung der Organotone mit gelöster organischer Substanz (DOM) zu gewinnen. Desweiteren wurden umfangreiche mineralogische Untersuchungen vorgenommen, um die aufgetretenden Veränderungen zu charakterisieren. Der Einfluss von Benetzbarkeit und Oberflächenladung auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser in Organotonen unterschiedlicher Lagerungsdichte wurde mit Hilfe von Diffusionsversuchen mit D_2O an der ATR-Einheit eines FTIR-Spektrometers untersucht. Die durchgeführten Monte-Carlo-Simulationen geben Aufschluss über die Struktur des Zwischenschichtraums und die Anordnung der organischen und anorganischen Ionen.

Das Austauschvermögen der untersuchten Organotone für Radionuklide in anionischer Form, wie ^{125}I, ist hoch. Im Batchversuch konnte ein mit einer Menge HDPy belegter Bentonit (HDPy-200), die 200% der KAK des Tons entsprechen, 99,4% der angebotenen Iodmenge aus einer einer KI-Lösung mit einer Konzentration von 10^{-2} mol L^{-1} aufnehmen. Das entspricht umgerechnet einer Menge von rund 25 g Iod pro kg Organoton. Für BE-200, TPP-150 und HDTMA-200 lagen die Werte bei 94,5%, 25,1% und 91,3% (entspr. ca. 24 g, 6 g und 23 g).

Unter dem Einfluss von Temperaturen von 110 bis 200°C verloren die HDPy-, BE- und HDTMA-Bentonite in Abhängigkeit von Temperaturhöhe und Einwirkungsdauer zunehmend an Sorptionsfähigkeit für Anionen. TPP-Bentonit erwies sich als unemp-

findlicher gegen Temperatureinfluss, wies jedoch von vornherein eine geringere Sorptionskapazität auf als die anderen drei Tone. Es stellte sich heraus, dass die Anwesenheit von Sauerstoff eine wichtige Rolle spielte. Versuche in O_2-armer Atmosphäre und mit stark verdichteten Organoton-Pellets zeigten, dass dies die Reaktion, die zur Reduzierung der Anionensorption der Organotone führt, deutlich verlangsamte. Die mit Hilfe von Arrhenius-Modellrechnugen ermittelten Zeiträume für eine ausreichende Temperaturbeständigkeit für HDTMA-Bentonit unter Berücksichtigung sinkender Temperaturen und Sauerstoffgehalte in der Umgebung der Abfallbehälter ergab Werte von mehreren hunderttausend Jahren.

Die Exposition der Organotone gegenüber ionisierender Strahlung hatte vergleichbare Auswirkungen auf die Organotone wie erhöhte Temperaturen. Auch hier spielte Sauerstoff eine Schlüsselrolle bei der Minderung der Sorptionskapazität der Organotone. Allerdings hatte der HDPy-Bentonit auch nach einer Gesamtdosis von 1 MGy für die γ-Exposition des Materials noch ca. 99 % seiner ursprünglichen Sorptionskapazität, BE-, TPP und HDTMA-Bentonit jeweils rund 60 %.

Nach Prüfung der Literatur wird erwartet, dass unter den gegebenen Bedingungen im Endlager in einer Barriere aus Bentonit Mikroorganismen nur in einem metabolisch inaktiven Zustand bzw. als Sporen überleben können. Dies wird in verdichtetem Bentonit bei Quelldrücken > 2 MPa und eine Wasseraktivität von $a_w < 0{,}96$ erreicht. Die Befürchtung, dass Mikroorganismen die Organotone während einer Lagerzeit zwischen Herstellung und Einbau vermehrt besiedeln könnten, konnte - zumindest in den durchgeführten Tests – nicht bestätigt werden.

Die Untersuchung der Organotone mit Hilfe der ATR-FTIR-Spektroskopie stellte sich als schnelles und genaues Verfahren zur Bestimmung der Diffusion heraus. Faktoren, die den diffusiven Transport herabsetzen, sind vor allem eine hohe Gesamtdichte und geringe Wassersättigung, während Hydrophobie in wassergesättigten Tonen bei hoher Gesamtdichte diesen deutlich erhöhen kann. Hydrophile Organotone, wie z.B. TPP-Montmorillonite, weisen dagegen ähnliche oder geringere Diffusionskoeffizienten wie ursprünglicher Bentonit auf.

Die umfangreichen Untersuchungen zu chemischen und mineralogischen Parametern führten zur weiteren Klärung der Struktur des Zwischenschichtraums verschiedener Organotone. Informationen über Zwischenschichtaufweitung, Oberflächenladung, Benetzbarkeit und Mikrostruktur trugen zum größeren Verständnis der Funkti-

onsweise der Organotone und des Einflusses von endlagerrelevanten Bedingungen auf deren Sorptionsfähigkeit bei. Des Weiteren gaben Monte-Carlo-Simulationen Aufschluss über Einzelheiten der Anordnung der organischen und anorganischen Ionen im Zwischenschichtraum und deren Wechselwirkung mit Wassermolekülen und den Mineralschichten.

Insgesamt kann aufgrund der in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse noch keine abschließende Aussage über die Langzeitstabilität von Organotonen unter Endlagerbedingungen getroffen werden. Dazu wären weitere Versuche mit größeren Mengen von verdichtetem Material und unter Sauerstoffausschluss nötig. Die hier erzielten Resultate lassen jedoch den Schluss zu, dass Organotone als Material für die Isolierung von Behältern mit radioaktiven Abfällen grundsätzlich geeignet sind. Ein Einbau als äußere Schicht um eine innere Lage aus reinem Bentonit herum erscheint empfehlenswert. Bei einer Lagerungsdichte von 1,7 g cm^{-3} und einer Schichtdicke von 10 cm im äußeren Bereich einer geotechnischen Barriere, wie sie für einen Pollux-Behälter von Jobmann et al. (2007) beschrieben wird, würden rund 10 t Organoton benötigt. Geht man davon aus, dass sich zum Beispiel in einem mit abgebrannten Brennelementen (5,4 t SM) beladenen POLLUX-10-Behälter nach 1000 Jahren Lagerung etwa 1,3 kg ^{129}I befinden [Müller-Hoeppe und Gauglitz 1999], so würde die theoretische, im Labor bestimmte Adsorptionskapazität von rund 250 kg Iodid einer solchen Ummantelung aus Organoton (HDPy-, HDTMA-, BE-Bentonit) nur zu einem Bruchteil von ca. 0,5 % ausgeschöpft. Unter Endlagerbedingungen sind jedoch die Verteilung der austretenden Anionen und die schlechtere Zugänglichkeit der Adsorptionsplätze zu berücksichtigen. Weiterhin ist zu bedenken, dass großtechnisch hergestellter Organoton nicht mit dem 2fachen seiner KAK mit Organokationen belegt wird, und dass dessen Adsorptionsfähigkeit durch hohe Temperaturen und ionisierende Strahlung teilweise herabgesetzt wird. Dennoch sollte auch nach Einbeziehung dieser Einschränkungen die Adsorptionskapazität ausreichen, um das im Behälter vorhandene Iodid und weitere anionische Radionuklide effizient zurückzuhalten.

Literatur:

Jobmann, M., Uhlig, L., Amelung, P., Billaux, D., Polster, M., Schmidt, H. (2007): Untersuchungen zur sicherheitstechnischen Auslegung eines generischen Endla-

gers im Tonstein in Deutschland - GENESIS. Abschlussbericht. DBE Technology, *Abschlussbericht zum BMWi-Projekt 02 E 9733*, 84 S.

Müller-Hoeppe, N., Gauglitz, R. (1999): Ein neuer Ansatz zur Bewertung der Wirksamkeit von Barrieren im Endlager. Grundlagen der Bewertung von Hydroxylapatit als chemische Barriere gegenüber Schwermetallen. Abschlussbericht. Technischer Anhang 3. DBE Technology, *Abschlussbericht zum BMWi-Projekt 02 E 9087*, 255 S.