

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Geologe Holger Seher
aus Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 2011

DER EINFLUSS VON KOLLOIDEN AUF DIE MIGRATION VON RADIONUKLIDEN

Gutachter: Herr Prof. Dr. Thomas Fanghänel
Frau Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter

Niemand stolpert über einen Berg, aber der kleinste Kieselstein bringt dich zu Fall.

Chinesische Weisheit

Danksagung

Dank an meine Eltern Sieglinde und Helmut sowie meinem Stiefvater Berthold. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Die Laborarbeiten für die vorgelegte Dissertation fanden im Zeitraum von April 2006 bis Oktober 2009 am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) am Karlsruher Institut für Technologie statt. Für die Möglichkeit, diese Arbeit durchführen zu können, möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Fanghänel und Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis recht herzlich bedanken.

Als Betreuer stand mir mit Rat und Tat PD Dr. Thorsten Schäfer zur Seite. Vielen Dank für die Betreuung, die Anregungen und Diskussionen, die gemeinsame Zeit im Felslabor sowie bei den Projektmeetings!

Marie, Eva, Frank, Moritz, Nairobi, Natalja sowie Nina: Durch Euch verging die Zeit im Doktorandenzimmer wie im Flug.

Herrn Dr. Bernd Schimmelpfennig, Herrn Dr. Robert Polly und Herrn Dr. Markus Armbruster danke ich dafür, dass sie es erfolgreich geschafft haben, mir ein wenig Theoretische Chemie beizubringen.

Herrn Robert Götz und Herrn Dr. Wolfgang Hauser danke ich dafür, dass die kleine grüne Lampe erfolgreich während meiner Zeit am INE mit ihren 15 Hz tickerte. Beide haben mir dabei geholfen, die LIBD-Messungen durchzuführen, und haben die unzähligen Fragen gerne beantwortet.

Dem INE-Werkstatt-Team vielen Dank für die Unterstützung bei vielen technischen Problemen sowie der Konstruktion der Versuchsaufbauten. Der INE-Analytik vielen Dank für die vielen gemessenen Proben. Hier im Speziellen Herrn Frank Geyer, der unzählige ICP-MS-Proben von mir bekommen hat.

Von der Nagra möchte ich Herrn Toni Baehr sowie Herrn Dr. Ingo Blechschmidt für die interessanten Tage im Felslabor danken.

Vielen Dank meinen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Endlagerung der GRS-Köln für die Unterstützung während der letzten Phase des Zusammenschreibens.

Danke an Inge und Eva, die Felsen in der Brandung.

Vielen Dank an Silvia, Thorsten, Clemens und die Eurovelos für die vielen gemeinsamen Stunden auf dem Rad, meinen Bundesbrüdern vom Karlsruher Wingolf sowie allen, die mich auf dem Weg zur Fertigstellung dieser Arbeit begleitet haben.

Kurzfassung

Ein Konzept für die Endlagerung von hochradioaktiven Stoffen in einer tiefen geologischen Formation besteht aus einem Multibarrierensystem mit Bentonit als Puffer-/Versatz-Material und dem Wirtsgestein als geologische Barriere. Die geotechnische Barriere (kompaktierter Bentonit) liegt direkt neben der Wirtsgesteinsformation (z.B. Kristallin) vor und ein Kontakt zwischen Bentonit und wasserführenden Klüften des Kristallins kann nicht ausgeschlossen werden. An der Grenzfläche der durch Quellen des Bentonits entstandenen Gelschicht und des umgebenden Grundwassers können Kolloide abgelöst werden, die eine mögliche Quelle für den Radionuklidtransport von stark sorbierenden Actiniden darstellen.

Die vorliegende Arbeit untersucht drei Teilaspekte des kolloidalen Transports im Detail:

- (a) Kolloidstabilität in der Mischwasserzone zwischen Granit-Grundwasser und Bentonit-Porenwasser sowie deren Beschreibung mittels DLVO-basierenden Ansatzes.
- (b) Kolloidgeneration und Bentoniterosion an der Grenzfläche von kompaktiertem Bentonit und Granit-Grundwasser sowie die Neubildung in der Mischzone von Bentonit-Porenwasser und Granit-Grundwasser.
- (c) Wechselwirkung von U, Th, Hf, Tb, Eu und Cm mit Bentonitkolloiden oder Kolloid-Neubildungen in der Mischzone sowie Kolloidtransport und Mobilität von Bentonitkolloiden in einer natürlichen Kluft.

Kolloidstabilität (a): In dieser Arbeit wird die kritische Koagulationskonzentration (critical coagulation concentration, CCC) von aus Febex-(Full-scale engineered barrier experiment) Bentonit isolierten Montmorillonitkolloiden durch Koagulationsuntersuchungen unter der Variation von pH-Wert, Elektrolyt- und Fulvinsäurekonzentration untersucht. Für CaCl_2 -Elektrolytlösung ist eine vom pH-Wert unabhängige Ca-CCC von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ gefunden worden. Im Fall von NaCl als Elektrolytlösung ist eine pH-Wert abhängige Na-CCC mit $15 \pm 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 6, $20 \pm 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 7, $200 \pm 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 8, $250 \pm 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 9 und $350 \pm 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH

10 bestimmt worden. Die Zugabe von $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ gelöstem organischen Kohlenstoff in Form von Fulvinsäure (FA) erhöht die Ca/FA-CCC auf $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ für pH-Werte ≤ 9 . Eine Assoziation der Fulvinsäure mit der Oberfläche der Febex-Bentonitkolloide kann durch röntgenmikroskopische Untersuchungen (STXM) gezeigt werden.

Die experimentell bestimmte Kolloidstabilität ist mit einer auf dem Modellansatz von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek entwickelten Theorie (DLVO-Theorie) unter Aufsummierung der Hydratationskraft, der Born-Abstoßung mit kurzer Reichweite, der van-der-Waals-Anziehung und der elektrischen Doppelschicht-Abstoßung für die Assoziationsmöglichkeiten Kante-Kante, Kante-Fläche und Fläche-Fläche beschrieben worden. Die gemessenen Zeta-Potentiale der Bentonitkolloide werden als Potentiale der Oberflächen der Tonmineral-Basalflächen angenommen und die Kantenladung wird mittels unabhängig gemessener Zeta-Potentiale von reinen Silica- und Aluminaphasen (α - und γ -Alumina) basierend auf der Strukturformel von Febex-Bentonit approximiert. Die experimentell bestimmten Stabilitätsverhältnisse können in NaCl-Elektrolytlösung durch eine Variation der Potentiale der Oberflächen der Tonmineral-Basalflächen um maximal $\pm 15,9 \text{ mV}$ und in CaCl_2 -Elektrolytlösung um maximal $\pm 4,1 \text{ mV}$ erfolgreich angepasst werden.

Eine theoretische Na-CCC ist mit dem Kriterium $E_{\text{max}} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ bzw. $E_{\text{max}} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$, der Höhe der Energiebarriere, die nach unterschiedlichen Literaturstellen durch thermische Bewegung der sich annähernden Kolloide überwunden werden kann, unter Variation der Elektrolytkonzentration berechnet worden. Bei dieser Anpassung werden generell höhere Konzentrationen als die gemessene Na-CCC für die Gesamtwechselwirkung vorhergesagt, da diese von der abstoßenden Flächen-Flächen-Wechselwirkung dominiert wird. Ursache hierfür kann ein Überschätzen der kurzreichenden Wechselwirkungen (Born-Abstoßung und Hydratationskräfte) in den Modellrechnungen sein oder die Agglomeration der Kolloide findet in dem theoretisch berechneten sekundären Minimum mit $|E_{\text{min}}| \gg 5 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ statt. Ab diese Betrag von E_{min} sind sekundäre Minima gering genug, um eine irreversible Agglomeration der Kolloide zu ermöglichen. Am besten werden die gemessenen Na-CCC-Werte von der Kante-Fläche-Wechselwirkung beschrieben. Die angepassten Konzentrationen für die Kante-Fläche-Wechselwirkung unterschreiten die ge-

messenen Na-CCC-Werte mit dem Kriterium $E_{\max} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$, während sie für $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ nur bei pH 8 und 9 als niedriger bestimmt wurden.

Kolloidgeneration und Bentoniterosion (b): Die Kolloidgeneration wird in dieser Arbeit an der Grenzfläche von Bentonitbarriere und Grundwasser anhand von Untersuchungen an kompaktierten Bentonitpresslingen ($\rho = 1,6 - 2,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) unter Variation der Elektrolytkonzentration, des pH-Wertes, der Art des austauschbaren Kations des Bentonits und der Fließgeschwindigkeit untersucht. Als Elektrolytlösungen werden NaCl-, NaHCO_3^- , CaCl_2 -Lösungen und Grundwasser aus dem Felslabor Grimsel (Schweiz) verwendet. Der experimentelle Aufbau erlaubt, Untersuchungen unter rein diffusiven Bedingungen und bei einer tangential an der Bentonitoberfläche anliegenden Fließgeschwindigkeit von $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (nach Strömungsmodellierung mit ADINA-F-Rechnungen) durchzuführen. Die generierten Kolloide werden mit Laser-induzierter Breakdown-Detektion (LIBD), Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) und ICP-MS-Al-Konzentration quantifiziert.

Die beobachtete Kolloidgeneration in verschiedenen Elektrolytlösungen (NaHCO_3^- , NaCl- und CaCl_2 -Lösung sowie Grimsel-Grundwasser) kann mit den in den Kolloidstabilitätsuntersuchungen bestimmten Na-CCC- und Ca-CCC-Werten in Kontaktlösungen mit nur einem dominierenden Kation (Na^+ oder Ca^{2+}) ausreichend erklärt werden. Ein Konzept einer Misch-CCC für eine Kontaktlösung mit Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen, bei der die Na-CCC- und Ca-CCC-Werte zur Berechnung verwendet werden, konnte zur Erklärung der Kolloidgeneration in Systemen mit Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen verwendet werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen für die chemische Bildung von Kolloiden an einem kompaktierten Bentonit einen großen Einfluss bezüglich der zweiwertigen Kationen [M^{2+}], wie es bereits von SKB für das „safety function indicator criterium“ für die Bentoniterosion von [M^{2+}] $> 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ theoretisch vorhergesagt wurde.

Die Kolloidgenerationsexperimente zeigen einen Plateauwert in der Kolloid-Konzentration, der sich nach unterschiedlicher Versuchsdauer einstellt. Die Kolloidgenerationsraten werden an den initialen Anstieg der Kolloid-Konzentration nach einer Reaktion erster Ordnung angepasst. Die Sedimentationsraten werden mittels PCS und ICP-MS-Al-Konzentration nach dem Trennen von der Bentonitquelle beobachtet. Die vorliegenden

Daten erlauben jedoch keine Quantifizierung der Sedimentationsrate. Durch die Beobachtung der Agglomeration und Sedimentation in den von der Bentonitquelle getrennten Lösungen kann der beobachtete Plateauwert durch ein Gleichgewicht zwischen Kolloidgeneration und Agglomeration/Sedimentation erklärt werden.

Trifft Grundwasser einer wasserführenden Kluft auf die Bentonitbarriere, kann es zur Ausbildung einer Mischzone zwischen Granit-Grundwasser und dem Bentonit-Porenwasser kommen. Die Mischung zwischen Grimsel-Grundwasser (GGW) und synthetischem Febex-Porenwasser (FPW) wird in Batch-Experimenten durchgeführt und die dabei entstehenden Kolloide werden mittels LIBD untersucht. Die Veränderung der Radionuklidspeziation von U, Th und Eu wurde mittels Ultrazentrifugation und anschließender ICP-MS-Analyse sowie im Fall von Cm(III) mit zeitaufgelöster Laser-Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) beobachtet. Nach Berechnungen des Sättigungsindex mit PHREEQC ist eine Ausfällung von Calcit bei niedrigem FPW/GGW-Verhältnis von $< 20\%$, von Fluorit bei einem FPW/GGW-Verhältnis von $< 60\%$ und von Gibbsit bei einem FPW/GGW-Verhältnis von $< 10\%$ zu erwarten. Die in dieser Mischzone entstehenden Kolloide sind bei einem FPW/GGW-Verhältnis von $> 10\%$ instabil und aggregieren. LIBD-Analysen der zeitabhängigen Kolloidgeneration/-aggregation zeigen bei einem FPW/GGW-Verhältnis von $< 10\%$ nach 136 Tagen Versuchszeit generell eine konstante Kolloid-Konzentration und nicht agglomerierte Kolloide (ca. $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, mittlerer Kolloiddurchmesser $152 \pm 18 \text{ nm}$).

Kolloidtransport und Metallionen-Tonkolloid-Wechselwirkung (c): Die Cm-Speziation (TRLFS-Untersuchung) ist durch Kolloidbildung in allen untersuchten Lösungen der Mischzone GGW-FPW stark beeinflusst. Bei einem FPW/GGW-Verhältnis $< 20\%$ liegt Cm fast quantitativ mit aller Wahrscheinlichkeit nach aus Polykieselsäure bestehenden Kolloiden assoziiert vor.

Der Transport von Eu, Hf, Tb, Th und U (C_0 jeweils $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in Gegenwart von Bentonitkolloiden und deren Wechselwirkung mit dem Kluftfüllmaterial werden in einem Bohrkern aus dem Felslabor Grimsel (Schweiz) unter Variation der Verweilzeit im Vergleich zu NaBr als konservativem Tracer durch pulsformige Tracerzugabe untersucht. Die Lanthaniden werden als chemische Homologe für dreiwertige Actinidionen verwendet.

ICP-MS-Analysen von ultrazentrifugierten Aliquoten zeigen eine quantitative Assoziation von Eu, Th und Tb mit den Bentonitkolloiden vor der Injektion, während U als Lösungsspezies vorliegt. Das mit LIBD und ICP-MS detektierte Peak-Maximum des Kolloiddurchbruchs wird vor der Ankunft des konservativen Tracers beobachtet, was für den kolloidalen Transport aufgrund von Größen- und/oder Ladungsausschluss zu erwarten ist. Für sehr niedrige Abstandsgeschwindigkeiten ($42,5 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$) werden die Kolloide zusammen mit dem konservativen Tracer transportiert und zeigen das gleiche Peak-Maximum. Der Größen- und/oder Ladungsausschluss hat bei dieser Abstandsgeschwindigkeit keine Wirkung mehr.

Der Kolloidwiedererhalt bei einer Abstandsgeschwindigkeit von $120,0 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ ist quantitativ ($155 \pm 50 \%$), wobei die Wiedererhalte von Eu ($6 \pm 1 \%$), Tb ($7 \pm 2 \%$) und Th ($25 \pm 2 \%$) wesentlich niedriger liegen. Der Kolloidwiedererhalt wird zu hoch bestimmt, da in diesem Versuch eine Verunreinigung durch Aerosol-Partikel auftrat. Die dadurch vorhandene höhere Hintergrundkonzentration ist ebenfalls für den großen Fehler in der Kolloidwiedererhaltsbestimmung verantwortlich. Der Kolloidwiedererhalt wird für eine Abstandsgeschwindigkeit von $99,7 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ mit $59 \pm 16 \%$ bestimmt. Wiedererhalte von Eu ($1,2 \pm 0,5 \%$), Tb ($1,7 \pm 0,7 \%$) und Th ($4,3 \pm 2 \%$) sind hier ebenfalls geringer. Bei einer noch niedrigeren Abstandsgeschwindigkeit von $42,5 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ sinkt der Wiedererhalt gemessen mit der akustischen LIBD nach der S-Kurven-Analyse der Kolloide auf $40 \pm 10 \%$ ab. Wegen der großen Sensitivität der mobilen LIBD auf kleine Kolloide wird mit dieser Methode der Kolloid-Wiedererhalt auf $83 \pm 23 \%$ bestimmt, was auf einen Austrag von kleinen Kolloiden aus dem verwendeten Bohrkern hindeutet. Gleichzeitig werden leicht erhöhte Werte gegenüber jenen mit einer Abstandsgeschwindigkeit von $99,7 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ für Eu ($5,4 \pm 2 \%$), Tb ($5,5 \pm 2 \%$) und Th ($11,4 \pm 2 \%$) im Eluat gefunden. Die Ergebnisse der Labor- und *in-situ*-Experimente zeigen klar einen verweilzeitabhängigen Wiedererhalt von Eu, Tb, Th und Hf von den Febex-Bentonitkolloiden, wobei Th am langsamsten dissoziiert. Dieser Befund reflektiert eine zeitabhängige Dissoziation der Metallionen von den Tonkolloiden.

Abstract

For a concept of deep geological disposal of high level nuclear waste, the repository will be designed as a multiple-barrier system including bentonite as the buffer/backfill material and the host rock formation as the geological barrier. The engineered barrier (compacted bentonite) will be in contact with the host rock formation (e. g. granite). Consequently the bentonite will be saturated over time with formation groundwater, which will induce swelling and gel formation of the bentonite. At the gel-groundwater boundary, colloid detachment might be a possible colloid source and therefore might enhance the mobility of strong sorbing actinides.

This work will focus on three aspects of colloidal transport:

- (a) Colloid stability in the mixing zone between granite groundwater and bentonite pore water, including its description with an extended DLVO model.
- (b) Colloid generation and erosion of the bentonite at the interface between compacted bentonite and granitic groundwater, as well as formation of new colloids in the mixing zone between the bentonite porewater and the granitic groundwater.
- (c) Colloid transport and the interaction of U, Th, Hf, Tb, Eu and Cm with bentonite colloids and fracture filling material, as well as their mobility in a natural fracture.

Colloid stability (a): In this study, the critical coagulation concentration (CCC) of Febex (Full-scale engineered barrier experiment) bentonite derived montmorillonite colloids is determined via colloid coagulation studies under variation of pH, electrolyte concentration and fulvic acid (FA, GoHy-573FA) concentration. For CaCl_2 electrolyte solution a pH independent Ca-CCC of $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ is found. In the case of NaCl background electrolyte a pH dependent Na-CCC of $15 \pm 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ at pH 6, $20 \pm 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ at pH 7, $200 \pm 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ at pH 8, $250 \pm 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ at pH 9 and $350 \pm 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ at pH 10 is determined. The addition of $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DOC fulvic acid increases the Ca/FA-CCC to $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ for $\text{pH} \leq 9$. The fulvic acid is associated with Febex bentonite colloids as a surface coating and specific hot spots can clearly be identified by Scanning Transmission X-Ray Microscopy (STXM).

The experimental bentonite stability results are described by means of an extended DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) approach, including contributions of hydration forces, short-range Born repulsion, van der Waals attraction and electrical double layer repulsion summing up the edge-edge, edge-face and face-face modes of interaction in an additive fashion. The measured zeta-potential of the bentonite colloids is used as platelet face surface charge. The edge charge is estimated by the combination of silica and alumina (α - and γ -alumina) zeta-potential data in the ratio given by the Febex bentonite structural formula. Adjusting the montmorillonite face charge in NaCl electrolyte solution to a maximum of ± 15.9 mV and in CaCl_2 electrolyte solution a maximum of ± 4.1 mV is sufficient to successfully reproduce the measured stability ratios.

A theoretical Na-CCC was fitted with a criterium of $E_{\max} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ under variation of electrolyte concentration at constant edge and face charges. This height of the energy barrier can be overcome by thermal motion of the two approaching colloids. The fitting of the theoretical Na-CCC always predicts higher concentrations compared to the measured Na-CCC values for the total interaction (\sum all modes of interaction). The total interaction is dominated by repulsive face-face interactions. A reason for this could be the overestimation of short-range interactions (Born repulsion and hydration forces) in the model. Agglomeration of bentonite colloids can also result in a theoretically calculated secondary minimum with $|E_{\min}| \gg 5 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$. At this depth of a secondary minimum the agglomeration is irreversible. The measured Na-CCC values are best represented by the electrolyte concentrations fitted for the edge-face mode of interaction. The criterium $E_{\max} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ underestimates the Na-CCC values where $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ only predicts smaller electrolyte concentrations for pH 8 and 9.

Colloid generation and Bentonite erosion (b): In this study, colloid generation from compacted bentonite pellets ($\rho = 1.6 - 2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) under variation of electrolyte concentration, pH, bentonite cation composition and flow velocity are performed. NaCl, NaHCO_3 and CaCl_2 solutions as well as Grimsel Groundwater (GGW) as electrolyte solutions are used. The experimental setups allow to investigate purely diffusion-controlled conditions, as well as investigations at a flow velocity of $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (according to

ADINA-F calculations) at the bentonite-ground water interface. The generated colloids are quantified by means of laser-induced breakdown detection (LIBD), photon correlation spectroscopy (PCS) and ICP-MS (Al-signal).

The observed colloid generation in all electrolyte solutions (NaCl, NaHCO₃ and CaCl₂ solution and Grimsel Groundwater) can be explained by the Na-CCC and Ca-CCC determined in the colloid stability studies. For solutions with more than one major cation present (Na⁺ and Ca²⁺), the colloid generation can be explained by a criterium where the calculated Mixed-CCC equals the Na or Ca concentration. For a repository for the storage of high level nuclear waste in a granite formation, the Na-CCC, Ca-CCC and Mix-CCC presents a way of defining the chemical generation of bentonite colloids. The results of this work are confirming SKBs' theoretical predicted "safety function indicator criterium" for bentonite erosion of $[M^{2+}] > 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

The bentonite barrier stability is controlled by the geochemical conditions: electrolyte concentration and pH. The results of the bentonite erosion experiments are in agreement with colloid stability measurements. A plateau value in colloid concentration is observed in the colloid generation experiments. The colloid generation rate was calculated from the initial increase in colloid concentration. In solutions separated from the bentonite source the agglomeration and sedimentation was detected by PCS and ICP-MS. Unfortunately the available data do not allow for a quantification of the sedimentation rate. The plateau value can be explained by an equilibrium between colloid generation and agglomeration/sedimentation of bentonite colloids.

If water in a conducting feature is in contact with the bentonite barrier, a mixing zone can develop between granitic groundwater and bentonite porewater. The mixing of GGW with synthetic Febex porewater (FPW) is investigated in a batch-type study in the presence of added radionuclides (U, Th, Cm and Eu). The formation of colloids is followed by LIBD, changes in radionuclide speciation by means of ultrafiltration or, in the case of Cm(III), by means of time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS). Based on PHREEQC saturation index (SI) calculations, a precipitation of calcite might be expected at a low FPW/GGW ratio of < 20 %, fluorite precipitation at a FPW/GGW ratio < 60 % and gibbsite precipitation at a FPW/GGW ratio of < 10 %. The colloids generated in

the mixing zone aggregate when the FPW/GGW ratio exceeds 10 %. LIBD analysis of the time-dependent colloid generation/aggregation revealed a low concentration of not agglomerating colloids, with an estimated plateau value of around $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and an average colloid diameter of $152 \pm 18 \text{ nm}$ after 136 days reaction time at a FPW/GGW ratio $< 10 \%$.

Colloid transport and Metal ion - clay colloid interaction (c): TRLFS studies show that the Cm-speciation is strongly influenced by colloid formation in all solutions. In the FPW-GGW mixing zone with high groundwater contents (FPW/GGW ratio $< 20 \%$) colloids are newly formed and Cm is nearly entirely associated with most likely, polysilicic acid colloids.

The transport of Eu, Th, Tb and U (C_0 for each $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) with bentonite-derived colloids in migration experiments under variation of residence time is performed in a fractured bore core from the Grimsel Test Site (Switzerland) with the natural GW, using NaBr as a conservative tracer. ICP-MS analysis of ultra-centrifuged sample aliquots reveal a quantitative association of Eu, Th and Tb with the bentonite colloids prior to their injection. Colloid breakthrough is measured with LIBD and ICP-MS analysis. Its peak maximum is observed ahead of the conservative tracer, as expected for colloidal transport. For slow flow velocities of $42.5 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ the bentonite colloids and the conservative tracer show the same peak maximum. A size or charge exclusions effect is not effective anymore and the bentonite colloids are transported together with the conservative tracer at the same flow velocity.

The estimated colloid recovery with a flow velocity of $120.0 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ is quantitative ($155 \pm 50 \%$), although the recovery of Eu ($6 \pm 1 \%$), Tb ($7 \pm 2 \%$) and Th ($25 \pm 2 \%$) is found to be considerably smaller. The colloid recovery is over 100 % because a contamination with aerosol particles occurred. This contamination is also responsible for the high error of the colloid recovery. At $99.7 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ the colloid recovery was detected to be $59 \pm 16 \%$. The recovery for Eu ($1.2 \pm 0.5 \%$), Tb ($1.7 \pm 0.7 \%$) and Th ($4.3 \pm 2 \%$) are lower compared to the recovery at $120.0 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ flow velocity. For an even slower flow velocity of $42.5 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$, the colloid recovery determined via s-curve analysis with an acoustic LIBD is $40 \pm 10 \%$. The recovery measured with the mobile LIBD is $83 \pm 23 \%$

due to its higher sensitivity to smaller colloids. The difference in colloid recovery can be explained by a discharge of smaller colloids from the bore core used in the experiment. The recovery for Eu ($5.4 \pm 2 \%$), Tb ($5.5 \pm 2 \%$) and Th ($11.4 \pm 2 \%$) is higher than for a flow velocity of $99.7 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$. The results from the laboratory and field experiments as a function of residence time clearly show a reversibility of Eu, Tb, Th and Hf sorption on Febex bentonite colloids. These findings show a time-dependent dissociation of metal ions from bentonite colloids, where Th was the metal ion with the slowest dissociation.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	vi
1 Einleitung	1
1.1 Hintergrund	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit	6
2 Kenntnisstand der Literatur	9
2.1 Thermodynamische Grundlagen	9
2.1.1 Thermodynamik von Reaktionen	11
2.2 Tonmineralogie	13
2.2.1 Struktur von Silicaten	13
2.2.2 Ionenaustausch	16
2.2.3 Elektrische Doppelschicht – Ladungsnullpunkte	19
2.3 Kolloidstabilität	27
2.3.1 Aggregation von Tonmineralen	28
2.3.2 DLVO-theoretischer Ansatz	30
2.3.3 Kritische Koagulationskonzentration (CCC)	36
2.3.4 Messung der Kolloidstabilität	39
2.4 Kolloidgenerierung	41
2.5 Radionuklidspeziation	46
2.6 Stofftransport	48
2.6.1 Theorie zum Stofftransport	48
2.6.2 Kolloidtransport	53
3 Material und Methoden	61
3.1 Mineralphasen	61
3.1.1 Verwendete Bentonite	61
3.1.2 Alumina	64
3.1.3 Silica	64
3.2 Grimsel-Granodiorit-Bohrkern	66
3.3 Huminstoff (GoHy-573)	68
3.4 Kontaktlösungen	68
3.5 Kolloidgenerationsexperimente	69
3.5.1 Mischzone FPW/GGW	69

3.5.2	Grenzfläche Bentonit–Grundwasser	70
3.6	Kolloidtransport	72
3.7	Methoden	73
3.7.1	PCS	73
3.7.2	ζ -Potential	75
3.7.3	LIBD	76
3.7.4	TRLFS	80
3.7.5	ICP-MS	82
3.7.6	NPOC	83
3.7.7	XRD	83
3.7.8	AFM	83
3.7.9	REM	83
3.7.10	STXM	84
3.7.11	Geochemische Modellrechnungen	85
4	Ergebnisse und Diskussion	87
4.1	Untersuchungen zur Kolloidstabilität	87
4.1.1	Einfluss der Kontaktlösung	88
4.1.2	Einfluss des Bentonittyps	97
4.1.3	Einfluss von Huminstoff	99
4.1.4	Modelltheoretischer Ansatz	103
4.1.5	DLVO-theoretische Berechnungen	111
4.1.6	Zusammenfassung der Stabilitätsuntersuchungen	126
4.2	Untersuchungen zur Kolloidgenerierung	128
4.2.1	Mischzone FPW und GGW	128
4.2.2	Einfluss der Kontaktlösung	137
4.2.3	Zusammenfassung der Kolloidgenerationsuntersuchungen	156
4.3	Untersuchungen zum Kolloidtransport	158
4.3.1	Laborexperimente	159
4.3.2	<i>In-situ</i> -Experiment	167
4.3.3	Auswertung der durchgeführten Transportversuche	169
4.3.4	Zusammenfassung der Transportversuche	179
5	Offene Fragen	181
6	Anhang	185
6.1	Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit	185
6.1.1	Konferenzbeiträge	185
6.2	Auszeichnungen im Rahmen dieser Arbeit	186
6.3	Notationen	187
6.3.1	Abkürzungen	187
6.3.2	Konstanten	188
6.3.3	Buchstaben	189
6.3.4	Griechische Buchstaben	190
6.4	Herleitung des DLVO-theoretischen Ansatzes	192
6.4.1	FF-Wechselwirkungsenergie	192

6.4.2	KF-Wechselwirkungsenergie	193
6.4.3	KK-Wechselwirkungsenergie	198
6.5	Tabellen und Abbildungen	202
	Tabellenverzeichnis	213
	Abbildungsverzeichnis	216
	Literaturverzeichnis	233

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Hintergrund

Bei der Stromerzeugung in Kernkraftwerken fallen bestrahlte Brennelemente an. Diese enthalten neben dem ursprünglich eingesetzten Uran auch Spalt- und Aktivierungsprodukte wie z. B. I-127, I-129, Cs-135 oder Co-60. Weiterhin werden auch durch Neutroneneinfang minore Actinide wie z. B. Np-237, Am-243 und Cm-242 erzeugt.

Die aus den Reaktoren ausgeladenen Brennelemente können verschieden weiterbehandelt werden. Die Brennelemente können mit dem Ziel, das noch enthaltene Uran und Plutonium als Brennstoff in den Brennstoffkreislauf zurückzuführen, wieder aufgearbeitet werden. Durch die Wiederaufbereitung fallen alle Arten von Abfallprodukten (schwach-, mittel- und hochradioaktiv, wärmeentwickelnd und mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung) an. In Deutschland wurde die Wiederaufbereitung von Brennelementen aufgegeben. Die ausgeladenen Brennelemente werden seither für eine spätere Endlagerung konditioniert und in zentralen Sammelstellen bzw. in dezentralen Zwischenlagern auf dem Gelände einzelner Kernkraftwerke zwischengelagert.

Für die Entsorgung der hochradioaktiven Abfallprodukte wird international die Endlagerung in einer tiefen geologischen Formation favorisiert. Das Endlagerkonzept in Deutschland sieht die Endlagerung aller Arten von radioaktiven Abfällen (schwach-, mittel- und hochradioaktiv) in einer tiefen geologischen Formation vor. Die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen hat den Vorteil, dass [1, 2]:

- die Radionuklide langfristig isoliert werden können,
- das Endlager sicher errichtet und betrieben werden kann,
- ein großer Abstand zwischen Abfall und Biosphäre vorhanden ist,
- die Extrapolierbarkeit der Standortgegebenheiten unter Berücksichtigung des Endlagers über sehr lange Zeiträume aufgrund der langsamen Veränderungen in einer geologischen Formation gegeben ist,
- nach dem Verschluss des Endlagers keine Wartungs- und Überwachungsmaßnahmen nötig sind.

Als mögliche Wirtsgesteine für ein Endlager werden international Tongestein, Salz und kristalline Formationen (z. B. Granit) untersucht. Ein Endlagersystem umfasst die Teilsysteme Endlager, umgebendes Wirtsgestein, Deckgebirge und Biosphäre. Das Endlager wird gebildet aus dem verfüllten und verschlossenen Endlagerbergwerk mit den eingelagerten Abfällen und dem umgebenden, einschlusswirksamen Gebirgsbereich (ewG). Das Sicherheitskonzept eines jeden Endlagers, das sich je nach Wirtsgestein in seinem Aufbau unterscheidet, sieht ein passiv wirkendes Multibarrierensystem vor [2]:

Multibarrierensystem: In einem Multibarrierensystem werden verschiedene Barrieren hintereinander verwendet, um eine bestmögliche Schutzwirkung zu erzielen. Dabei erfüllt jede Komponente eine permanente, temporäre oder auch passive/latente Sicherheitsfunktion, d. h. die Barrieren bedürfen nach ihrer Herstellung weder einer Überwachung noch steuernder Maßnahmen. Die Robustheit des Multibarrierensystems zeichnet sich dadurch aus, dass der Ausfall oder das nicht vollständige Wirken einer einzelnen Barriere im vorgesehenen Zeitraum (10^6 Jahre, [3]) durch andere Barrieren aufgefangen wird. Dadurch wird das Schutzziel des Endlagersystems nicht in Frage gestellt.

Technische Barriere: Als technische Barriere gelten die Abfallmatrix, in der die Radionuklide eingeschlossen sind (z. B. Glaskokillen), sowie der Behälter zur Einlagerung der abgebrannten Brennelemente.

Geotechnische Barriere: Nach Einlagerung der Abfälle wird der Hohlraum zwischen dem ewG und den Abfallbehältern mit Versatzstoffen verfüllt. Hierbei kann es sich

um wirtsgesteinsähnliche Materialien, z. B. im Tonstein um quellfähige Tone (Bentonit), oder im Falle von Steinsalz als Wirtsgesteinsformation um Salzgruß handeln. Die übrigen Hohlräume und Stollen werden ebenfalls verschlossen, wobei sowohl Bentonit, Bentonit/Sandmischungen als auch Material des Abraums (Ton bzw. Salzgruß) diskutiert werden.

Einschlusswirksamer Gebirgsbereich (ewG): Der ewG ist der Teil des Endlagersystems, der in Zusammenarbeit mit der technischen und geotechnischen Barriere sowie mit den Verschlüssen (Schachtverschlüsse, Abschlussbauwerke, Dammbauwerke usw.) den Einschluss der Abfälle sicherstellt [3].

Geologische Barriere: Die geologische Barriere ist die natürliche geologische Komponente des Endlagersystems.

Bei einem Endlager in den in Deutschland diskutierten Wirtsgesteinen Salz oder Tonstein ist der ewG sicherheitsrelevanter Teil des Wirtsgesteinskörpers. Er hat die Aufgabe, den Lösungszutritt und advektiven Transport von Fluiden und Radionukliden (RN) zu ver- bzw. behindern. Bei einem Endlager im Kristallin ist dies nicht möglich. Größere kristalline Gesteinskörper unterliegen immer äußeren Krafteinwirkungen, was zur Bildung von Kluft- und Scherzonen führt [4]. Die genaue Vorhersage der Lage der Störungen und des damit verbundenen Wasserzutritts unterliegt großer Unsicherheit. Aus diesem Grund hat im Kristallin die technische und geotechnische Barriere eine besondere Bedeutung und ist im Vergleich zu Ton- und Salzgesteinsformationen aufwendiger gestaltet [2]. Als technische Barriere wird ein Metallbehälter verwendet, der die mechanischen und geomechanischen Anforderungen an die Integrität erfüllt. Bentonit, ein kommerziell abgebauter quellfähiger Ton, wird als geotechnische Barriere eingesetzt. Der Bentonit hat die Eigenschaft, unter Wasserzutritt zu quellen, wodurch sich seine Permeabilität stark vermindert und so das advektive Vordringen des Wassers unterbunden wird. Wenn das Wasser die Abfallmatrix dennoch erreicht hat, erfüllt der Bentonit seine zweite Funktion, er retardiert die Migration der Radionuklide vom Abfallbehälter weg und verlangsamt dadurch eine Freisetzung in das umgebende Grundwasser. Als Beispiel für ein Endlager im Kristallin ist in Abbildung 1.1 das schwedische Konzept zur Endlagerung im graniti-

schen Wirtsgestein dargestellt. Hier wird der eigentliche Behälter mit einem zusätzlichen korrosionsresistenten Kupferkanister umgeben. Ein zukünftiges Endlager wird sich in ca. 500 m Tiefe unterhalb des Meeresspiegels befinden. Zur Untersuchung der in einem Endlager zu erwartenden Bedingungen wurde das Felslabor Äspö (Schweden) errichtet, dessen geochemischen Grundwasserbedingungen durch saline, reduzierende Grundwässer gekennzeichnet sind [5].

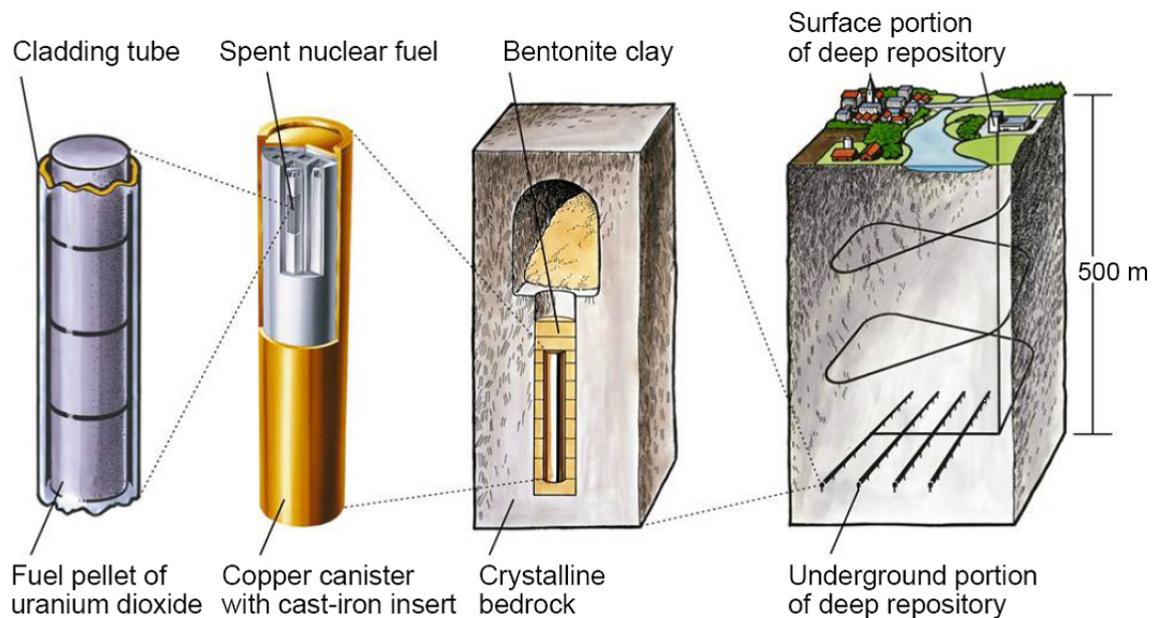


Abbildung 1.1: Schwedisches Konzept der Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen in einer tiefen geologischen Formation mit granitischem Wirtsgestein. Die geotechnische Barriere bildet der Bentonit, in dem die Abfallkanister eingebettet sind. Das Wirtsgestein ist die geologische Barriere (Abb. aus [5]).

Das bereits erwähnte Quellen des Bentonitpuffers oder Versatzmaterials endet, wenn sich ein Gleichgewicht zwischen dem Quelldruck, der Reibung mit der geologischen Barriere und der Gravitation eingestellt hat [5]. An der Grenzfläche zwischen Grundwasser und Bentonit bildet sich eine Gelschicht aus, die durch Wasserzutritt und eine damit verbundene Aufweitung der Zwischenschicht des Bentonit gebildet wird. Aus der Gelschicht können durch mechanische Einflüsse (z. B. Scherkräfte durch Grundwasserfluss), sowie bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen unterhalb der sogenannten kritischen Koagulationskonzentration (critical coagulation concentration, CCC) durch elektrostatische Effekte einzelne Tonmineralplättchen von kolloidaler Größe abgelöst werden [5, 6]. Die Generierung von

Kolloiden an der Grenzfläche zwischen Granit und Bentonit wurde in Laborversuchen von verschiedenen Autoren beobachtet [7, 8]. Die so entstandenen Kolloide können durch Sorptionsprozesse Radionuklide an sich binden und durch die hohe Kolloid-Mobilität in natürlichen Grundwassersystemen über weite Strecken transportieren. Kolloidgetragener Radionuklidtransport wurde ebenfalls in verschiedenen Untersuchungen in natürlichen Systemen [9–11] sowie im Labor bei Bohrkernversuchen beobachtet [12]. Damit der kolloidgetragene Radionuklidtransport für die Endlagersicherheit relevant wird, müssen fünf Voraussetzungen gegeben sein. Diese sind von Miller et al. [13] als Kolloidleiter bezeichnet worden (siehe Abbildung 1.2). Hierbei müssen die Kolloide vorhanden, mobil und stabil unter den gegebenen geochemischen Bedingungen (geochemisches und hydrogeologisches Umfeld) sein. Eine Sorption oder ein Einbau von Radionukliden auf oder in die Kolloide muss stattfinden und darf im beobachteten Zeitraum nicht reversibel sein [14].

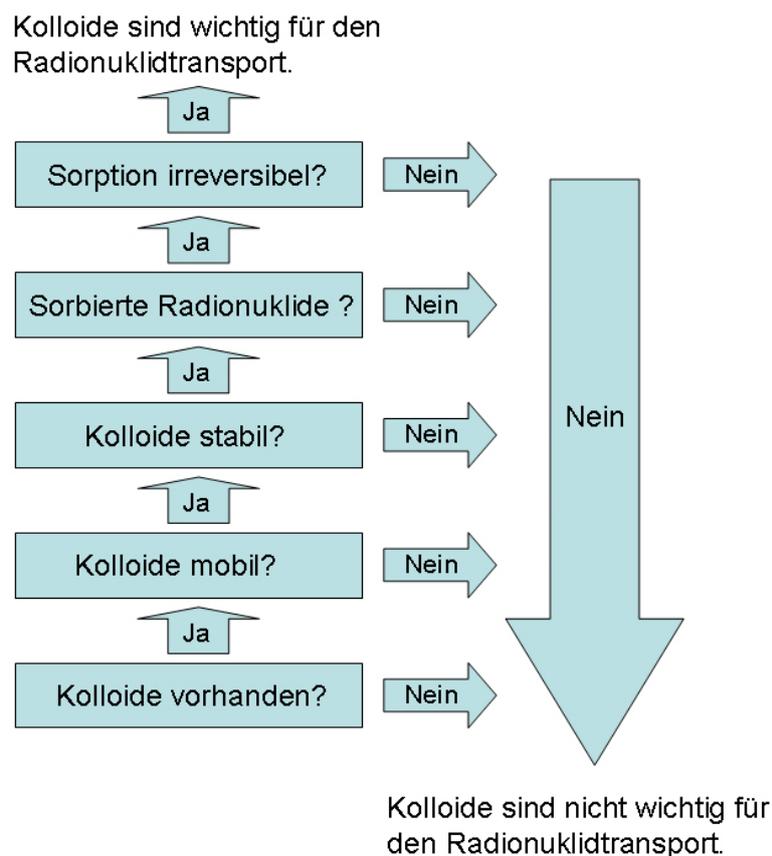


Abbildung 1.2: Die “Kolloidleiter” zur Entscheidung, ob kolloidgetragener Radionuklidtransport für ein Endlager in einer tiefen geologischen Formation für die Langzeitsicherheit zu berücksichtigen ist (Abb. nach [13]).

Der Einfluss von an der Grenzfläche zwischen Bentonit/Grundwasser generierten Kolloiden auf den Transport von Radionukliden wird im Rahmen des CFM-Projekts (Colloid Formation and Migration) im Felslabor Grimsel (Grimsel Test Site, GTS) unter *in-situ*-Bedingungen untersucht. Hierfür soll ein mit Radionukliden gespikter Bentonitblock in das natürliche Grundwasserfließfeld eingebracht werden. Das Grundwasser in der GTS besitzt reduzierende Bedingungen, niedrige Ionenstärke, sowie einen hohen pH-Wert [11].

Für ein Endlager in einer kristallinen Gesteinsformation gilt als eines der möglichen Referenzszenarien der Zutritt von Gletscherwasser in den ewG. Größere Mengen niedrig mineralisierten Grundwassers können z. B. beim Abschmelzen des Eises oder durch den hydrostatischen Druck während einer Kaltzeit mit Gletscherüberlagerung anfallen und bis in große Tiefen gelangen [5]. Das Grundwasser in der GTS dient als Analogon für dieses Szenario mit Schmelzwasserzutritt und damit verbundener Ionenstärkeabsenkung in einem Endlager in granitischem Wirtsgestein.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Diese Arbeit wurde im Rahmen des CFM-Projektes und mit Förderung durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie im Projekt „Kolorado“ durchgeführt. Die Ziele dieser beiden Vorhaben sind in Abbildung 1.3 verdeutlicht. Drei wichtige Prozesse an der Grenzfläche zwischen Bentonitbarriere und Grundwasser sowie im Grundwasser sollten untersucht werden:

1. Geochemische Bedingungen der Kolloidfreisetzung an der Grenzfläche zwischen Bentonit und Grundwasser unter Berücksichtigung des Einflusses von monovalenten und divalenten Kationen.
2. Kolloidstabilität unter geochemischen Bedingungen, die relevant sind für ein mögliches Endlager im Kristallin. Als Endglieder für die betrachtete Grundwasserzusammensetzung dienen dabei das Grimsel-Grundwasser mit einer niedrigen Ionenstärke und einem hohen pH-Wert, sowie das Äspo-Grundwasser mit hoher Ionenstärke und einem neutralen pH-Wert.

3. Transport von Bentonitkolloiden mit adsorbierten Radionukliden bzw. RN-Homologen. Entsprechende Experimente werden in einem Bohrkern aus der GTS sowie in *in-situ*-Versuchen durchgeführt, um die dynamische Wechselwirkungen zwischen Kolloiden, Radionukliden und Granit zu untersuchen.

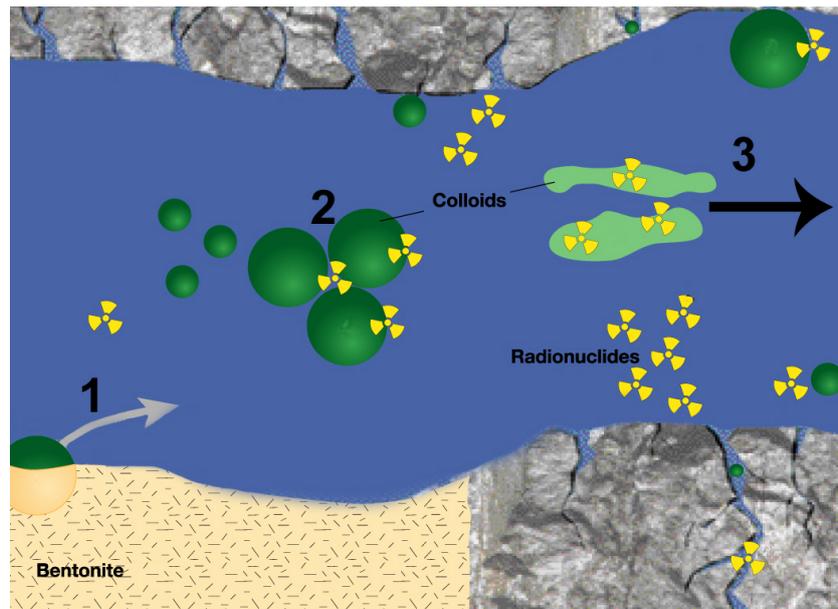


Abbildung 1.3: Zielsetzung dieser Arbeit ist die Untersuchung 1. der Kolloidgeneration an der Grenzfläche zwischen Bentonit und Grundwasser, 2. der Kolloidstabilität unter verschiedenen geochemischen Bedingungen sowie 3. des kolloidgetragenen Radionuklidtransports (verändert nach: http://www.grimse1.com/images/stories/CRR/crr_schemdiag.jpg, 09. September 2009)

Kapitel 2

Kennntnisstand der Literatur

2.1 Thermodynamische Grundlagen

Für geochemische Modellrechnungen sollten streng genommen die molaren Einheiten (c_i , Stoffmenge pro Liter Lösung [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]) einer Spezies i auf molale Einheiten (m_i , Stoffmenge pro kg Lösemittel H_2O [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]) mit der Dichte ρ der Lösung ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$) und dem Molargewicht M_i der gelösten Spezies i ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) umgerechnet werden [15]:

$$m_i = \frac{c_i}{\rho - (1000 \cdot c_i M_i)} = [i] \quad (2.1)$$

Der Vorteil dabei ist, dass die molale Konzentration nicht von der Ausdehnung des Wassers durch Temperatur bzw. Druck abhängig ist.

Bei einer thermodynamischen Berechnung bezieht man sich auf einen Standardzustand mit 25°C und $0,1 \text{ MPa}$ Umgebungsdruck. Das chemische Potential μ_i einer Spezies i wird aus dem chemischen Potential im Standardzustand μ_i^0 wie folgt berechnet:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{(i)}{(i)^0} \quad (2.2)$$

Die Aktivität (i) einer Spezies i wird aus deren molaler Konzentration $[i]$ und dem Aktivitätskoeffizienten γ_i berechnet mit:

$$(i) = [i] \cdot \gamma_i \quad (2.3)$$

Der Standardzustand ist für eine Lösung definiert als unendliche (ideale) Verdünnung, wo $(i)^0 = [i]^0$ gilt. Der Aktivitätskoeffizient bei anderen Zuständen kann über empirische Modelle bestimmt werden. Die Wechselwirkung zwischen gelösten Ionen und zum Teil auch Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösemittelmolekülen werden dabei berücksichtigt. Auf einige Modelle soll hier eingegangen werden.

Debye-Hückel-Theorie

Die klassische Debye-Hückel-Theorie geht nur von weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen aus und betrachtet die einzelnen Ionen als Punktladungen. Sie ist nur in verdünnten Lösungen bis zu einer Ionenstärke von $I_m \leq 0,001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ für 3:1-Elektrolyte und von $I_m \leq 0,01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ für 1:1-Elektrolyte gültig. Der Aktivitätskoeffizient wird berechnet mit:

$$\log \gamma_i = -A \cdot v_i^2 \cdot \sqrt{I_m} \quad (2.4)$$

wobei A eine temperaturabhängige Konstante, v_i die Valenz der Spezies i und I_m die Ionenstärke des Elektrolyten angibt. Die Ionenstärke wird aus der Molalität des Ions i berechnet mit:

$$I_m = \frac{1}{2} \cdot \sum m_i \cdot v_i^2 \quad (2.5)$$

Für höhere Konzentrationen ($I_m > 0,01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 1:1-Elektrolyte, $I_m > 0,001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 3:1-Elektrolyte) müssen zunehmend Ionen-Ionen-Wechselwirkungen betrachtet werden. Dies erfolgt üblicherweise durch die Erweiterung des Debye-Hückel-Terms (Gleichung 2.4) durch zusätzliche Terme.

Erweiterte Debye-Hückel-Theorie

Bei der erweiterten Debye-Hückel-Theorie werden die Ionen nicht mehr als Punktladungen, sondern als Ladungen mit einem realen Volumen betrachtet. Neu hinzu kommen ein weiterer temperaturabhängiger Parameter B und ein Ionengrößenparameter a_j . Werte hierfür sind in der Literatur verfügbar [16]. Die erweiterte Debye-Hückel-Gleichung lautet:

$$\log \gamma_i = \frac{-A \cdot v_i^2 \cdot \sqrt{I_m}}{1 + (B \cdot a_j \cdot \sqrt{I_m})} \quad (2.6)$$

Die erweiterte Debye-Hückel-Theorie verliert ihre Gültigkeit für Ionenstärken $I_m > 0,03 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Ausgedehnte Debye-Hückel-Theorie und Davies-Gleichung

Für Ionenstärken $I_m \geq 0,03 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ wird in die erweiterte Debye-Hückel-Theorie (Gleichung 2.6) ein weiterer Term addiert. Die neu hinzugefügten Parameter werden auch als WATEQ-Parameter bezeichnet und durch die Anpassung der Gleichung an gemessene Aktivitäten in reinen Salzlösungen bestimmt. Dies wird auch ausgedehnte Debye-Hückel-Theorie genannt.

$$\log \gamma_i = \frac{-A \cdot v_i^2 \cdot \sqrt{I_m}}{1 + (B \cdot a_j \cdot \sqrt{I_m})} + b_i \cdot I_m \quad (2.7)$$

Das Programm PHREEQC wurde für die geochemischen Modellrechnungen benutzt (siehe Kapitel 3.7.11). Der Aktivitätskoeffizient wird hier mit der Davies-Gleichung berechnet. Diese ist gültig bis zu einer Ionenstärke von $I_m \approx 0,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$:

$$\log \gamma_i = \frac{-A \cdot v_i^2 \cdot \sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} + A \cdot v_i^2 \cdot C_D \cdot I_m \quad (2.8)$$

Für den Faktor C_D schlug Davies den Wert 0,3 vor. Der Wert $B \cdot a_j = 1$ aus der ausgedehnten Debye-Hückel-Theorie wird als konstant angenommen [17].

2.1.1 Thermodynamik von Reaktionen

Für eine chemische Reaktion der Edukte (A, B) und der Produkte (C, D) mit den molaren Anteilen (a, b, c, d)



kann die Veränderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG_r , auch Gibbs'sche Enthalpie genannt, berechnet werden mit [15, 17]:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b} \quad (2.10)$$

Dabei ist ΔG_r^0 die freie Standard-Reaktionsenthalpie und die runden Klammern stehen für die Aktivitäten der Edukte und Produkte (Gleichung 2.3). Die freie Reaktionsenthalpie gibt an, in welche Richtung sich die Reaktion bewegt. $\Delta G_r > 0$: Die Reaktion bleibt links bei den Edukten. $\Delta G_r = 0$: Die Reaktion ist im Gleichgewicht. $\Delta G_r < 0$: Die Reaktion geht nach rechts zu den Produkten. Im Gleichgewichtszustand verändert sich Gleichung 2.10 zu

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b} \quad (2.11)$$

Das Aktivitätsprodukt im letzten Teil von Gleichung 2.11 kann nach dem Massenwirkungsgesetz (MWG) mit der Gleichgewichtskonstante K umgeschrieben werden:

$$K = \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b} \quad (2.12)$$

Ist der Gleichgewichtszustand einer Reaktion nicht erreicht, kann das Massenwirkungsgesetz nach Gleichung 2.12 trotzdem aufgestellt werden. Der resultierende Quotient wird mit Q bezeichnet. Die durch das MWG aufgestellten Gleichgewichtskonstanten sollten ebenfalls mit molalen Einheiten berechnet werden.

Für den allgemeinen Zustand einer Reaktion kann die Gibbs'sche Enthalpie nach der Substitution der Gleichungen 2.11 und 2.12 in Gleichung 2.10 angegeben werden mit

$$\Delta G_r = -RT \ln K_r^0 + RT \ln K = RT (\ln K - \ln K_r^0) = RT \ln \frac{K}{K_r^0} \quad (2.13)$$

Reaktionen mit Festkörpern

Für die Reaktion



kann im Gleichgewichtszustand die Gleichgewichtskonstante K_g^0 nach Gleichung 2.13 aufgestellt werden. Um zu überprüfen, ob die Lösung über- oder untersättigt ist, muss die freie

Lösungsenergie ΔG_l berechnet werden. Sie wird mit dem Quotienten Q im tatsächlichen Zustand der Reaktion und der Gleichgewichtskonstante K_S^0 berechnet [15]

$$\Delta G_l = RT \ln \frac{Q}{K_S^0} \quad (2.15)$$

Ein Lösung ist im Bezug auf einen Feststoff übersättigt, wenn die freie Lösungsenergie $\Delta G_l > 0$ ist, und untersättigt, wenn $\Delta G_l < 0$ ist. Q wird auch als Ionen-Aktivitätsprodukt (IAP) bezeichnet. Der Sättigungsindex SI kann aus dem letzten Term der Gleichung 2.15 angegeben werden mit [15, 17]

$$SI = \log \frac{IAP}{K_S^0} \sim \ln \frac{Q}{K_S^0} \quad (2.16)$$

Es gilt für $SI = 0$ der Gleichgewichtszustand, für $SI < 0$ Untersättigung und für $SI > 0$ Übersättigung.

2.2 Tonmineralogie

Mit dem Begriff Ton (engl. clay) wird in den Geowissenschaften die Korngrößenfraktion eines Lockergesteins $< 0,002$ mm bezeichnet [18]. In der Tonmineralogie werden dagegen alle Materialien als Ton deklariert, die mit Wasser vermengt ein plastisches Verhalten zeigen [19]. Außerdem wird im Allgemeinen der Begriff Ton als die Kurzform von Tonmineralen (engl. clay minerals) verwendet. Dies sind Minerale, die hauptsächlich bei Verwitterungsprozessen von Silicatgesteinen unter geologisch niedrigen Temperaturen und Drücken im Beisein von Wasser entstehen. Sie weisen eine Schichtstruktur auf und werden deshalb auch als Schicht- oder Phyllosilicate bezeichnet [20, 21].

In dieser Arbeit wird der Begriff „Bentonit“ verwendet. Damit wird ein kommerziell abgebautes Gesteinsmaterial bezeichnet, das reich an dem Tonmineral Smectit ist.

2.2.1 Struktur von Silicaten

Silicate sind Salze der Kieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$), deren OH-Gruppen, die nicht am Kondensationsprozess beteiligt sind, teilweise oder vollständig durch OM-Gruppen ($M = \text{Metallion}$)

ersetzt sind. Als Metallionen findet man häufig in den entstehenden Strukturen Alkalimetalle (z. B. Kalium und Natrium) sowie Erdalkalimetalle (z. B. Magnesium und Calcium). Die einfachsten Bausteine sind $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder und $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaeder. Die Tetraeder können an den Sauerstoffatomen Verknüpfungen mit benachbarten Tetraedern eingehen, wobei die nicht gebundene Ecke der Tetraeder immer in die gleiche Richtung weist (siehe Abbildung 2.1 a). Wenn Band- oder Schichtstrukturen entstehen, bilden die Tetraeder einen Sechsering mit jeweils einem Sauerstoffatom an den Ecken des Ringes aus. Die Atomorbitale der Sauerstoffatome haben hier den Charakter einer Lewis-Base (siehe Abbildung 2.1 b) [22]. Die Oktaeder können ebenfalls Sauerstoffbrücken ausbilden. Hierbei teilen sich benachbarte Oktaeder jeweils eine Kante und somit zwei Sauerstoffatome. Wenn alle Oktaedergitterplätze belegt sind, ist jedes Sauerstoffatom mit drei divalenten Kationen (z. B. Mg^{2+}) koordiniert (trioctaedrische Struktur, ohne Abbildung). Die gleiche

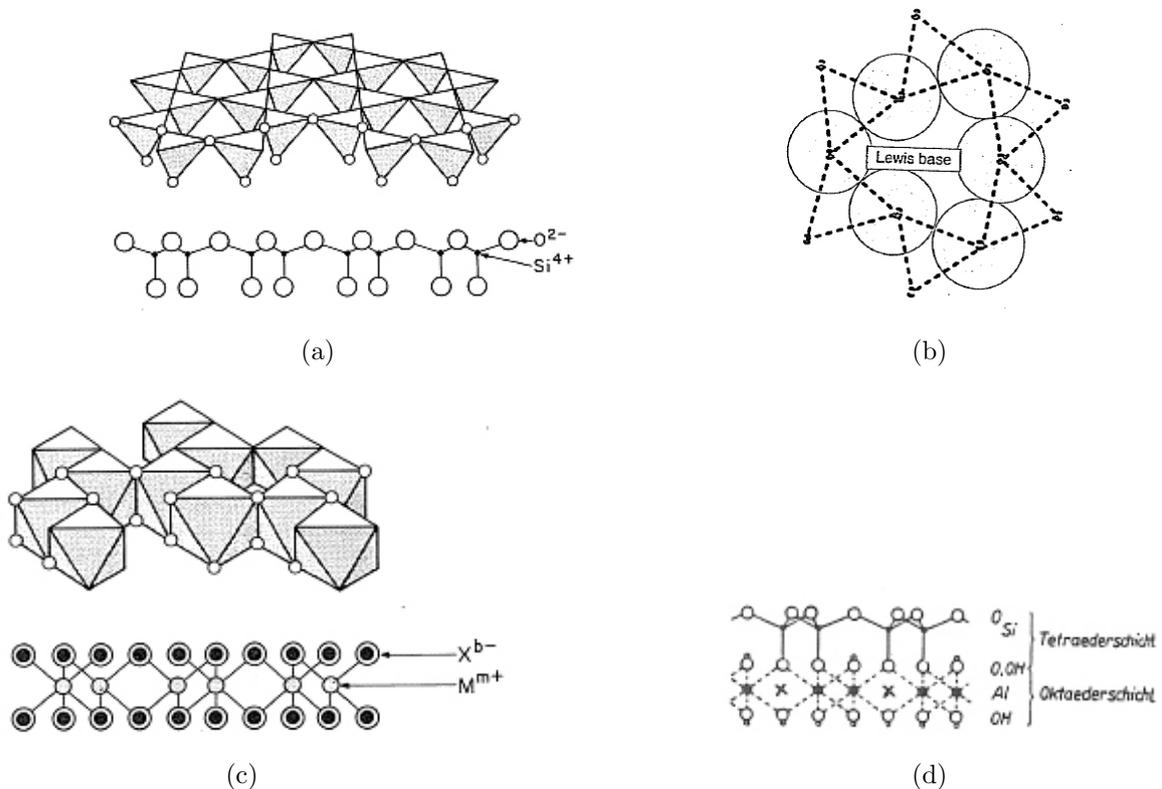


Abbildung 2.1: Aufbau der Tetraeder- (a) und Oktaederschichten (c) sowie eines Schichtminerals mit einer Oktaeder- und Tetraederschicht (d). Die Lücke in den Sechseringen der Tetraederschicht verhält sich wie eine Lewis-Base (d) (Abb. a und c aus [23], d aus [20] sowie b aus [22]).

Ladung wird mit einer Koordination von zwei trivalenten Kationen (z. B. Al^{3+}) und einem freien Oktaedergitterplatz erreicht (dioktaedrische Struktur, siehe Abbildung 2.1 c). Die Tetraeder- und Oktaederschichten können kondensieren, indem eine Dreiecksfläche eines Oktaeders parallel zur Ebene der Tetraedersechseringe liegt. Die Sauerstoffatome der Tetraederspitzen gehören somit gleichzeitig der Tetraeder- und der Oktaederschicht an (siehe Abbildung 2.1 d).

Je nach Abfolge der Tetraeder- (T) oder Oktaederschichten (O) können verschiedene Schichtsilicate gebildet werden. Dabei unterscheidet man zwischen Zweischichtsilicaten mit der Abfolge TO (1:1) und Dreischichtsilicaten mit der Abfolge TOT (2:1). Eine Auswahl an Schichtsilicaten unterschiedlicher Schichttypen ist in Tabelle 2.1 zu finden. Eine Schichtladung (ξ , [Ladung pro Formeleinheit]) kann sich bei 2:1-Schichtsilicaten in der Oktaederschicht durch die Substitution von M^{3+} mit M^{2+} (dioktaedrische Minerale, z. B. Montmorillonit) und bei trioktaedrischen Mineralen (z. B. Hectorit) durch Substitution von M^{2+} durch M^+ ausbilden. Die in der Oktaederschicht frei werdende positive Ladung wird von den Sauerstoffatomen der Tetraederschicht kompensiert, was zu einer negativen

Tabelle 2.1: Einteilung der Schichtsilicate, verändert nach [20].

Schichttyp ¹	Gruppe	Untergruppe	Beispiele
1:1	Serpentin-Kaolin ($\xi \approx 0$) ²	Serpentine (tri) ³	Chryotil, Antigorit
		Kaoline (di)	Kaolinit, Halloysit
2:1	Talk-Pyrophyllit ($\xi \approx 0$)	Talk (tri),	
		Pyrophyllit (di)	
	Smectite ($\xi \approx 0, 2 - 0, 6$)	Smectite (tri) Smectite (di)	Saponit, Hectorit Montmorillonit, Beidelit, Nontro- nit
	Vermiculite ($\xi \approx 0, 6 - 0, 9$)	Vermiculite (tri) Vermiculite (di)	
	Illite ($\xi \approx 0, 6 - 0, 9$)	Illite (di)	
	Glimmer ($\xi \approx 1$)	Glimmer (tri) Glimmer (di)	Biotit, Phlogopit, Lepidolith Muskovit, Paragonit
	Chlorite (ξ variabel)	Alle Möglichkeiten (tri) und (di)	

¹ 1:1 = Zweischichtminerale, 1:2 = Dreischichtminerale; ² ξ = Schichtladung (Ladung pro Formeleinheit); ³ tri = trioktaedrisch, di = dioktaedrisch.

Schichtladung führt. Der Lewis-Basen-Charakter der Atomorbitale am Sechsering der Tetraederschicht wird zusätzlich verstärkt und erlaubt Komplexe mit dipolaren Molekülen und hydratisierten Kationen [22].

Bei anderen 2:1-Schichtsilicaten, wie z. B. Beidelit oder Muskovit, wird die Schichtladung durch die Substitution in der Tetraederschicht von Si^{4+} durch M^{3+} , vorwiegend Al^{3+} , hervorgerufen. Hier wird die entstehende freie positive Ladung von den Sauerstoffatomen des substituierten M^{3+} -Ions kompensiert. Dadurch sind viel stabilere Komplexe von Kationen und polaren Molekülen mit der Oberfläche möglich [22].

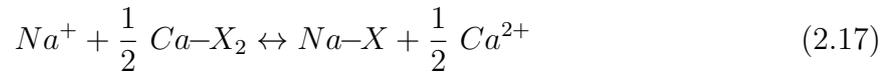
1:1-Schichtsilicate, z. B. Kaolinit und Serpentine, besitzen durch die TO-Abfolge Oberflächen aus Tetraedersechseringen und (OH)-Gruppen, die beide elektrostatisch neutral sind, weshalb keine Ionen oder Moleküle in die Zwischenschicht eingelagert werden [22].

2.2.2 Ionenaustausch

Tonminerale können Kationen auszutauschen. Diese Fähigkeit ist abhängig von der Schichtladung sowie dem pH-Wert und wird mit der Kationenaustauschkapazität (KAK) bemessen. Die in den Zwischenschichten gebundenen Kationen können bei 2:1-Schichtsilicaten mit einer Schichtladung von $\xi < 0,8$ (z. B. Smectit oder Vermiculit, Tabelle 2.1) vollständig gegen andere Kationen oder polare Moleküle, wie z. B. Wasser, ausgetauscht werden. Dagegen ist es nicht möglich, die Zwischenschicht-Kationen bei Schichtladungen $\xi > 0,8$ (z. B. Illit) oder aus neutralen Mineralen (z. B. Kaolinit) herauszulösen [22].

Austauschbare Kationen können sich ebenfalls an der Kante der Schichten anlagern. Im sauren Bereich wird die positive Kantenladung durch die Anlagerung von Anionen kompensiert. Außerdem können in diesem pH-Bereich bereits protonierte Aluminolgruppen deprotoniert werden. Mit zunehmendem pH-Wert werden die Silanol- und Aluminolgruppen der Kante der Tonmineralplättchen weiter deprotoniert. Die so entstehende negative (Kanten-)Ladung wird durch die Anlagerung von Kationen ausgeglichen (siehe Abbildung 2.2) [20].

Eine Kationenaustauschreaktion von z. B. Na^+ für Ca^{2+} kann wie folgt geschrieben werden:



Das entsprechende Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K_{Na/Ca} = \frac{(Na-X)(Ca^{2+})^{0,5}}{(Ca-X_2)^{0,5}(Na^+)} \quad (2.18)$$

Die Konzentrationen der Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen auf der Oberfläche ($Na-X$ und $Ca-X_2$) variiert als Funktion der mit Na^+ -Ionen und Ca^{2+} -Ionen belegten Austauschplätze. In Gleichung 2.18 ist dies nicht berücksichtigt. Der reale Wert ist das Verhältnis β der Konzentrationen der absorbierten Ionen $[Na-X]$ und $[Ca-X_2]^{0,5}$:

$$\beta_{Ca} = \frac{[Ca-X_2]^{0,5}}{[Ca-X_2]^{0,5} + [Na-X]}$$

$$\beta_{Na} = \frac{[Na-X]}{[Na-X] + [Ca-X_2]^{0,5}} \quad (2.19)$$

Der Selektivitätskoeffizient K_S wird berechnet nach [15, 22]:

$$K_S = \frac{(Ca^{2+})^{0,5} \beta_{Na}}{(Na^+) \beta_{Ca}} \quad (2.20)$$

Ein Selektivitätskoeffizient kann auch als Massenwirkungskonstante des Ionenaustausches verwendet werden. Er beschreibt semiquantitativ das Gleichgewicht für den Ionenaustausch. Aber die Selektivitätskoeffizienten sind thermodynamisch nicht gut de-

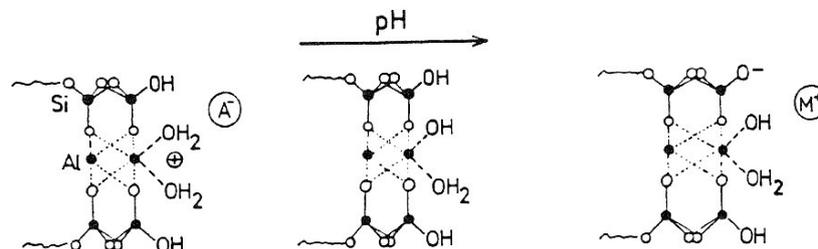


Abbildung 2.2: Ladung an den Kanten eines Tonmineralplättchens in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Im sauren Bereich Ladungskompensation durch Anionen (A^-). Mit steigendem pH-Wert werden die Silanolgruppen, später auch die Aluminolgruppen deprotoniert. Im alkalischen Bereich erfolgt die Kompensation durch Kationen (M^+) (Abb. verändert nach [20]).

finiert. Die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Kationen in der Kristallstruktur sind nicht genau bekannt und variieren je nach Ionenaustauschermedium. Daher sind die Selektivitätskoeffizienten in der Regel nicht konstant [15].

Ist nur ein Kation zum Austausch an einem Tauscher (z. B. Tonmineral) in der Kontaktlösung vorhanden, so bestimmt dessen Konzentration in der Kontaktlösung die Belegung auf dem Tauscher. Wenn eine Vielzahl von Kationen in der Kontaktlösung vorhanden ist, findet der Austausch in der Regel selektiv statt. Für ein Kation heißt das, dass es nicht nur in höherer Konzentration als andere Kationen in der Kontaktlösung vorkommen muss, sondern seine Konkurrenzfähigkeit in Bezug auf die anderen Kationen auch entsprechend hoch sein muss. Die Austauschstärke eines Kations nimmt mit seiner Wertigkeit ab [17, 24]:

$$Na^+ < Mg^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+} \quad (2.21)$$

Bei gleicher Wertigkeit steigt sie mit steigendem Ionenradius. Dies wird durch die lyotrope Reihe oder Hofmeistersche Ionenreihe wiedergegeben [17, 24]:

$$\begin{aligned} Li^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+ \\ Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Fe^{2+} < Pb^{2+} \\ Al^{3+} < Fe^{3+} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Der beobachtete Wertigkeitseffekt kommt zustande, da Ionen bei gleicher Ladung umso stärker gebunden werden, je näher sie der Oberfläche kommen. Die Annäherung ist abhängig von der Größe des Ions in Lösung (Radius des Ions plus Hydrathülle). Mit steigender Ladung (siehe Gleichung 2.21) und sinkendem Ionenradius (siehe Gleichung 2.22) nimmt die Ladungsdichte und somit die Dicke der Hydrathülle zu. Durch die Anlagerung an die Oberfläche kann das Ion bei einer inner-sphärischen Anlagerung (Abbildung 2.3) teilweise dehydrieren, während bei einer außer-sphärischen Anlagerung die Hydrathülle vollständig erhalten bleibt. Die Energie, die frei wird, wenn die Hydrathülle eines Ions teilweise entfernt wird, steigt mit zunehmender Wertigkeit. Bei gleicher Wertigkeit sinkt sie dagegen mit abnehmendem Ionenradius. Da somit für den Austausch eines höherwertigen Ions oder eines Ions mit gleicher Ladung, aber mit kleinerem Ionenradius, mehr Energie

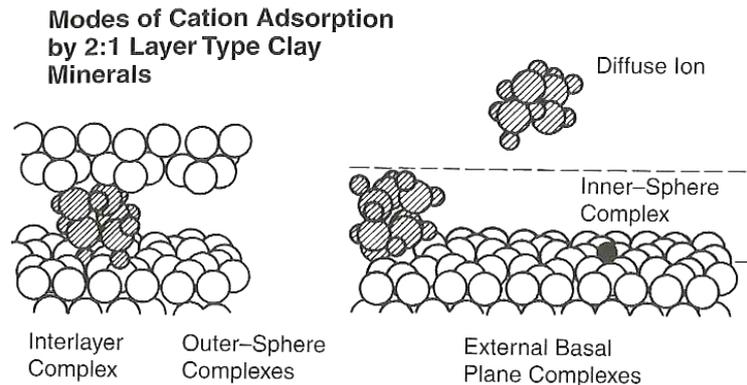


Abbildung 2.3: Die drei Modi (Zwischenschicht, inner-sphärisch und außer-sphärisch) zur Adsorption von Kationen am Beispiel von Montmorillonit (Abb. aus [25]).

bei der Sorption an die Oberfläche frei wird, wird dieses Ion bevorzugt an die Oberfläche gebunden [17, 24].

Der Kationenaustausch für Na-gesättigte Smectite und Illite ist abhängig von der Belegung mit dem jeweiligen ausgetauschten Kation. Im Austausch von Na^+ - gegen K^+ -Ionen (Na/K) werden bei niedriger K-Belegung zuerst die Tetraeder-Tauscherplätze mit hoher K-Affinität belegt. Wenn diese Tetraeder-Tauscherplätze belegt sind, werden auch die niedriger K-affinen Oktaeder-Tauscherplätze belegt [26, 27]. Für verschiedene Smectite (Febex [26] und Mx80 [27]) zeigt sich ebenfalls eine Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten mit der Kationenbelegung für zweiwertige Kationen [M^{2+}]. Je höher die Kationenbelegung auf den Austauschplätzen ist, desto affiner wird der Smectit für das jeweilige Kation. Jedoch zeigt sich eine andere Reihenfolge im Kationenaustausch der zweiwertigen Kationen als in der lyotropen Reihe angegeben [27]:

$$\text{Sr}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} \quad (2.23)$$

2.2.3 Elektrische Doppelschicht – Ladungsnullpunkte

Die Oberfläche der Tonminerale verhält sich durch ihre freie, negative Ladung wie ein Plattenkondensator. Unter der Annahme, dass die Ladungen gleichmäßig über die Oberfläche verteilt sind, bildet sich darüber ein elektrisches Feld aus. Dies führt dazu, dass sich polare Moleküle, wie z. B. Wasser, in diesem Feld ausrichten (siehe Abbildung 2.4 a). Die

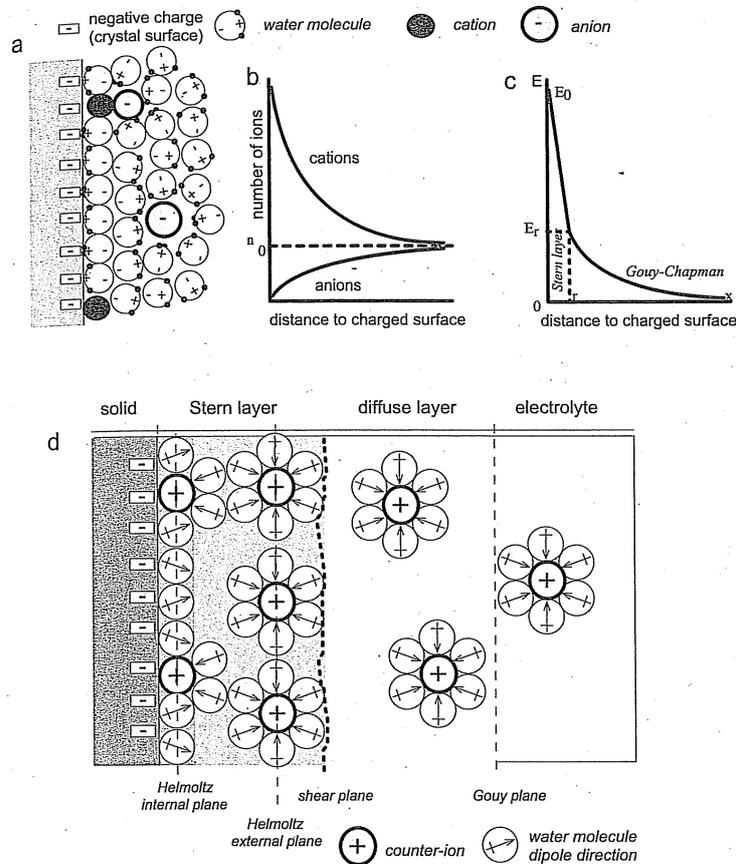


Abbildung 2.4: Ein elektrisches Feld bildet sich über der negativ geladenen Oberfläche von Tonmineralen aus. Dies bewirkt eine Orientierung von polaren Molekülen (a). An der „shear plane“ in (d) wird nach diesem Modell das ζ -Potential gemessen (Abb. verändert nach [22]).

Bindungsenergie für Kationen nimmt mit dem Abstand von der geladenen Oberfläche ab [22].

Mit dem Modell von Gouy-Chapman, das die Ionen in der Doppelschicht als Punktladungen annimmt, kann die Anzahl von Kationen (n^+) und Anionen (n^-) mit dem Potential der Doppelschicht φ_z im Abstand z von der Oberfläche, der Valenz v , der Elementarladung e , der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T berechnet werden. Die Anzahl der Kationen n^+ nimmt dabei ab, während die Anzahl der Anionen entsprechend zunimmt (siehe Abbildung 2.4 b):

$$n^{+/-} = n_0^{+/-} \exp\left(v e \frac{\varphi_z}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

Das Gouy-Chapman-Modell verliert bei hohen Oberflächenladungen und hohen Elektrolytkonzentrationen seine Gültigkeit. Die lokale Konzentration der Ionen an der Oberfläche wird dabei zu groß [15]. Darum erweiterte Stern 1923 das Modell um eine kompakte Schicht an der Oberfläche, in der Ionen mit einem bestimmten Potential vorliegen. Durch diese fest gebundene Schicht bildet sich ein linearer Verlauf des Potentials nahe der Oberfläche aus. Die Dicke dieses Bereichs, die sogenannte Stern-Schicht, ist bestimmt durch den Durchmesser der Ionen, die von der Oberfläche angezogen werden (siehe Abbildung 2.4 c). Nach der Stern-Schicht verhält sich das Potential wie im Gouy-Chapman-Modell und fällt hier exponentiell ab. Das Gouy-Chapman-Modell wurde also um die Dicke der Stern-Schicht nach außen, von der Oberfläche weg verlagert.

Das Gouy-Chapman-Stern-Modell wurde schließlich von Grahame 1947 erweitert. Er unterteilte die Stern-Schicht in eine innere und äußere Schicht. Die innere Schicht (innere Helmholtz-Schicht) besteht aus an die Oberfläche adsorbierten, inner-sphärisch gebundenen Spezies (Abbildung 2.3), wobei die äußere Schicht (äußere Helmholtz-Schicht) aus hydratisierten Ionen aufgebaut ist. Beide Schichten sind fest an die Oberfläche gebunden. Außerhalb der Stern-Schicht sind die Kationen diffuser verteilt, weshalb der Bereich bis zum Kontinuum der Elektrolytlösung „diffuse Schicht“ genannt wird (siehe Abbildung 2.4 d).

Dicke der Doppelschicht (Debye-Länge)

Die Dicke der diffusen Doppelschicht ist als inverse Debye-Länge κ^{-1} bekannt. Sie ist temperaturabhängig und wird von der Konzentration und Wertigkeit der Elektrolytlösung bestimmt [28]. Der Parameter κ wird mit der Avogadro-Zahl N_A , der Konzentration c_i und der Valenz v_i des Ions i und der Permittivität $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ berechnet mit:

$$\kappa^2 = 1000 \cdot N_A \cdot \sum_i c_i v_i^2 \cdot \frac{e^2}{\varepsilon k_B T} \quad (2.25)$$

Zeta-(ζ -)Potential

Wird eine geladene Oberfläche im Elektrolyt in einem elektrischen Feld bewegt, bildet sich eine Scherfläche aus, an der Ionen aus der diffusen Schicht von den fest gebun-

nenen in der Stern-Schicht abgeschert werden (siehe Abbildung 2.4 d). Das Potential, das an der Scherfläche gemessen wird, wird ζ -Potential genannt. Die Abscherung kann durch Bewegung des Partikels in einem elektrischen Feld erfolgen. Außerdem lässt sich das Strömungspotential bestimmen, welches durch die Bewegung eines Fluids im Kontakt mit geladenen Oberflächen verursacht wird [29]. Die Oberflächenladung ist jedoch nicht direkt experimentell zugänglich. Die gemessenen ζ -Potentiale sind in der Regel niedriger, also weniger negativ, als die Oberflächenpotentiale und sind vom Abstand der Scherfläche von der Oberfläche abhängig (Abbildung 2.5). Die Netto-Oberflächen-Ladungsdichte (σ_s) innerhalb der Scherfläche kann mit der Gaskonstante R nach der Gouy-Chapman-Theorie für 1:1-Elektrolyte abgeschätzt werden [15, 30]:

$$\sigma_s = \sqrt{8RT\epsilon c_i \cdot 10^{-3}} \sinh\left(\frac{N_A v_i e \varphi_z}{2RT}\right) \quad (2.26)$$

Unter der Annahme, dass die Scherfläche an der Außenseite der Stern-Schicht liegt (Abbildung 2.4 d), ist bei $\sigma_s = 0$ der Ladungsnullpunkt (Point of zero charge, PZC) der Oberfläche erreicht. Wird der PZC mit ζ -Potential-Messungen bestimmt, ist er in der Literatur auch als iso-elektrischer Punkt (isoelectric Point, IEP) zu finden (siehe Diskussion zum Ladungsnullpunkt weiter unten).

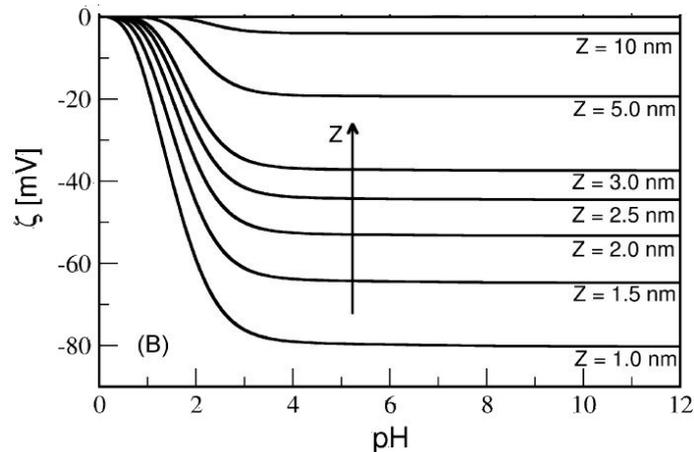


Abbildung 2.5: Veränderung des ζ -Potentials mit dem Abstand z von der Oberfläche eines Tonminerals (Abb. verändert nach [31]).

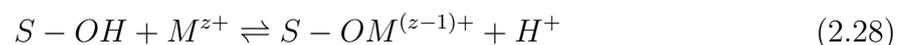
Kantenladung

Die Kante der Tonmineralplättchen besteht aus unvollständigen Tetraeder- und Oktaederflächen mit freien Silanol- und Aluminolgruppen. Die Kantenladung kann nach einem Ansatz von Williams und Williams [32] über das Verhältnis von Silica zu Alumina in der Summenformel des verwendeten Tons abgeschätzt werden. Hierbei werden die gemessenen ζ -Potentiale von Silica und Alumina unter identischen geochemischen Bedingungen (pH, Lösungszusammensetzung) gemessen und die jeweiligen molaren Anteile aus der Summenformel (X , Y in Gleichung 2.27) zur Berechnung verwendet.

$$\zeta_{Kante} = X \cdot \zeta_{Silica} + Y \cdot \zeta_{Alumina} \quad (2.27)$$

Ladungsnullpunkt

Die Ladung eines Oxids oder Hydroxids wird in Lösung über die Adsorption von H^+ oder $(OH)^-$ sowie spezifisch an der Oberfläche gebundene Kationen und Anionen bestimmt. Die Ladung kann durch eine pH-Titration sowie eine Messung der spezifisch sorbierten Kationen oder Anionen bestimmt werden (Abbildung 2.6 a). Wenn sich die Ladungen der H^+ -Ionen und $(OH)^-$ -Gruppen an der Oberfläche ausgleichen, ist der „Point of zero net proton condition“ (PZNPC) erreicht. Ohne die Anwesenheit von sorbierten Kationen oder Anionen liegt der PZC beim gleichen pH-Wert wie der PZNPC (Abbildung 2.6). In Anwesenheit von sorbierten Kationen verschiebt sich der PZC zu höheren und der PZNPC zu niedrigeren pH-Werten. Bei der Sorption von Kationen an die Oberfläche wird ein Proton nach einer typischen Reaktion



freigesetzt, was den PZNPC herabsetzt. Durch die Sorption des Kations an die Oberfläche wird die Oberflächenladung verändert und der PZC verschiebt sich zu höheren pH-Werten [15]. Durch ihre besondere Struktur (siehe Kapitel 2.2.1) verhält sich bei den Tonmineralen nur die pH-Wert-abhängige Kante wie die oben beschriebenen Hydroxide. Die Ladungskompensation an der Kante ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Durch isomorphe

Substitution ist die Basalfläche der Tonminerale permanent negativ geladen. Die Wechselwirkung der Protonen an einer Schichtfläche kann über eine Kationenaustauschreaktion wie



beschrieben werden [34]. Somit bilden sich an der Fläche andere PZNPC und PZC als an der Kante aus.

Der Ladungsnullpunkt kann auch über ζ -Potential-Messungen bestimmt werden. Bei diesem pH-Wert zeigen die Teilchen keine Bewegung im angelegten elektrischen Feld und ein endliches Potential an der Scherfläche kann nicht bestimmt werden. Der Ladungsnullpunkt ist für ein bestimmtes Hydroxid unabhängig von der Konzentration eines inerten Elektrolyten. Als Beispiel hierfür sind in Abbildung 2.7 die ζ -Potentiale von α -Alumina mit verschiedenen Elektrolytlösungen (XNO_3 , $X = Na, K, Cs$ und Li) gegeben [33]. Für $NaNO_3$ und KNO_3 kann ein IEP von 9,5 bestimmt werden (Abbildung 2.7 a, b). Der echte Ladungsnullpunkt (pristine point of zero charge) kann für diese Salze bei pH 9,5 angenommen werden, wenn hier auch der PZC durch eine Titration gefunden wird. Mit $CsNO_3$ liegt der IEP für alle vier gemessenen Konzentrationen bei unterschiedlichen pH-Werten und der Schnittpunkt der Kurven liegt unterhalb der Nulllinie bei pH 9,8 (Abbildung 2.7 c). Dies wird durch die stärkere Adsorption von NO_3^- verglichen mit Cs^+ an die α -Alumina-Oberfläche verursacht. Für $LiNO_3$ wird der Schnittpunkt der Kurven oberhalb der Nulllinie bei pH 9,5 bestimmt (Abbildung 2.7 d). Ein IEP kann aufgrund der starken Sorption des Li^+ an die α -Alumina-Oberfläche nur bei Konzentrationen $\leq 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt werden. Für $CsNO_3$ und $LiNO_3$ verschieben sich der PZC und der PZNPC durch die spezifische Adsorption von Kationen oder Anionen.

Das ζ -Potential von Tonmineralen ist durch die permanent negative Flächenladung bestimmt. Durch eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration nimmt die Dicke der Doppelschicht an der Fläche der Tonminerale ab (Gleichung 2.25) und der Einfluss der Kantenladung nimmt zu, so dass höhere, also weniger negative, ζ -Potentiale gemessen werden (siehe Abbildung 2.8).

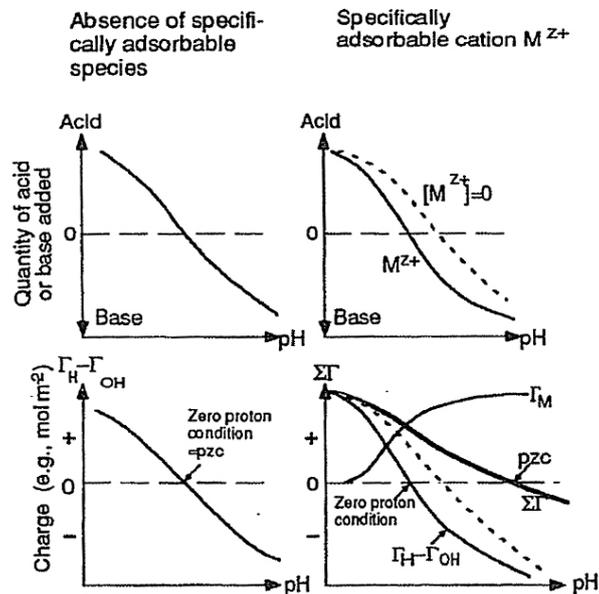


Abbildung 2.6: Der Ladungsnulldpunkt (Point of zero charge, PZC) kann für eine Hydroxidoberfläche durch Titration bestimmt werden. Ohne Anwesenheit von sorbierenden Kationen liegt der Point of zero net proton condition (PZNPC), an dem sich die Ladung der H^+ -Ionen und $(OH)^-$ -Gruppen ausgleichen, zusammen mit dem PZC. Durch die Sorption von Kationen an die Oberfläche verschiebt sich der PZNPC zu niedrigeren und der PZC zu höheren pH-Werten (Abb. verändert nach [15]).

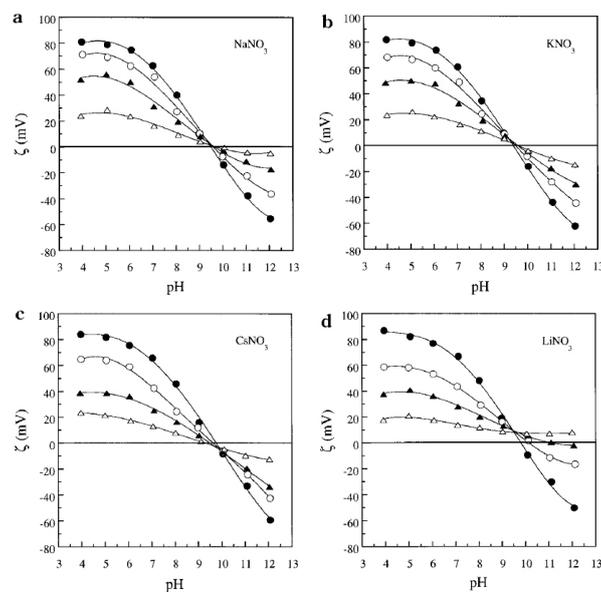


Abbildung 2.7: ζ -Potential von α -Alumina als Funktion des pH-Wertes für $NaNO_3$ (a), KNO_3 (b), $CsNO_3$ (c) und $LiNO_3$ (d). Die verwendeten Konzentrationen sind: geschlossener Kreis $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, offener Kreis $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, geschlossenes Dreieck $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und offenes Dreieck $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Abb. aus [33]).

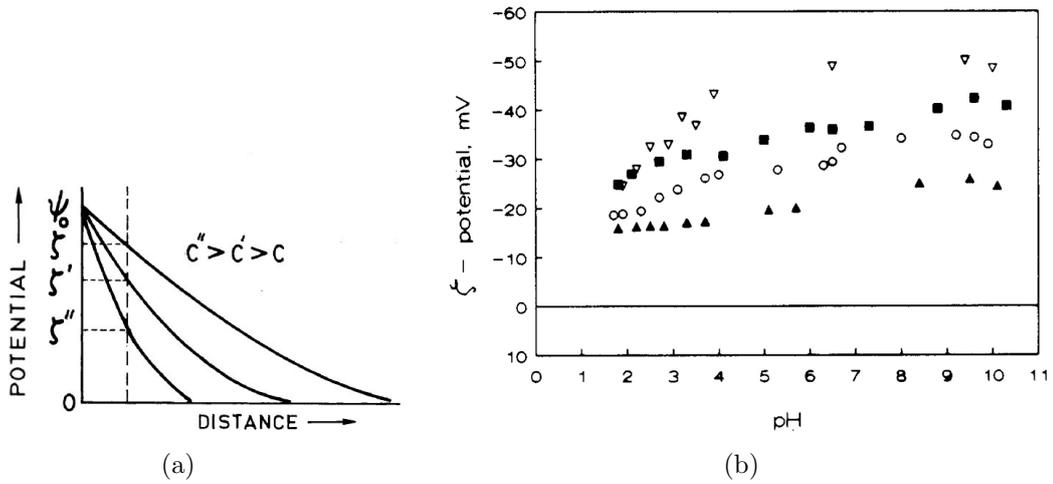


Abbildung 2.8: (a) Veränderung des ζ -Potentials bei einem bestimmten Abstand für unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen. (b) ζ -Potential von Na-Montmorillonit für verschiedene Konzentrationen von NaCl: offenes Dreieck $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Viereck $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Kreis $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und geschlossenes Dreieck $0,56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Abb. verändert nach [30] (a) und [35] (b)).

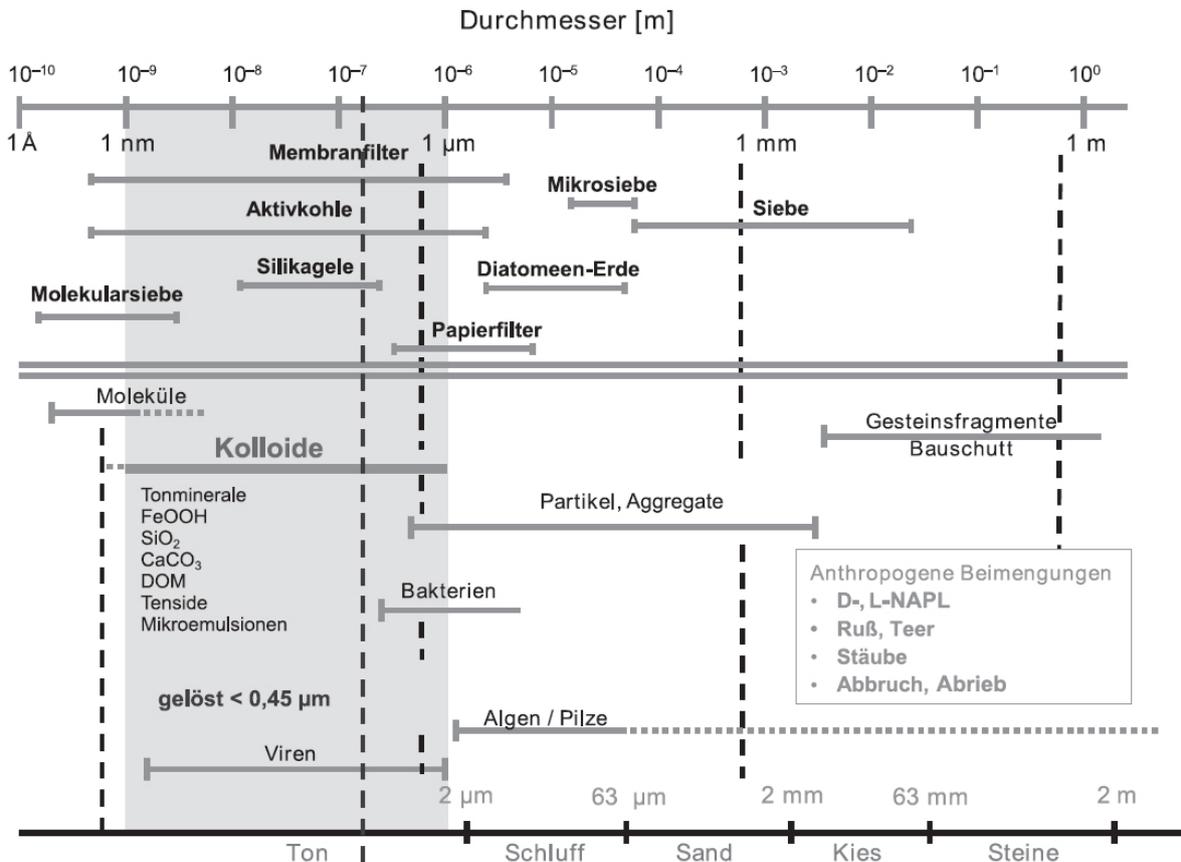


Abbildung 2.9: Größenspektrum natürlicher und anthropogener Bodenbestandteile. Der grau unterlegte Bereich gibt die Größenfraktion der Kolloide an (Abb. aus [36])

2.3 Kolloidstabilität

Als Kolloide (aus dem Griechischen: „κωλλα“, „Leim“) werden Teilchen bezeichnet, die fein verteilt in einem Dispersionsmedium vorliegen. Kolloide werden klassisch mit einer Größe von 1 nm bis zu 1 μm angegeben [36, 37]. Als Größenvergleich sind in Abbildung 2.9 die Durchmesser verschiedener natürlicher und anthropogener Bodenbestandteile dargestellt. Es zeigt sich, dass Kolloide im Größenbereich zwischen Molekülen und Atomen sowie „normalen“ Festkörpern angesiedelt sind. In kolloidalen Systemen spielen Oberflächeneigenschaften eine wichtigere Rolle als Festkörpereigenschaften [36].

Außer über die Größe können Kolloide in natürlichen Grundwassersystemen in verschiedene Gruppen klassifiziert werden: **Anorganische Kolloide** sind z. B. Silicate, Alumosilicate und Oxide/Hydroxide, **organische Kolloide**, sind z. B. Humin- und Fulvinsäuren mit einem Molekulargewicht $> 1\text{kD}$, Mikroorganismen (Bakterien, Viren und Sporen) bilden **Biokolloide**, **anthropogene Kolloide** können z. B. Tenside, Kohle-/Rußpartikel oder Platinkolloide sein [36].

Schließlich gibt es die Möglichkeit, Kolloide über die Wechselwirkung ihrer Oberfläche mit dem Dispersionsmittel Wasser einzuteilen. Hier unterscheidet man hydrophile und hydrophobe Oberflächen. Hydrophile Oberflächen sind polar oder haben freie (OH)-Gruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Dispersionsmittel Wasser ausbilden. Da die freie Energie des Systems bei der Bildung von Wasserstoffbrücken abnimmt, ist dieser Zustand thermodynamisch bevorzugt [38]. Kolloide mit hydrophilen Oberflächen lassen sich nicht nur in Wasser gut dispergieren, sondern auch in anderen polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohol. Beispiele für hydrophile Kolloide sind Oxihydroxid-Kolloide von Al(III) und Fe(III). Hydrophobe Oberflächen sind nicht polar und können keine Wasserstoffbrücken mit einem Lösungsmittel bilden. Thermodynamisch bevorzugen die Wassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen mit sich selber und stoßen die Oberfläche somit ab [38]. Typische Beispiele für hydrophobe Oberflächen sind Polystyrol (Latexpartikel) oder Teflon (Polytetrafluorethylen).

2.3.1 Aggregation von Tonmineralen

Eine Besonderheit bei der Aggregation von Tonmineralen sind die in Abhängigkeit vom pH-Wert unterschiedlich geladenen Kanten. Es können sich Kontakte zwischen Kante-Kante (KK), Kante-Fläche (KF) und Fläche-Fläche (FF) ausbilden (siehe Abbildung 2.10).

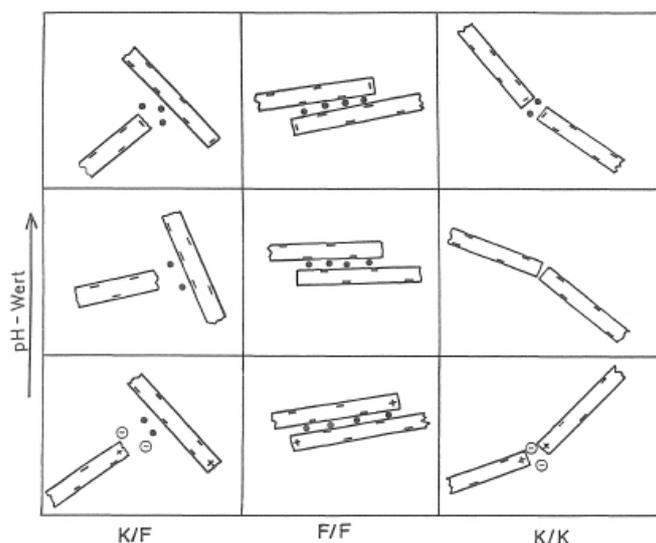


Abbildung 2.10: Möglichkeiten der Aggregation von plättchenartigen Tonmineralen in Abhängigkeit vom pH-Wert zwischen der Kante (K) und Fläche (F) der Tonmineralplättchen (Abb. aus [20]).

Fläche-Fläche-Kontakte können sich über den gesamten pH-Bereich ausbilden [20]. Die Ladungen auf den Flächen können durch elektrostatisch gebundene Kationen ausgeglichen werden und ein Übereinanderschieben von Plättchen bewirken [39]. Die dabei entstehenden Bänderstrukturen sind in Abbildung 2.11 dargestellt.

Neben den Fläche-Fläche-Kontakten bilden sich auch Kante-Fläche-Kontakte aus. Diese sind hauptsächlich im sauren Bereich vorzufinden, wo Wechselwirkungen zwischen der protonierten, positiv geladenen Kante und der negativ geladenen Fläche vorherrschen. Durch die Anziehung zwischen Kante und Fläche entsteht eine Struktur ähnlich aufeinander gestapelter Karten, die daher auch Kartenhausstruktur genannt wird (siehe Abbildung 2.12). Im alkalischen Bereich sind alle Flächen negativ geladen. Ist die Elektrolytkonzentration hoch genug, kann es ebenfalls zum Kontakt zwischen Kante und

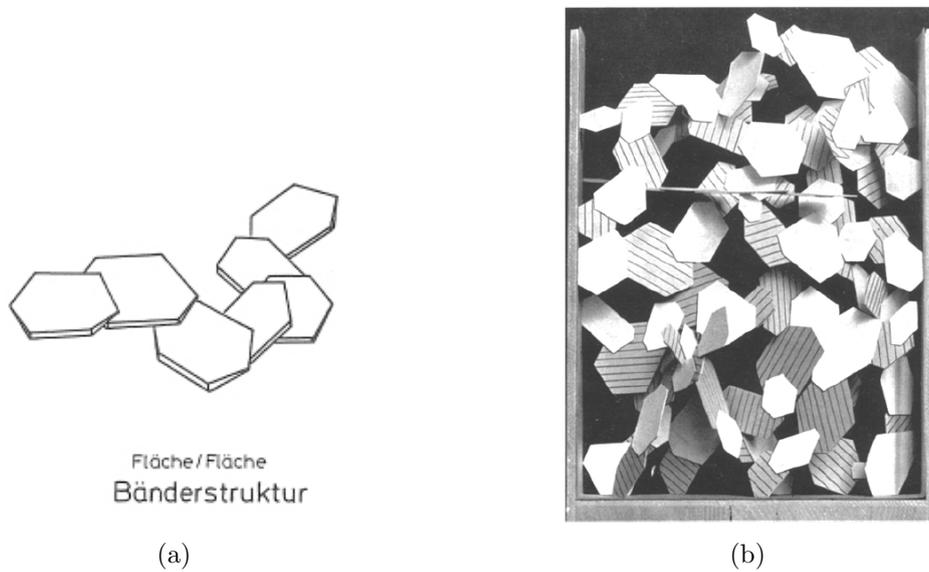


Abbildung 2.11: Bänderstrukturen (a) bilden sich im gesamten pH-Bereich aus. Die Flächen der Tonminerale können sich dabei unterschiedlich weit übereinander schieben. Ein Beispiel für eine Bänderstruktur von plättchenförmigen Tonmineralen ist in (b) dargestellt (Abb. (a) aus [20] und (b) aus [39]).

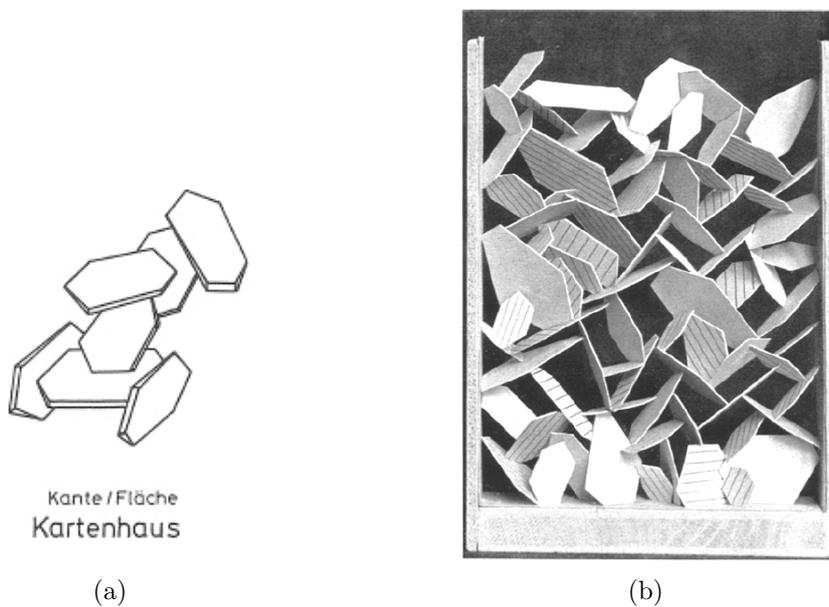


Abbildung 2.12: Bei der Kartenhausstruktur (a) aggregieren die Tonmineralplättchen durch Wechselwirkung der negativ geladenen Fläche mit der bei niedrigen pH-Werten positiv geladenen Kante. Die dabei entstehende Kartenhausstruktur ist in (b) zu sehen (Abb. (a) aus [20] und (b) aus [39]).

Fläche kommen. Da Fläche-Fläche-Kontakte geometrisch wahrscheinlicher sind, sind Kante-Fläche-Kontakte bei hohen pH-Werten kaum von Bedeutung [20]. Die ebenfalls möglichen Kanten-Kanten-Kontakte sind geometrisch am wenigsten wahrscheinlich.

2.3.2 DLVO-theoretischer Ansatz

Die Wechselwirkung von Kolloiden in Lösung wird in der Regel mit der erweiterten DLVO-Theorie, entwickelt von Verwey und Overbeek [40] sowie Derjaguin und Landau [41] beschrieben. Die zunächst nur auf van-der-Waals-Anziehung und elektrostatische Wechselwirkung basierende Theorie wurde mehrfach erweitert. Neben diesen beiden „klassischen“-DLVO-Kräften beeinflussen auch Nicht-DLVO-Kräfte (Hydratationskräfte und Born-Abstoßung) die Kolloidstabilität. Somit wurde der erweiterte DLVO-Ansatz gewählt, in dem die Wechselwirkungsenergie E_{ges} aus anziehenden (London-van-der-Waals-Anziehung E_{VDW}) sowie abstoßenden Kräften (Hydratationskräfte E_H , Born-Abstoßung E_B , elektrostatische Doppelschicht-Rückstoßkraft E_{EDL}) zusammengesetzt ist (siehe Abbildung 2.13).

$$E_{ges} = E_{VDW} + E_H + E_B + E_{EDL} \quad (2.30)$$

Zur theoretischen Berechnung der Wechselwirkung zwischen Kante-Kante, Kante-Fläche sowie Fläche-Fläche wird die Kante als Halbzylinder und die Fläche als Ebene angenommen (siehe Abbildung 2.14). Dieses Modell wurde von Mahmood et al. [42] zur Berechnung der Wechselwirkungskräfte entwickelt. Die Herleitung der einzelnen Formeln zur Berechnung der Wechselwirkungsenergien sind im Anhang (Kapitel 6.4) zu finden.

London-van-der-Waals-Anziehung

Van-der-Waals-Wechselwirkungen umfassen die nicht-kovalenten Bindungen zwischen Atomen, Molekülen oder Kolloiden. Ihre Stärke hängt von der Art des Lösungsmittels sowie der Größe der Oberfläche ab. Die van-der-Waals-Anziehung kann durch eine Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an die Oberfläche abgeschwächt werden. Allgemein nimmt E_{VDW} mit r^{-6} ab. Bei der van-der-Waals-Anziehung unterscheidet man drei Arten

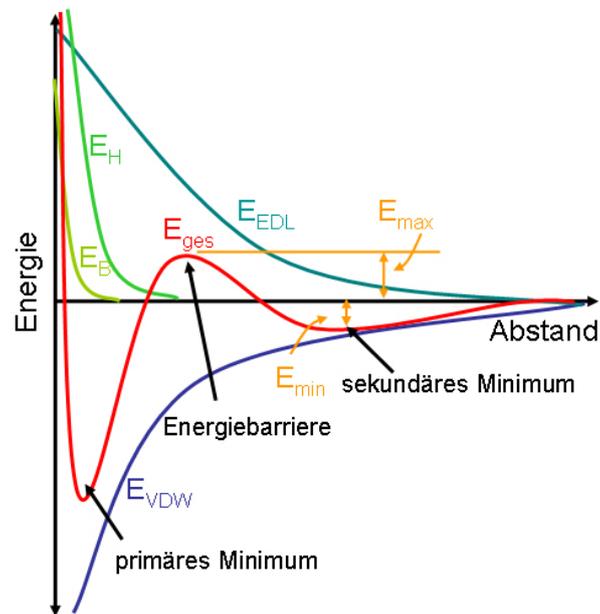


Abbildung 2.13: Schematische Zeichnung der Wechselwirkung zwischen zwei Oberflächen nach der DLVO-Theorie. Die Gesamtwechselwirkungsenergie E_{ges} setzt sich zusammen aus der Born-Abstoßung E_B , der Hydratationskraft E_H , der in der elektrostatischen Doppelschicht wirkenden Rückstoßkraft E_{EDL} sowie der anziehenden London-van-der-Waals-Anziehung E_{VDW} . Es kann sich eine Energiebarriere mit einem primären Maximum ausbilden.

von Wechselwirkungen [28, 43]:

- Keesom-Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen,
- Debye-Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem polarisierbaren Molekül sowie
- London-Wechselwirkung zwischen zwei polarisierbaren Molekülen.

Die London-van-der-Waals-Kante-Kante-Wechselwirkungen wird berechnet mit:

$$E_{VDW}^{KK} = - \frac{A_H l \sqrt{r}}{24 z^{3/2}} \quad (2.31)$$

wobei A_H die Hamaker-Konstante, l die Kantenlänge sowie r der Radius des Halbzylinders und z der Abstand der zwei Oberflächen ist. Die Kante-Fläche-Wechselwirkung wird berechnet mit:

$$E_{VDW}^{KF} = - \frac{A_H l \sqrt{r}}{12 \sqrt{2} z^{3/2}} \quad (2.32)$$

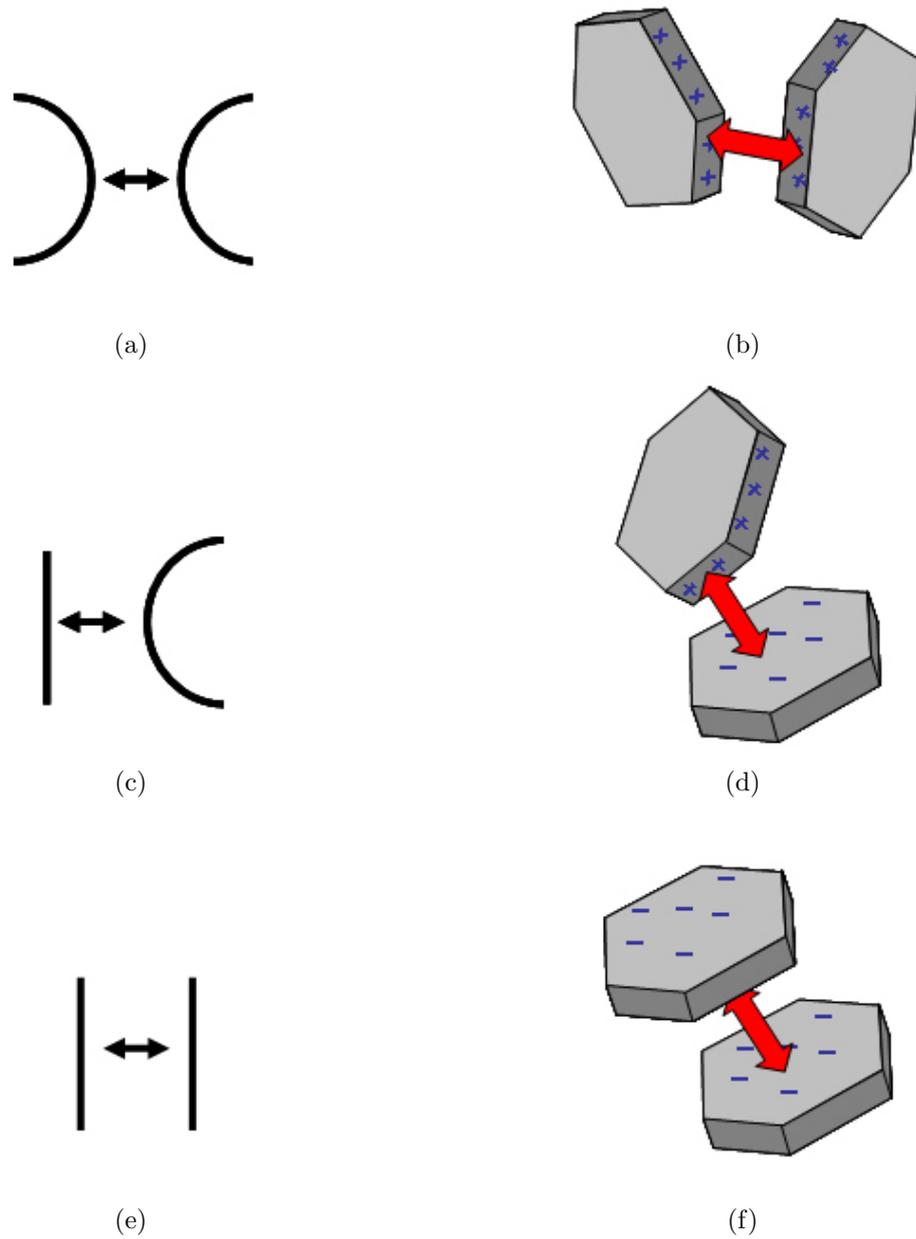


Abbildung 2.14: Schemazeichnung und Darstellung für die Berechnungen der Wechselwirkungen zwischen Kante-Kante (a, b), Kante-Fläche (c, d) und Fläche-Fläche (e, f).

und die Fläche-Fläche-Wechselwirkung mit der Kolloidoberfläche (F_K):

$$E_{VDW}^{FF} = -\frac{A_H F_K}{12\pi z^2} \quad (2.33)$$

Die Hamaker-Konstante A_H bestimmt die Größe der van-der-Waals-Anziehung zwischen zwei Teilchen und ist definiert als [28]:

$$A_H = \pi^2 \cdot C \cdot \rho_1 \cdot \rho_2 \quad (2.34)$$

wobei ρ_1 und ρ_2 die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit der zwei wechselwirkenden Teilchen und C ein Parameter für die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung ist. Die genauen Werte von A_H sind für viele Materialien nicht bekannt. Die Hamaker-Konstante ($A_{H,123}$) kann z. B. für die Wechselwirkung einer Oberfläche (1) mit einem Lösungsmitteltropfen (2), umgeben von einer anderen Flüssigkeit oder einem Gas (3), berechnet werden nach [28]:

$$A_{H,123} = A_{H,12} + A_{H,33} - A_{H,13} - A_{H,23} \quad (2.35)$$

wobei $A_{H,12}$, $A_{H,23}$ usw. die Hamaker-Konstanten der einzelnen Medien unter Wechselwirkung im Vakuum sind. Die in dieser Arbeit verwendete Hamaker-Konstante wurde von Helmy und Ferreira [44] für Montmorillonit auf $2,72 \cdot 10^{-20}$ J bestimmt.

Hydratationskräfte

Abstoßende Hydratationskräfte entstehen zwischen hydrophilen Oberflächen, die Wassermoleküle angelagert haben. Ihre Stärke hängt von der Energie ab, die benötigt wird, um die Wasserstoffbrückenbindungen aufzubrechen und die Oberfläche bei der Annäherung zu entwässern (dehydrieren) [28, 45]. Die Hydratationskraft hat einen großen Einfluss bei kleinem Abstand der Teilchen (< 5 nm) und einem niedrigen Oberflächenpotential [46]. Für die Berechnung der Kante-Kante-Wechselwirkungsenergie der Hydratationskraft kommt die Formel:

$$E_H^{KK} = K_H h l \sqrt{\pi h r} \exp(-z/h) \quad (2.36)$$

zum Einsatz. Dabei ist K_H die Hydratationskonstante und h die Dämpfungskonstante. Größere Werte von K_H gehen mit niedrigeren Werten für h einher. Bei hydrophilen Oberflächen sind die Werte von K_H positiv, da die Wechselwirkung eine Abstoßung der beiden Oberflächen bewirkt, wohingegen bei hydrophoben Oberflächen K_H negative Werte annimmt [28]. Die verwendeten Werte von K_H ($1,6 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^2$) und h ($0,9 \text{ nm}$) liegen innerhalb der aus der Literatur bekannten Werte für die Hydratationskonstante für Glas und Montmorillonit von $1,5 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^2$ bzw. $2 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^2$ sowie der Dämpfungskonstante von $0,85 - 1 \text{ nm}$ [46]. Die Kante-Fläche-Wechselwirkung wird berechnet mit

$$E_H^{KF} = K_H h l \sqrt{2\pi h r} \exp(-z/h) \quad (2.37)$$

und die Fläche-Fläche-Wechselwirkung mit:

$$E_H^{FF} = K_H h F_K \exp(-z/h) \quad (2.38)$$

Born-Abstoßung

Bei sehr kleinen interatomaren Abständen kommt es zur Überlappung von Elektronen aus der äußeren Schale. Die dadurch entstehende starke Abstoßung, Born-Abstoßung genannt, verhindert ein gegenseitiges Eindringen von Oberflächen ineinander. Sie hat eine sehr kurze Reichweite und ist durch einen steilen Anstieg gekennzeichnet. Sie gehört strenggenommen zu den quantenmechanischen Kräften. Wenn raue Oberflächen sich annähern, verhindern herausragende Teile der Oberfläche eine weitere Annäherung [28, 43, 45].

Die Born-Wechselwirkung wird für eine Kante-Kante-Wechselwirkung berechnet nach:

$$E_B^{KK} = \frac{A_H \sigma^6 l r}{180\pi} \sum_{n=0}^N \frac{\Delta\theta}{[z + 2r - 2r \cos(n\Delta\theta)]^8} \quad (2.39)$$

wobei der Kollisionsdurchmesser σ , eine charakteristische Eigenschaft von Festkörpern, typischerweise mit einem Wert von $0,5 \text{ nm}$ angegeben wird. Als numerische Lösung für die Integration über die Oberflächen der beiden Halbzylinder wird hier die Summe berechnet. Dabei wurde bei einem Wert $N = 550$ der Fehler der Gleichung auf unter 5% gefunden [42]. $\Delta\theta$ gibt den Winkel zwischen einzelnen Streifen auf dem Halbzylinder für

die Summenbildung an. Die Kante-Fläche-Wechselwirkung wird berechnet mit:

$$E_B^{KF} = \frac{A_H \sigma^6 l r}{180 \pi} \sum_{n=0}^N \frac{\Delta \theta}{[z + r - r \cos(n \Delta \theta)]^8} \quad (2.40)$$

sowie für die Fläche-Fläche-Wechselwirkung:

$$E_B^{FF} = \frac{A_H F_K \sigma^6}{360 \pi z^8} \quad (2.41)$$

Elektrische Doppelschicht-Abstoßung

Die Wechselwirkung zwischen zwei gleich geladenen, elektrischen Schichten bewirkt eine Abstoßung. Diese Wechselwirkung ist nicht auf wässrige Systeme beschränkt, man findet sie in allen Lösungsmitteln, in denen sich elektrische Doppelschichten ausbilden [45].

Die Rückstoßungsenergie der elektrischen Doppelschicht wird für die Kante-Kante-Wechselwirkung berechnet mit der Dicke der Doppelschicht κ^{-1} , der Permittivität ε , der Valenz v_i des Ions i im Elektrolyten, dem Potential an der Kante bzw. Fläche $\psi_{k/f}$, der absoluten Temperatur T , der Boltzmann-Konstante k_B , der Elementarladung e und der Anzahlkonzentration der Elektrolytionen ($n_i = 1000 \cdot N_A \cdot c_i$):

$$E_{EDL}^{KK} = \frac{64 n k_B T l}{\kappa} \sqrt{\frac{\pi r}{\kappa}} \tanh^2 \left(\frac{v_i e \psi_k}{4 k_B T} \right) \exp(-\kappa z) \quad (2.42)$$

sowie für die Kante-Fläche-Wechselwirkung mit

$$E_{EDL}^{KF} = \frac{64 n k_B T l}{\kappa} \sqrt{\frac{2 \pi r}{\kappa}} \tanh \left(\frac{v_i e \psi_k}{4 k_B T} \right) \tanh \left(\frac{v_i e \psi_f}{4 k_B T} \right) \exp(-\kappa z) \quad (2.43)$$

und für die Fläche-Fläche-Wechselwirkung:

$$E_{EDL}^{FF} = \frac{64 n F_K k_B T}{\kappa} \tanh^2 \left(\frac{v_i e \psi_f}{4 k_B T} \right) \exp(-\kappa z) \quad (2.44)$$

Energiebarriere

Im Verlauf der Gesamtwechselwirkungsenergie E_{ges} (siehe Abbildung 2.13) ist vom Kontinuum kommend zuerst ein sekundäres Minimum und anschließend eine Energiebarriere zu beobachten. Ist die Energiebarriere überwunden, wird die van-der-Waals-Anziehung

stärker als die elektrische Doppelschicht-Rückstoßkraft und ein primäres Minimum bildet sich aus. Bei noch kleineren Abständen wirken die Hydratationskräfte und die Born-Abstoßung, was wieder zu einer abstoßenden E_{ges} führt. Die Tiefe des Minimums E_{min} und Höhe der Energiebarriere E_{max} hängt von der Stärke der van-der-Waals-Anziehung und der Rückstoßkraft der elektrischen Doppelschicht ab, da nur diese beiden Kräfte bei großen Abständen ($> 5 \text{ nm}$) von der Oberfläche wirken. Bei niedriger Konzentration der Elektrolytlösung ist der Wert von κ (Gleichung 2.25) klein und die Doppelschicht ($1/\kappa$) hat eine große Reichweite von der Oberfläche in das umgebende Lösemittel. Somit bildet sich eine hohe Energiebarriere aus und die Werte für E_{max} sind hoch; oft ist auch kein sekundäres Minimum zu beobachten. Steigt die Konzentration der Elektrolytlösung an, wird κ größer, die Dicke der Doppelschicht nimmt ab und der Einfluss der konzentrationsunabhängigen van-der-Waals-Anziehung wird stärker. Die Energiebarriere nimmt ab und ein sekundäres Minimum kann sich ausbilden.

Bei der Annäherung zweier Teilchen unterscheidet man zwischen verschiedenen Modi:

Flockung: Die Energie des Zusammenstoßes reicht nicht aus, die Energiebarriere (siehe Abbildung 2.13) zu überwinden. Die beiden Kolloide bleiben im sekundären Minimum. Der Prozess der Flockung ist umkehrbar, da die Kolloide aus dem sekundären Minimum wieder entfernt werden können.

Koagulation: Die kinetische Energie der beiden Kolloide reicht aus, um die Energiebarriere zu überwinden. Sie befinden sich im primären Minimum.

Für zunehmende Konzentrationen der Elektrolytlösung ist ab einer bestimmten Konzentration keine Energiebarriere mehr vorhanden und die Annäherung bzw. Abstoßung der beiden Teilchen kann rein diffusiv erfolgen.

2.3.3 Kritische Koagulationskonzentration (CCC)

Wie im vorangegangenen Kapitel diskutiert, nimmt die Energiebarriere für höhere Elektrolytkonzentrationen ab, bis schließlich bei einer bestimmten Konzentration keine Energiebarriere mehr zu beobachten ist und die Annäherung der Kolloide rein diffusiv kontrolliert

ist (siehe Abbildung 2.15). Diese Elektrolytkonzentration wird als kritische Koagulationskonzentration (critical coagulation concentration, CCC) bezeichnet.

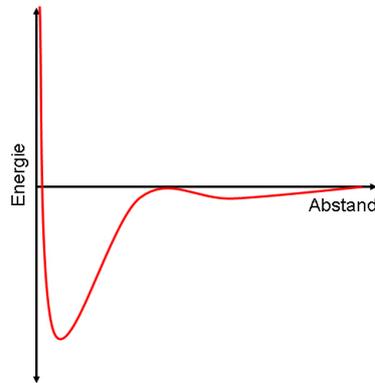


Abbildung 2.15: Die kritische Koagulationskonzentration ist definiert, als die Konzentration bei der die Annäherung zweier Kolloide keine Energiebarriere mehr zu überwinden hat und dadurch rein diffusiv von statten geht.

Bei den aus der Literatur bekannten CCC-Daten fällt auf, dass diese für das gleiche Material mit monovalenten Kationen höher sind als für divalente Kationen. So wurde die CCC für SWy-1-Montmorillonit mit NaClO_4 -Elektrolytlösung bei pH 6 von Hetzel und Doner [47] mit $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt. Im Gegensatz dazu liegt die CCC in $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Elektrolytlösung und pH 6 bei $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Diese Beobachtung wird durch die Schulze-Hardy-Regel wiedergegeben, wonach die CCC invers proportional zur sechsten Potenz ihrer Valenz ist [15, 45]:

$$CCC \sim v_i^{-6} \quad (2.45)$$

Weiterhin fällt auf, dass für Kationen mit gleicher Valenz unterschiedliche CCC-Werte gemessen werden, so wird für KClO_4 -Elektrolytlösung bei pH 6 eine CCC von $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und für $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -Elektrolytlösung von $0,45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ angegeben [47]. Dieses Verhalten folgt der lyotropen Reihe (Gleichung 2.22).

Teilchengrößenabhängigkeit der CCC

Theoretische Berechnungen von Liu et al. [48] zeigen eine Abhängigkeit der CCC von der Kolloidoberfläche und der Teilchendicke. Je größer das Kolloid und somit auch die Oberfläche des einzelnen Teilchens, desto kleiner werden die berechneten CCC-Werte (siehe

Abbildung 2.16). Die Belegung der Tonminerale mit monovalenten oder divalenten Kationen hat einen Einfluss auf deren Teilchendicke δ_P (siehe Abbildung 2.19). Aufgrund „dickerer“ Teilchen in divalenten Lösungen sind hier die theoretisch berechneten CCC-Werte kleiner als in einer monovalenten Elektrolytlösung.

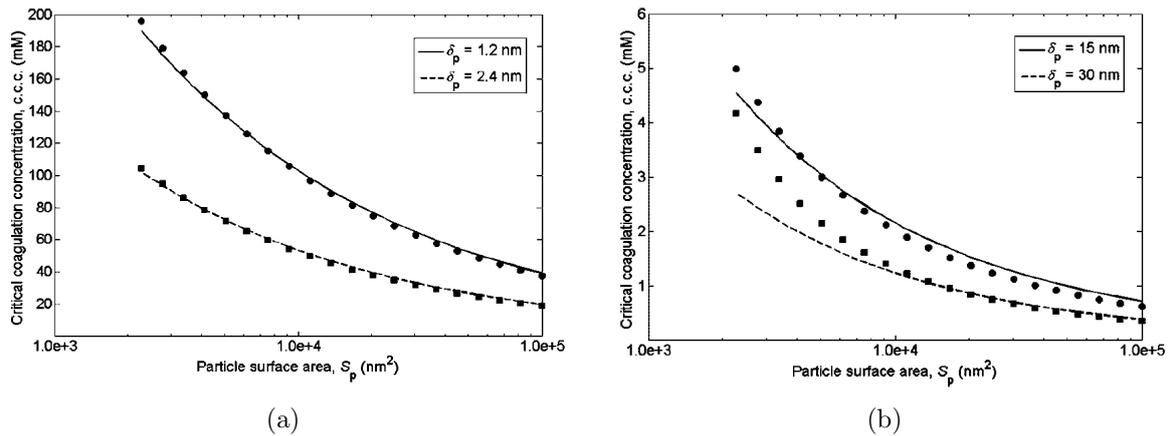


Abbildung 2.16: Kritische Koagulationskonzentration (CCC, critical coagulation concentration) aufgetragen gegen die Partikeloberfläche für monovalente (a) und divalente (b) Elektrolytlösungen als Funktion der Teilchendicke δ_P (Abb. aus [48])

Gemischte CCC mit monovalenten und divalenten Kationen

Für Hintergrundlösungen, in denen monovalente und divalente Kationen vorliegen, kann die Misch-CCC aus den in den Reinstsystemen bestimmten M^+ -CCC und M^{2+} -CCC nach einem empirischen Ansatz von Grolimund et al. [49] berechnet werden:

$$\frac{1}{\text{Mix-CCC}} = \frac{1}{M^+\text{-CCC}} f + \frac{1}{M^{2+}\text{-CCC}} (1 - f) \quad (2.46)$$

wobei f die Molfraktion zwischen M^{2+} und M^+ angibt:

$$f = \left(1 + \frac{[M^{2+}]}{[M^+]} \right)^{-1} \quad (2.47)$$

Grolimund et al. [49] geben für das im Rahmen dieser Arbeit relevante Mischsystem ein Verhältnis für $X = [Ca^{2+}]/[Na^+]$ von $\sim 10^{-2}$ an, unterhalb dessen die CCC durch die Na-CCC beschrieben wird. Die obere Grenze, ab welcher nur die Ca-CCC gilt, wird mit $X \sim 1$ gegeben.

Feststoffkonzentrationsabhängigkeit der CCC

Die Na-CCC und Ca-CCC wurde von Lagaly und Ziesmer [50] an Na-Montmorillonit (M40A) für verschiedene Feststoffkonzentrationen bei pH 6,5 bestimmt. Bei einer niedrigen Feststoffkonzentration (0,025 % w/w) wurden eine Na-CCC von $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und eine Ca-CCC von $0,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt. Wird die Feststoffkonzentration auf 1 % w/w erhöht, steigt die Na-CCC auf $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und die Ca-CCC auf $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ an.

Die Zunahme der CCC mit steigender Feststoffkonzentration wird von Lagaly und Ziesmer [50] damit erklärt, dass bei einer Lösung mit höherer Feststoffkonzentration die Kantenladungsdichte höher ist und dadurch eine parallele Einregelung der Teilchen stattfindet. Eine Bildung der Kartenhausstruktur (Abbildung 2.10) ist durch die parallele Einregelung behindert. Um die Kante-Kante-Wechselwirkung zu überwinden, ist eine höhere Elektrolytkonzentration nötig. Wird der Feststoffgehalt noch weiter erhöht, findet eine Fläche-Fläche-Annäherung statt und zur Agglomeration werden noch höhere Elektrolytkonzentrationen notwendig.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden mit sehr geringen Konzentrationen von $3,7 \cdot 10^{-4}$ % w/w (Febex-Kolloide) und $8,0 \cdot 10^{-4}$ % w/w (SWy-2-Kolloide) durchgeführt, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Agglomeration zweier Teilchen nicht durch die Anwesenheit weiterer Teilchen behindert wird.

2.3.4 Messung der Kolloidstabilität

Zur Bestimmung der Kolloidstabilität wird die Größe der Kolloide zum Zeitpunkt $t = 0$ mit der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS, siehe Kapitel 3.7.1) erfasst. Nach der Zugabe der Elektrolytlösung, die den Koagulationsprozess startet, wird die Änderung des hydrodynamischen Radius über die Zeit gemessen. Die initiale Größenänderung ist dabei proportional zur Koagulationsratenkonstanten k und der anfänglichen Kolloidkonzentration C :

$$\left(\frac{\delta d_h}{\delta t} \right)_{t \rightarrow 0} = \beta k C \quad (2.48)$$

wobei β ein optischer Faktor ist, der sich aus Kolloidradius, Streulichtwinkel und Wel-

lenlänge des PCS-Lasers zusammensetzt [51]. Im Allgemeinen wird die Koagulationsrate durch das Stabilitätsverhältnis (W) bzw. die Kollisionswahrscheinlichkeit α_K ausgedrückt.

$$W = \frac{1}{\alpha_K} = \frac{k_f}{k_m} \quad (2.49)$$

Hierbei wird die gemessene Koagulationsrate k_m auf die im System beobachtete, rein durch Diffusion kontrollierte, Koagulationsrate k_f normiert [52, 53]. Das so ermittelte Stabilitätsverhältnis ist konzentrationsunabhängig. Für die Berechnung wird davon ausgegangen, dass nur ein Zusammenstoß zwischen einzelnen Kolloiden stattfindet. Daher wird die Koagulationsrate nur für den initialen Anstieg der Kolloidgröße berechnet.

Theoretisch kann das Stabilitätsverhältnis durch die Höhe der Energiebarriere (E_{max} , siehe Abbildung 2.13) berechnet werden [54]:

$$W = \exp\left(\frac{E_{max}/k_B T}{2\kappa r}\right) \quad (2.50)$$

Nicht nur die Höhe der Energiebarriere wird zur Berechnung des Stabilitätsverhältnisses verwendet. Bildet sich ein sekundäres Minimum aus (Abbildung 2.13), kann nach Hogg und Yang [55] über dessen Tiefe E_{min} ein Stabilitätsverhältnis W_{sek} berechnet werden:

$$W_{sek} = \frac{1}{1 - \exp(E_{min}/k_B T)} \quad (2.51)$$

Falls für das sekundäre Minimum ein E_{min} -Wert von $\geq 1 \text{ J}(k_B T)^{-1}$ berechnet wird, kann die Gleichung 2.52 nach Bagchi [56] verwendet werden:

$$W_{sek} = \frac{1}{1 - \exp(1 - E_{min}/k_B T)} \quad (2.52)$$

Konzentrationsabhängigkeit der Kolloidstabilität

Bei einer höheren Partikelkonzentration unter gleichen chemischen Bedingungen (pH, Konzentration) ist die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zweier Teilchen größer als bei einer niedrigen Partikelkonzentration. Daher kann bei höherer Suspensionskonzentration eine schnellere Zunahme der Partikelgröße beobachtet werden (siehe Abbildung 2.17).

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde eine geringere Konzentra-

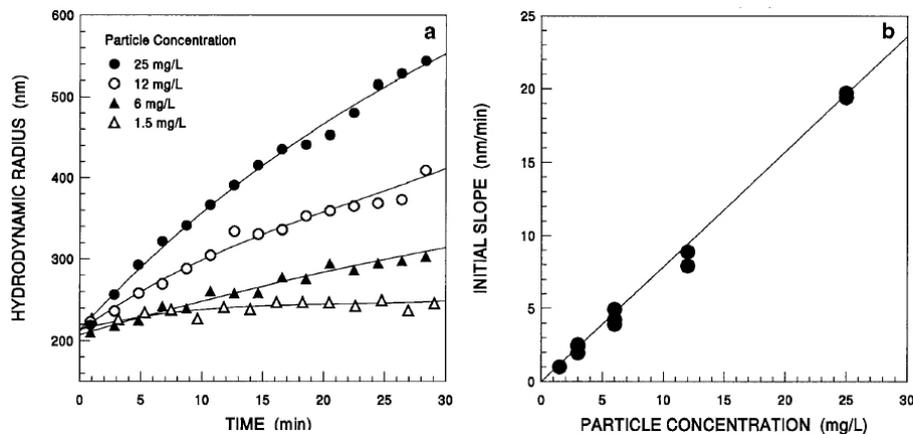


Abbildung 2.17: Einfluss der Teilchenkonzentration auf die Koagulationskinetik von Kaolinit. Mit steigender Konzentration nimmt die beobachtete initiale Steigung zu (Abb. verändert nach [52]).

tion von $3,7 \cdot 10^{-4}$ % w/w ($3,7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Febex-Kolloide) und $8,0 \cdot 10^{-4}$ % w/w ($8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SWy-2-Kolloide) benutzt. Da für die Berechnung der Stabilitätsrate W (Gleichung 2.49) die gemessene Koagulationsrate k_m auf die schnellste beobachtete Koagulationsrate k_f normiert wird, ist der Wert von W konzentrationsunabhängig.

2.4 Kolloidgenerierung

Die Besonderheit von 2:1-Schichtsilicaten (z.B. Smectiten oder Vermiculit) ist, dass sie polare Moleküle (z.B. Wasser oder Ethylenglycol) in ihre Zwischenschicht einlagern können (siehe Kapitel 2.2.1). Der Quellvorgang eines Tonminerals hängt von (I) der Valenz, dem Ionenradius und der Anzahldichte des Zwischenschichtkations sowie (II) vom Ursprung (Oktaederschicht- oder Tetraederschichtsubstitution) der Zwischenschichtladung ab [57]. Den größten Einfluss hat dabei der Ursprung der Schichtladung.

Zu Beginn des Quellvorgangs ist eine stufenweise stattfindende Zunahme des Zwischenschichtabstandes zu beobachten (Abbildung 2.18 a). Beim kristallinen Quellen werden verschiedene Wasserschichten bei der Hydratisierung der Zwischenschichtkationen eingelagert [58]. Der Zwischenschichtabstand nimmt von 9 \AA auf maximal 20 \AA zu, was bis zu drei Wasserschichten entspricht [57]. Sind austauschbare Kationen in der Zwischenschicht des Tonminerals vorhanden, kann dieses weiter hydratisiert werden. Der Zwischenschicht-

abstand bei der osmotischen Quellung, auch kolloidale Quellung genannt, nimmt linear von 40 Å bis maximal ca. 130 Å zu (Abbildung 2.18 b). Der Bereich von 20 – 40 Å wird „verbotene Zone“ genannt, da kein Zwischenschichtabstand in diesem Bereich gemessen wird [58]. Lediglich in Na-getauschten Smectiten, bei denen keine Substitution in der Tetraederschicht stattfindet (z.B. Hectorit), kann eine freie Quellung beobachtet werden und die verbotene Zone bildet sich nicht aus.

Smectite mit monovalenten Kationen in der Zwischenschicht, die eine hohe Hydratationsenergie besitzen, können weiter hydratisiert werden als mit Kationen mit niedriger Hydratationsenergie (vergleiche Kapitel 2.2.2). So bilden Na^+ -Ionen in der Zwischenschicht inner-sphärische Komplexe an Tetraederplätzen, während sie an den Oktaederplätzen ausser-sphärische Komplexe bilden (Abbildung 2.3). Dadurch kann mit Na^+ -Ionen in der Zwischenschicht drei bis maximal vier Wasserschichten bei der kristallinen Quellung eingelagert werden [58]. Ist die Konzentration der Na^+ -Ionen in der Zwischenschicht hoch genug, werden weitere Wassermoleküle in die Zwischenschicht zur Ladungskompensation bei der osmotischen Quellung gezogen. Schließlich kann ein Na- oder Li-getauschter Smectit vollständig delaminiert werden [22].

K^+ -Ionen bilden gegenüber den Na^+ -Ionen an Tetraeder- und Oktaederplätzen nur inner-sphärische Komplexe (Abbildung 2.3), was dazu führt, dass maximal zwei Wasserschichten eingelagert werden können und eine osmotische Quellung nicht stattfinden kann [22, 57, 58]. Zweiwertige Kationen, z.B. Ca^{2+} -Ionen, bilden an den Tetraeder- und Oktaederplätzen nur außer-sphärische Komplexe und fungieren als Ladungsausgleich zwischen den zwei gegenüberliegenden Zwischenschichtflächen. Mit Ca^{2+} -Ionen in der Zwischenschicht wird eine osmotische Quellung ebenfalls verhindert [57, 58].

Wird ein Na-getauschter kompaktierter Bentonit frei in Wasser eingetaucht, wird er um ein Vielfaches seines Ausgangsvolumens aufquellen, während ein Bentonit mit Ca^{2+} -Ionen in der Zwischenschicht nur geringfügiges Quellvermögen aufweist [22]. Im Na-Bentonit bildet sich ein irreguläres Netzwerk der einzelnen Plättchen aus, während bei einer Ca-Belegung die einzelnen Plättchen immer noch größere Stapelpakete bilden (siehe Abbildung 2.19). Nach Lagaly et al. [37] ist ein Gel ein formbeständiges, leicht deformierbares und flüssigkeitsreiches System aus mindestens zwei Komponenten. Daher kann das ir-

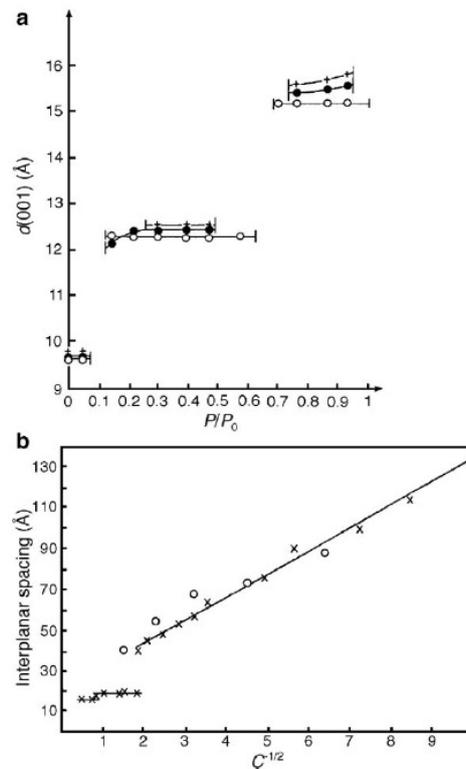


Abbildung 2.18: Stufenweises Quellen von Montmorillonit während des kristallinen Quellvorgangs (a). Eine lineare Zunahme des Zwischenschichtabstandes wird bei der osmotischen Quellung beobachtet (b) (Abb. aus [57]).

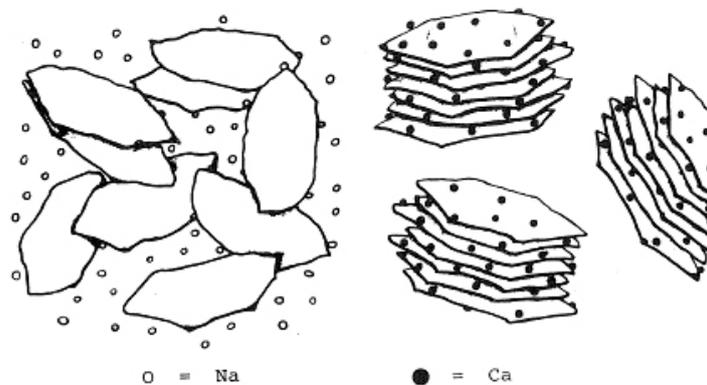


Abbildung 2.19: Bei der Quellung des Bentonits entsteht bei einer Na⁺-Belegung der Zwischenschicht ein irreguläres Netzwerk der Tonmineralplättchen (links). Bei einer Belegung mit Ca²⁺ bleiben die Plättchen in Form größerer Cluster bestehen (rechts) (Abb. verändert nach [6]).

reguläre Netzwerk, das sich beim Quellen eines kompaktierten Bentonits ausbildet, als Gelschicht der Bentonitplättchen und von Wasser bezeichnet werden. Findet das Quellen des Bentonits in einem eingeschränkten Raum, z.B. einer Kluft, statt, so wird er so lange quellen, bis die Reibung an den Außenwänden der Kluft eine weitere Ausdehnung verhindert. Dieser Vorgang kann auch abgeschlossen sein, wenn keine Wassermoleküle mehr in die Zwischenschicht eingelagert werden, da kein Kationenüberschuss mehr vorhanden ist [6, 57, 58].

Ein Gel kann auch aus einer Dispersion (Sol) von Bentonitkolloiden in einer NaCl-Elektrolytlösung gebildet werden (Abbildung 2.20). Bei niedrigen Ionenstärken hat nach der DLVO-Theorie die elektrische Doppelschicht eine große Reichweite (siehe Kapitel 2.3.2). Die Abstoßung zwischen den einzelnen Plättchen ist entsprechend hoch. Dies führt bei niedrigen Feststoffgehalten zu einzelnen, stabilen Kolloiddispersionen. Nimmt bei konstanter Ionenstärke der Feststoffgehalt zu, behindern sich die einzelnen Plättchen zunehmend, können sich nicht mehr frei in der Dispersion bewegen und die rheologischen Eigenschaften der Dispersion ändern sich [59, 60]. Das so entstehende Gel wird als abstoßend bezeichnet, da die elektrische Doppelschicht-Rückstoßung wirksam ist [59, 61].

Bei einer hohen Ionenstärke ist die elektrische Doppelschicht kleiner und die Bentonitkolloide können durch eine Kante-Fläche-Wechselwirkung aggregieren. Es bildet sich ein anziehendes Gel mit einer Kartenhausstruktur (Abbildung 2.12) aus [61]. Ist die Ionenstärke sehr groß und der Feststoffgehalt klein, aggregieren die Kolloide zu einzelnen Flocken, die in der Dispersion sedimentieren können (Abbildung 2.20).

Der bereits beschriebene Quellvorgang eines kompaktierten Bentonits führt zur Bildung eines anziehenden Gels. Der Übergang eines Gels in ein Sol kann an der Oberfläche der Gelschicht als Erosion bzw. Kolloidbildung beobachtet werden.

Erosion/Kolloidbildung:

An der Grenzfläche zwischen Gelschicht und Grundwasser kann es zur Erosion des Bentonits kommen (Abbildung 2.21). Für die physikalische Erosion an der Gelschicht muss die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers genügend Scherkraft (τ_f) aufbringen, um die

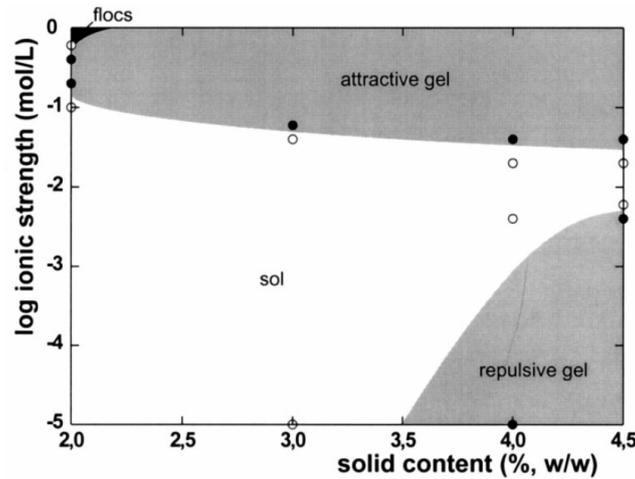


Abbildung 2.20: Sol-Gel-Diagramm für Wyoming M40A in Abhängigkeit von der Ionenstärke (NaCl) und dem Feststoffgehalt (Abb. aus [61]).

Tonmineralplättchen von der Grenzfläche abzulösen. Unter der Annahme runder Partikel kann mit dem Stokes-Durchmesser (d_p), der Viskosität des Grundwassers η und der Fließgeschwindigkeit v folgende Gleichung aufgestellt werden [6]:

$$\tau_f = 6\pi\eta d_p v \quad (2.53)$$

Experimente und Modellrechnungen von Pusch [62] konnten zeigen, dass für die Erosion einer vollständig entwickelten Gelschicht eine kritische Fließgeschwindigkeit von $10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ für $0,5 \text{ } \mu\text{m}$ große Partikel, $10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ für Partikel mit einer Größe von $1 \text{ } \mu\text{m}$, $10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ für eine Größe von $10 \text{ } \mu\text{m}$ und eine kritische Fließgeschwindigkeit von $10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ für Partikel $> 50 \text{ } \mu\text{m}$ erforderlich ist. Eine ähnliche kritische Fließgeschwindigkeit wird von Kurusawa et al. [63] mit 10^{-5} bis $10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ für den Beginn der Erosion an der Bentonit-/Grundwassergrenzschicht angegeben.

Die Ablösung durch die Brownsche Bewegung (chemische Erosion) setzt voraus, dass die Bewegungsenergie hoch genug ist, um die Energiebarriere zu überwinden. Die Höhe der Energiebarriere kann mit der DLVO-Theorie (siehe Kapitel 2.3.2) berechnet werden. Für den Fall, dass die Elektrolytkonzentration unter die CCC fällt, ist keine Energiebarriere mehr vorhanden und die Plättchen können frei in das Kontaktwasser diffundieren. Die Gelschicht erreicht hier den Gel-Sol-Übergang, der in Abbildung 2.20 dargestellt ist. Der Einfluss der Konzentration der Kontaktlösung auf die Kolloidgenerierung wurde von

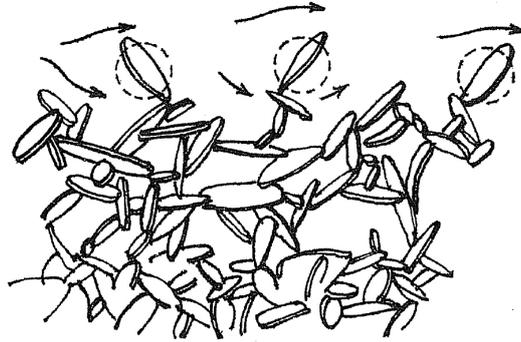


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung der mechanischen Erosion an einer Gelschicht (Abb. aus Pusch [6]).

Alonso et al. [64] und Missana et al. [65] unter rein diffusiven Bedingungen untersucht. So konnte die größte Kolloidgenerierung in entmineralisiertem Wasser gefunden werden. Mit Grimsel-Grundwasser (GGW) als Kontaktlösung konnte ebenfalls eine Erhöhung der Kolloid-Konzentration gemessen werden, während die geringste Kolloid-Konzentration in einer $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl-Lösung festgestellt wurde. Je nach Elektrolytlösung stellte sich nach ca. 40 Tagen ein Plateauwert der Kolloid-Konzentration ein.

2.5 Radionuklidspeziation

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen zur Kolloidgeneration wird die Mischzone zwischen GGW und synthetisch hergestelltem Febex-Porenwasser (FPW) untersucht. Die chemische Zusammensetzung beider Wässer ist in Tabelle 2.2 gegeben. Das synthetische FPW ist vom Na-Cl-Typ, während das GGW ein Na-Cl-HCO₃-Typ ist [66].

Die Radionuklidspeziation für das FPW und das GGW wurde mit geochemischen Modellen berechnet [66]. Das Löslichkeitslimit im synthetischen FPW beträgt demnach für Am(III) mit $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Festphase: NaAm(CO₃)₂) und U(IV) mit $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Festphase: Schoepit) sowie für Th(IV) $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Festphase: Th(OH)₄). Die Lösungsspeziation wird dominiert von AmCO₃⁺, Am³⁺, Th(OH)₃CO₃⁻, Th(OH)₄.aq und UO₂(CO₃)₃⁴⁻ sowie UO₂(CO₃)₂²⁻. Für das GGW (E_h = -70 mV) ergeben sich Löslichkeitsgrenzen von $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Am), $4,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Th) und $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (U) mit den

Tabelle 2.2: Zusammensetzung des Grimsel-Grundwassers sowie des synthetisch hergestellten Febex Porenwassers.

Typ	Grimsel-Grundwasser (GGW)	synth. Febex-Porenwasser (FPW)
pH	9,6	7,0
E _h	-170 mV	238 mV
Ionenstärke	0,964 mmol · L ⁻¹	167 mmol · L ⁻¹
DOC	1,2 mg · L ⁻¹	
	mmol · L ⁻¹	mmol · L ⁻¹
Na	0,56	91,3
K	0,006	n.d.
Mg	0,00058	16,25
Ca	0,14	12,75
SO ₄ ²⁻	0,052	13,13
F ⁻	0,31	n.d.
Cl ⁻	0,15	112,67
HCO ₃ ⁻	0,283	2,18
Si	0,15	0,1
Al	0,0047	0,001
Kolloid-Konzentration	0,5 - 5 μg · L ⁻¹	

n.d.: nicht detektiert

dominierenden Lösungsspezies $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$, $\text{Am}(\text{OH})_2^+$, $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$, $\text{Th}(\text{OH})_4.\text{aq}$ und $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ sowie $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ [66]. Wenn die Ca-Uranyl-Carbonat-spezies ($\log \beta_0(\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3) = 30,55$) von Bernhard et al. [67] sowie Fox et al. [68] ($\log \beta_0(\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}) = 25,40$) berücksichtigt werden, ändert sich die Uranylspeziation im GGW drastisch (60 % $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ und ungefähr 4 % $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$). Ein ternärer Ca-Uranyl-Carbonatkomplex ist im FPW vernachlässigbar. Eu(III), Tb(III) und Cm(III) wurden in dieser Arbeit als chemische Homologe zu Am(III) eingesetzt. Als Homologe für das vierwertige Pu wurden Th(IV) und Hf(IV) verwendet. Alle Metallionen entstammen ICP-MS-Standardlösungen mit einer Konzentration von $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. In der Eu-ICP-MS-Standardlösung ist die Eu-Konzentration $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Vor der Verwendung wurde eine Stammlösung für jedes Metallion mit einer Konzentration von $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ durch Verdünnung mit Milli-Q-Wasser hergestellt.

2.6 Stofftransport

Beim Stofftransport muss unterschieden werden zwischen dem Transport in mit Wasser gesättigten Grundwasserleitern und der oberflächennahen, ungesättigten Zone, in der die Porenräume teilweise mit Wasser und Luft gefüllt sind. Für diese Arbeit wird der Transport in einem mit Wasser gesättigten, geklüfteten System untersucht. Bei der Betrachtung von Stofftransport in gesättigten Medien wird zwischen unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten unterschieden:

Bahngeschwindigkeit (v_b): Reale, ständig wechselte Geschwindigkeit eines Moleküls oder Kolloids auf seiner Bahn durch das poröse oder geklüftete Medium.

Abstandsgeschwindigkeit (v_a): Fiktive Geschwindigkeit, mit der das Wasser eine Strecke x in der Zeit t zurücklegt, wobei man wiederum verschiedene Abstandsgeschwindigkeiten definieren kann. Die **maximale** Abstandsgeschwindigkeit ($v_{a, \max}$) wird mit dem Zeitpunkt t_{\max} , dem Ersteinsatz des Tracersignals, berechnet. Mit dem Zeitpunkt des Maximums des Tracerdurchgangs t_{dom} wird die **dominierende** ($v_{a, \text{dom}}$) Abstandsgeschwindigkeit berechnet und zum Zeitpunkt von 50 % Tracerdurchgang t_{mittl} ist die **mittlere** ($v_{a, \text{mittl}}$) Abstandsgeschwindigkeit erreicht. Im Allgemeinen wird die Abstandsgeschwindigkeit angegeben mit

$$v_a = 1/2 \cdot (v_{a, \text{dom}} + v_{a, \text{mittl}}) \quad (2.54)$$

2.6.1 Theorie zum Stofftransport

Der eindimensionale Transport kann mit der Advektions-Dispensionsgleichung für gesättigte Medien beschrieben werden [17] :

$$c_r(x, t) = c_i + \frac{(c_0 - c_i)}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{\sqrt{4D_L t}} \right) + \exp \left(\frac{vx}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{\sqrt{4D_L t}} \right) \right] \quad (2.55)$$

wobei v die Fließgeschwindigkeit, c_i die Konzentration der Spezies i , x der Abstand in Fließrichtung, t die Zeit und D_L der Dispersionskoeffizient ist.

Advektion

Unter Advektion versteht man den Transport eines im Wasser gelösten oder kolloidal vorliegenden Stoffes mit der mittleren Abstandsgeschwindigkeit im Wasserleiter. Der advective Transport ist direkt proportional zur Fließgeschwindigkeit und ist reversibel, d.h. bei umgekehrter Fließrichtung wird der transportierte Stoff wieder an seine Ausgangsposition zurück verlagert.

Diffusion

Bei einer Konzentrationsdifferenz in einer stehenden Lösung wird diese durch die Brownsche Bewegung der Moleküle ausgeglichen. Dieser Vorgang wird als molekulare Diffusion bezeichnet. Der Prozess findet so lange statt, bis eine vollständige Durchmischung der Lösung erfolgt ist. Sie ist somit irreversibel. Da die Molekülbewegung temperaturabhängig zunimmt, findet dieser Prozess bei höheren Temperaturen schneller statt.

Der Diffusionskoeffizient D_c kann durch die Stokes-Einstein-Gleichung unter Verwendung der Boltzmann-Konstanten k_B , der absoluten Temperatur T , der dynamischen Viskosität η und des hydrodynamischen Durchmessers d_h bestimmt werden:

$$D_c = \frac{k_B T}{6\pi\eta d_h} \quad (2.56)$$

Der Weg x , den ein Partikel oder ein Molekül durch die Brownsche Molekularbewegung in der Zeit t zurücklegt, kann wie folgt berechnet werden [69]:

$$x = \sqrt{2 \cdot D_c \cdot t} \quad (2.57)$$

Dispersion

Beim Fließen durch ein poröses Medium muss sich das Wasser an den Matrixpartikeln vorbei bewegen. Die dadurch entstehende Aufweitung der Konzentrationsfront wird Dispersion genannt. Die Fließgeschwindigkeit nahe an den Matrixpartikeln ist geringer als in der Mitte der Pore. Dadurch bewegen sich zwei benachbarte Wassermoleküle unterschiedlich schnell durch das poröse Medium. Die longitudinale Dispersion entsteht durch die

unterschiedlich langen Fließpfade entlang der Matrixpartikel. Bei der transversalen Dispersion kommt es durch Diffusion zum Übertritt auf andere Fließpfade (Abbildung 2.22 a). Als Beispiel für die Dispersion ist in Abbildung 2.22 (b) die Aufweitung einer Gaußschen Dichtefunktion entlang eines Fließweges dargestellt.

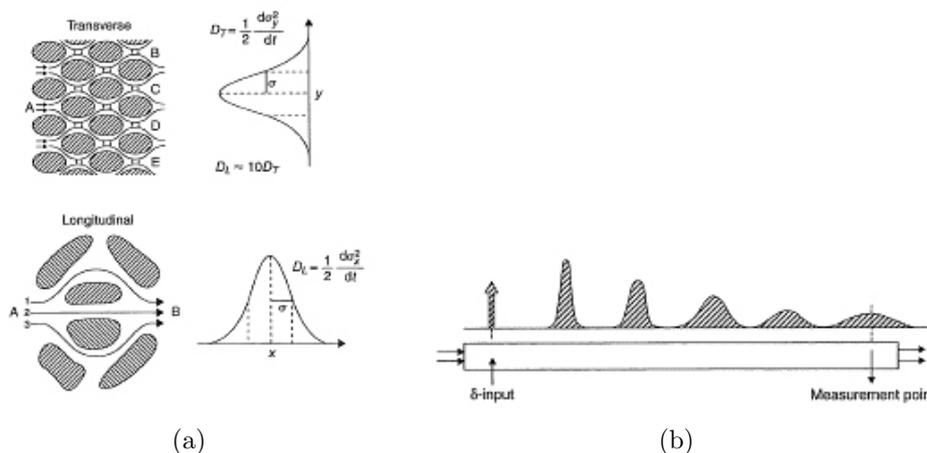


Abbildung 2.22: Bildliche Darstellung der longitudinalen sowie transversalen Diffusion in einem porösen Medium durch unterschiedliche Fließpfade (a). Aufweitung einer Gaußschen Dichtefunktion entlang eines Fließweges (b) (Abb. verändert nach [17]).

Sorptionsprozesse

Während des Transports von Stoffen in einem porösen Medium kommt es auch zur Wechselwirkung von gelösten Substanzen mit den Oberflächen der Matrixpartikel. Die Anlagerung an die Oberfläche wird als Adsorption bezeichnet. Sie ist in der Regel reversibel, so dass sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einstellen kann. Durch die Sorptionsprozesse kommt es zu einer Verzögerung durch Anlagerung (Retardierung) der zu transportierenden Stoffe gegenüber nicht sorbierenden Substanzen.

Auf die Sorption von Ionen an eine Tonmineraloberfläche wurde in Kapitel 2.2.2 bereits eingegangen. Außerdem können durch kovalente Kräfte chemische Bindungen mit der Oberfläche eingegangen werden. Diese werden durch elektrostatische Kräfte noch verstärkt [24].

Zur Quantifizierung von Sorptionsprozessen können Batch-Experimente durchgeführt werden. In eine Lösung bekannter Konzentration wird der Feststoff mit der zu untersuchenden Oberfläche hinzugegeben. Zwischen adsorbiertem (q [$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$]) und in Lösung

befindlichem Stoff (c [$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]) kann sich ein Gleichgewicht einstellen. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes kann der Verteilungskoeffizient bei einem bestimmten Kontaktvolumen V und der Masse m bestimmt werden [17]:

$$K_d = \frac{[q]}{[c]} \cdot \frac{V}{m} \quad (2.58)$$

wobei ein K_d -Wert [-] auch bereits vor dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes errechnet werden kann. Hierfür gilt die Grundvoraussetzung, dass die Retardierung reversibel ist. Der K_d -Wert reagiert sehr sensitiv auf Änderungen im pH-Wert oder der Ionenstärke. Er ist streng genommen nur für die Bedingungen gültig, unter denen er gemessen wurde. Ein K_d -Wert von 0 bezeichnet null Vorliegen einer Adsorption, bei einem K_d -Wert von 1 ist 50 % des Stoffes an der Oberfläche sorbiert.

In Labor- und Feldstudien wurden ebenfalls Verteilungskoeffizienten für die Wechselwirkung der Radionuklide mit Bentonitkolloiden und Kluffüllmaterialien bestimmt. Sie werden in diesen Mehrphasensystemen als R_d -Werte bezeichnet und wie folgt berechnet [70]:

$$R_d = \frac{c_{sorb}}{c_{koll} + c_{diss}} \quad (2.59)$$

wobei c_{sorb} die Konzentration der sorbierten Radionuklide und c_{koll} und c_{diss} die Konzentration auf den Kolloiden bzw. in Lösung sind.

Eine weitere Möglichkeit zur Quantifizierung von Sorptionsvorgängen sind Säulenversuche. Hier wird der zu untersuchende Stoff in eine Säule gepackt und das entsprechende Wasser hindurchgeleitet. Der Vorteil ist, dass die Messungen zeitlich schnell verlaufen und das hindurchgeleitete Wasser passend auch auf die zu untersuchenden chemischen Eigenschaften eingestellt werden kann [15]. Der Durchbruch wird hier um den Retardierungsfaktor R_f verzögert [15, 17]:

$$R_f = 1 + \frac{\rho}{\Phi} K_d = \frac{t_{dom} \text{ Kolloide}}{t_{dom} \text{ konservativer Tracer}} \quad (2.60)$$

Hier sind ρ die Dichte ($2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für Bentonitkolloide) und Φ die Porosität (z. B. 25 % im Spaltenfüllmaterial, 0,5 % in der Gesteinsmatrix oder 0,05 % im Mylonit der

Migrationsscherzone im Grimsel-Felslabor (GTS) [71]).

Filtration

Werden Partikel in einem porösen Medium transportiert, muss immer auch deren Filtration berücksichtigt werden. Die Anlagerung eines Partikels an einen einzelnen stationären Kollektor (single particle collector) kann nach Yao et al. [72] mit drei Prozessen beschrieben werden (Abbildung 2.23): Ein Partikel auf einem Fließpfad kann allein durch die Varianz der Teilchengröße am Kollektor angelagert werden. Dieser Prozess wird Interseption genannt (A). Durch den Einfluss der Gravitation kann ein Partikel auf dem Kollektor sedimentieren (B). Durch Brownsche Molekularbewegung können Partikel ihren Fließpfad verlassen und zum Kollektor diffundieren und dort anlagern (C).

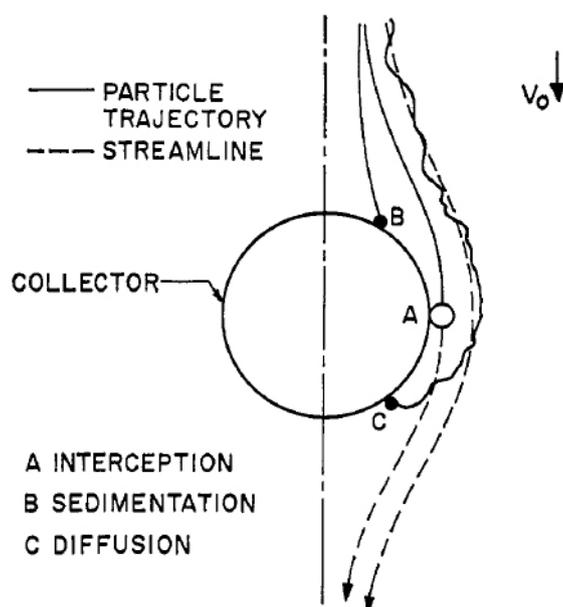


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung der Anlagerung von Partikeln an einem Einzelkollektor (Abb. nach [72]).

Nach dem Modell von Yao et al. [72] wird der Gesamtkollektorabscheidungsgrad η_{sum} aus der Summe der Einzelkollektorabscheidungsgrade der Interseption η_I , der Sedimentation η_S und der Diffusion η_D erhalten, wobei

$$\eta_I = \frac{3}{2} \left(\frac{d_p}{d_k} \right)^2 \quad (2.61)$$

$$\eta_S = \frac{(\rho_p - \rho)d_p^2 g}{18\eta v_p} \quad (2.62)$$

$$\eta_D = 0,9 \left(\frac{k_B T}{\mu d_p d_k v_p} \right)^{2/3} \quad (2.63)$$

definiert sind mit $d_{p,k}$ als Durchmesser des Partikels oder des Kollektors, ρ_P als Dichte des Partikels, ρ als Dichte der Lösung; g ist die Gravitationskonstante, v_p die Fließgeschwindigkeit, η die dynamische Viskosität, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur.

Der Filterkoeffizient λ_f kann zusammen mit der Haftwahrscheinlichkeit α_k und der Porosität Φ berechnet werden mit:

$$\lambda_f = \frac{3}{2} \frac{1 - \Phi}{d_c} \eta_{sum} \alpha_k \quad (2.64)$$

Als Haftwahrscheinlichkeit wird für das Grimsel-Grundwasser von Degueudre et al. [73] ein Wert von $\alpha_k = 2 \cdot 10^{-4}$ angegeben. Die Filtrationsrate K_2 kann schließlich erhalten werden gemäß [74]:

$$K_2 = \frac{\alpha_k \lambda_f v_p}{\Phi} \quad (2.65)$$

In Abbildung 2.24 sind die Beiträge der drei Anlagerungsprozesse Interseption, Sedimentation und Diffusion für den Einzelkollektorabscheidungsgrad abgebildet. Für den Größenbereich der in dieser Arbeit verwendeten Bentonitkolloide von 140 – 185 nm ist die Diffusion der dominierende Prozess der Anlagerung.

2.6.2 Kolloidtransport

Auffällig für den unter *in-situ*- und Laborbedingungen beobachteten Kolloidtransport ist, dass die Kolloide vor dem konservativen Tracer ihr Peak-Maximum erreichen können [11, 12, 75]. Diese Beobachtung kann mittels Ausschlusschromatographie, einer Kombination aus Ladungsausschluss, Taylor-Dispersion und hydrodynamischer Chromatographie, erklärt werden. Die negative Ladung der Kolloide und die ebenfalls negative Ladung der

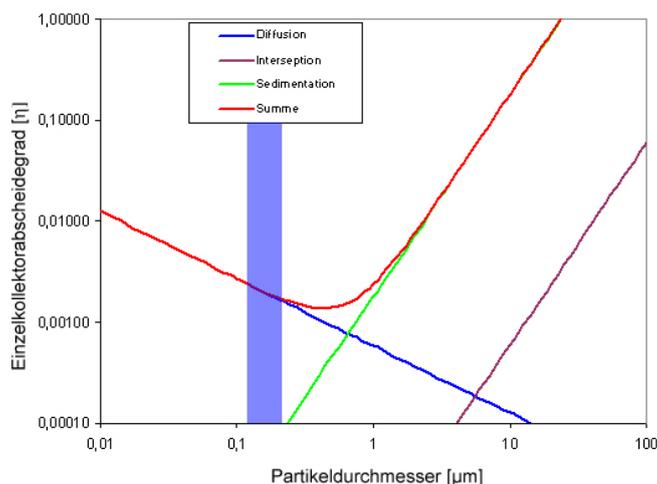


Abbildung 2.24: Einzelkollektorabscheidungsgrad berechnet für die Interseption, die Sedimentation und die Diffusion nach der Filtertheorie von Yao et al. [72] aufgetragen gegen den Partikeldurchmesser. Der blaue Bereich zeigt die Partikelgröße der in dieser Arbeit verwendeten Bentonitkolloide. Es ist zu erkennen, dass in diesem Bereich die Diffusion den Einzelkollektorabscheidungsgrad bestimmt.

Minerale an der Kluftwand verhindert eine Annäherung durch einen Ladungsausschluss. Dadurch erreichen die Kolloide die Fließbahnen mit niedriger Fließgeschwindigkeit an der Kluftwand nicht (siehe Abbildung 2.25 a). Sie werden schneller durch die Kluft transportiert als der konservative Tracer, der sich auch in den langsamen Fließpfaden bewegt [76]. Je größer die Partikel sind, desto kleiner ist ihre durch die Brownsche Molekularbewegung hervorgerufene Diffusion (siehe Gleichung 2.57 und Abbildung 2.25 b). Dadurch ist für größere Partikel die Abweichung vom Fließpfad geringer als bei kleineren Partikeln (Taylor-Dispersion, [77]). Bei der hydrodynamischen Chromatographie verhindert die Partikelgröße eine Berührung mit der Kluftwand, was größere Partikel auf schnellere Fließpfade beschränkt [78].

Der Ausschlusschromatographieeffekt von Febex-Kolloiden wurde in einem Säulenversuch mit Hilfe der LIBD-S-Kurven-Analyse (vergleiche Kapitel 3.7.3) nachgewiesen [80]. Hierbei konnte gezeigt werden, dass im Vergleich zum konservativen Tracer (HTO) Kolloide der Größenfraktion 100 – 200 nm schneller durch die Säule transportiert werden als Kolloide der Größenfraktion 50 – 70 nm.

Nach theoretischen Überlegungen von Malkovsky und Pek [81] ist der Ausschlusschromatographieeffekt nur bei einer vertikalen Fließrichtung von Bedeutung. Da die Dichte

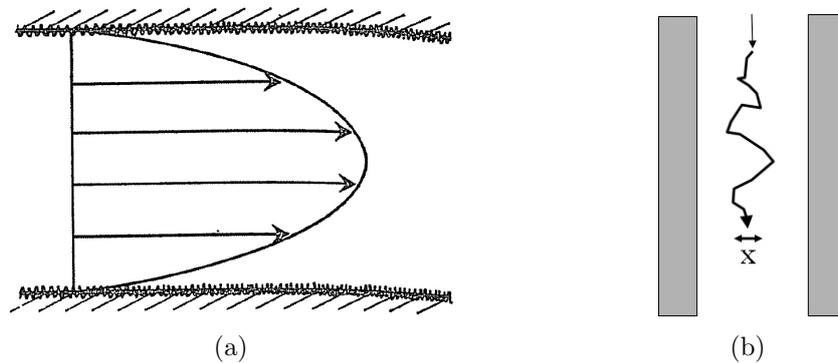


Abbildung 2.25: Fließprofil für den Fluss einer Lösung in einer Kluft mit parallelen Wänden. Durch die Reibung an den Wänden ist die Fließgeschwindigkeit kleiner als in der Mitte des Kanals (a). Auslenkung in x-Richtung eines Partikels durch die Brownsche Bewegung beim Fluss durch eine Kluft (b) (a verändert nach [79]).

der natürlichen Kolloide grundsätzlich über der des Wassers liegt, hat die Gravitation bei einer vertikalen Fließrichtung einen Einfluss auf den Stofftransport. Kleine Rotationsbewegungen der Kolloide können diese durch den sogenannten Magnuseffekt zum schnellsten Fließpfad hin bewegen, was durchschnittlich zu einer schnelleren Fließbewegung der Kolloide als eines konservativen Tracers führt.

Feld- und Laborstudien

Bei Untersuchungen zum Transport von Radionukliden in natürlichen Systemen konnten Buddemeier und Hunt [82] sowie Kersting et al. [10] für die Nevada Test Site (USA) einen kolloidgetragenen Stofftransport von Co, Ce und Eu [82] sowie Eu, Pu, Co und Cs [10], die zu $> 95\%$ kolloidassoziiert vorlagen, beobachten. Vilks und Kollegen untersuchten den Kolloidtransport [83] und den Einfluss von Kolloiden auf die Migration von Radionukliden [84] in Laborexperimenten in einer natürlichen Kluft. Dabei konnte gezeigt werden, dass Bentonitkolloide unter den gegebenen geochemischen Bedingungen ($I = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und pH 8,3, [84]) nur zu geringen Anteilen mobil sind und stark von Filterprozessen beeinflusst werden. Dagegen wurde in Untersuchungen im Untertagelabor der Atomic Energy of Canada Ltd. (Kanada) eine hohe Mobilität von Silicakolloiden in einer granitischen Kluft auf einer Länge von 17 m gefunden [85]. Mobile und stabile Kolloide wurden von Degueudre et al. [73] unter den *in-situ*-Bedingungen des GTS (siehe Tabelle 2.2) gefunden.

GTS - Phase VI; Colloid Formation and Migration (CFM) Project

Geological map of test shear zone at AU-96

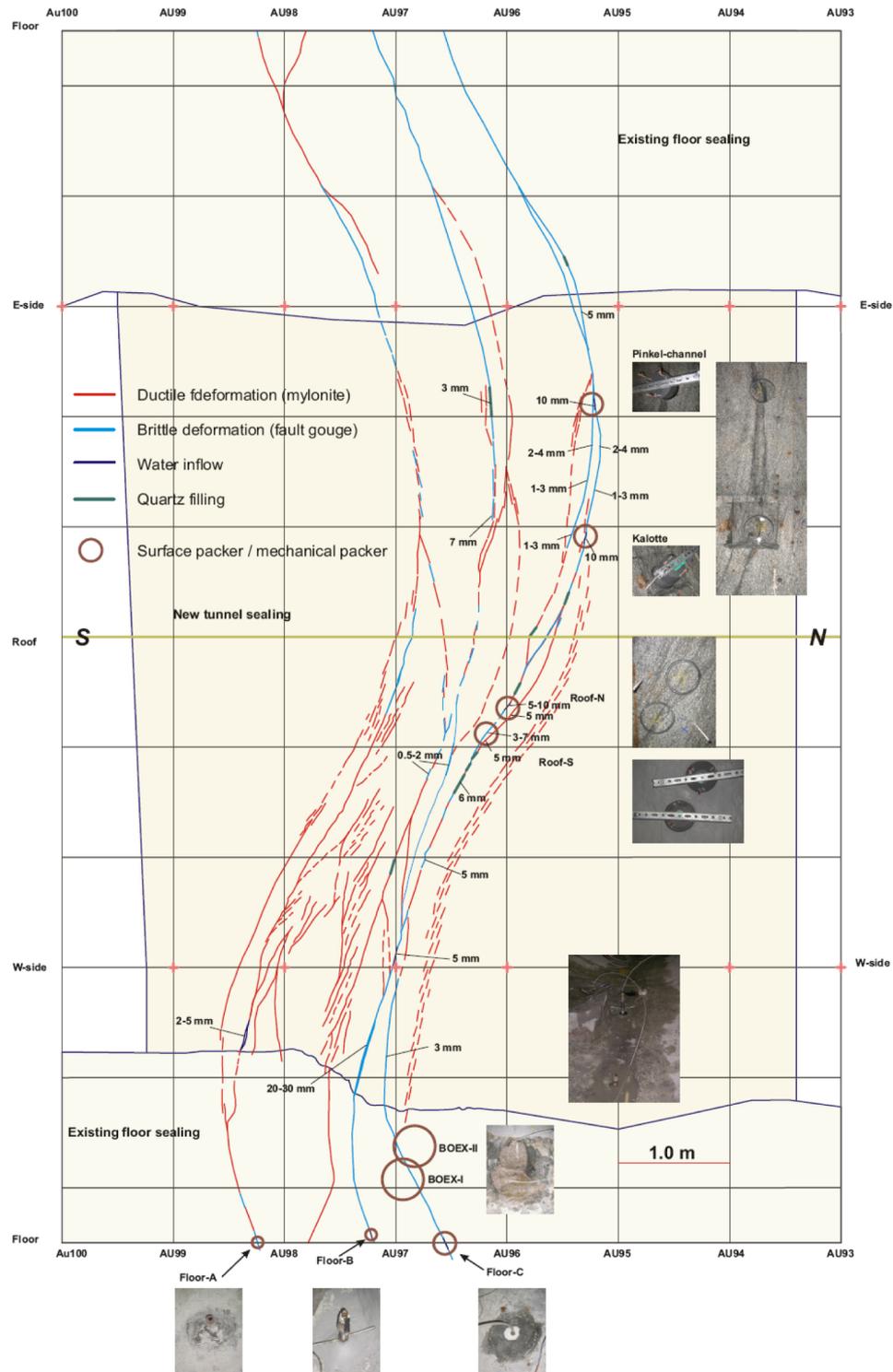


Abbildung 2.27: Detaillierte geologische Karte der MI-Scherzone im AU-Tunnel des Grimsel-Felslabors zwischen Tunnelmeter 93 und 100. In Rot sind die Zonen duktiler und in Blau spröder Deformation eingezeichnet (Abb. verändert nach [71]).

Wird der Wiedererhalt der Kolloide und des mit den Kolloiden assoziierten Th(IV)/Pu(IV) der einzelnen Versuche gegen die Verweilzeit aufgetragen (Abbildung 2.28, rote Punkte) fällt auf, dass dieser mit zunehmender Verweilzeit abnimmt. Deutlich ist, dass der Transport von dreiwertigen und vierwertigen Actiniden (An(IV)) von der Anwesenheit von Bentonitkolloiden beeinflusst wird, da in den Versuchen das Peak-Maximum der Bentonitkolloide vor dem des konservativen Tracers liegt [11]. Auch Experimente mit der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung zeigen, dass Eu(III) und Th(IV) zusammen mit Tonkolloiden eluiert werden [12]. Für U(VI) ist nur ein vernachlässigbarer Teil an die Kolloide gebunden [12]. In *in-situ*-Experimenten wurden auch Migrationsversuche von Radionukliden (RN) ohne die Anwesenheit von Bentonitkolloiden (binäres System) durchgeführt [11, 14]. Das Peak-Maximum des konservativen Tracers (I^-) wird nach dem der RN beobachtet und die Wiedererhalte nehmen mit zunehmender Aufenthaltszeit ab (Abbildung 2.28, offene Punkte). Diese Beobachtungen können mit der Bildung von RN-Eigenkolloiden und einem damit verbundenen Transport über kolloidale Spezies erklärt werden. An(III)- und An(IV)- K_d -Werte aus Batch-Experimenten mit Grundwasser und Kluffüllmaterial in Anwesenheit von Bentonitkolloiden (ternäres System) sind im Vergleich zu Systemen ohne Bentonitkolloide um eine Größenordnung kleiner, wobei die in den Batch-Experimenten beobachtete Zeitabhängigkeit der Sorption im binären und ternären System mit Kluffüllmaterial in An- oder Abwesenheit von Bentonitkolloiden vergleichbar ist [11]. Die Beobachtungen von Geckeis et al. [11] können wie folgt erklärt werden:

1. Der R_d -Wert für die Radionuklidsorption an Kluffüllmaterial in Anwesenheit von Bentonitkolloiden nimmt gegenüber dem binären System ab, da die RN hauptsächlich auf den Bentonitkolloiden sorbieren.
2. In den Batch-Experimenten kann eine Tonkolloidsorption an Kluffüllmineraloberflächen innerhalb der analytischen Unsicherheit nicht beobachtet werden.
3. Mit der Zeit nimmt der R_d -Wert für die Radionuklidsorption an Kluffüllmaterial in den Batch-Experimenten zu. Offensichtlich ist die Sorption der RN auf den Bentonitkolloiden reversibel und somit wird mit der Zeit eine kleinere Radionuklidkonzentration in Lösung gemessen.

CFM-Projekt

Ziel des CFM-Projektes ist es, die Kolloidfreisetzung von der aus Bentonit bestehenden geotechnischen Barriere und den Einfluss der gebildeten Kolloide auf den RN-Transport in einem geklüfteten System unter advektivem Grundwasserfluss zu untersuchen. Dazu soll ein mit Radionukliden gespikter Bentonitblock in das natürliche Grundwasserfließfeld der MI-Scherzone eingebracht werden. Um die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers in dem Tunnel der GTS zu verlangsamen, wurde ein Oberflächenpacker (siehe Abbildung 2.29 a, b) eingebaut, der die gesamte Tunnelwand an der Austrittsstelle der MI-Scherzone bedeckt. Die Oberfläche des Tunnels wurde vor dem Einbau des Packers mit einem Harz verschlossen. In dieser Arbeit wurde

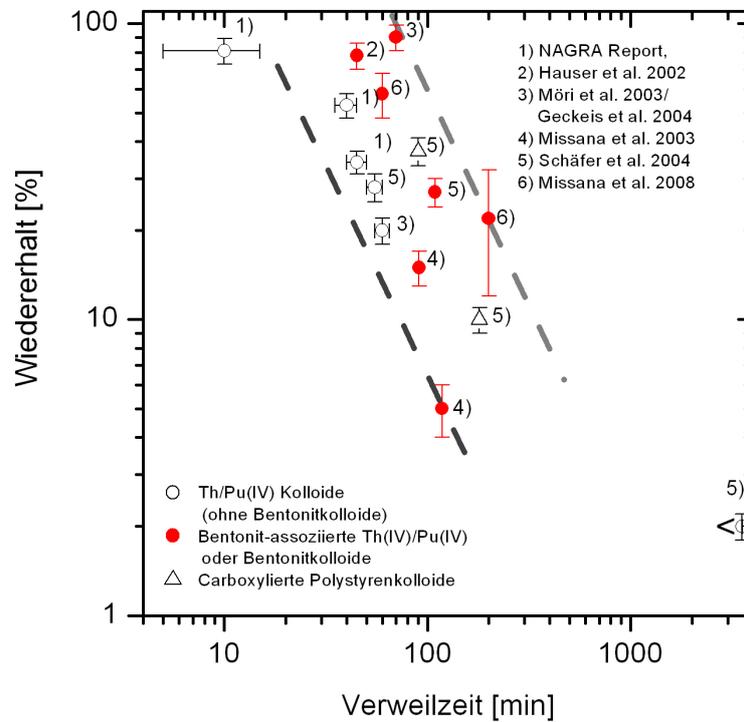


Abbildung 2.28: Wiedererhalt als Funktion der Verweilzeit für ausgewählte Versuche *in-situ* im Grimsel-Felslabor, Schweiz, und in Laboruntersuchungen an natürlichem Bohrkern mit intakter Kluft der MI-Scherzone. Zitierte Literaturstellen sind: NAGRA [86], Hauser et al. 2002 [87], Möri et al. 2003 [14], Missana et al. 2003 [7], Geckeis et al. 2004 [11], Schäfer et al. 2004 [12] sowie Missana et al. 2008 [88].

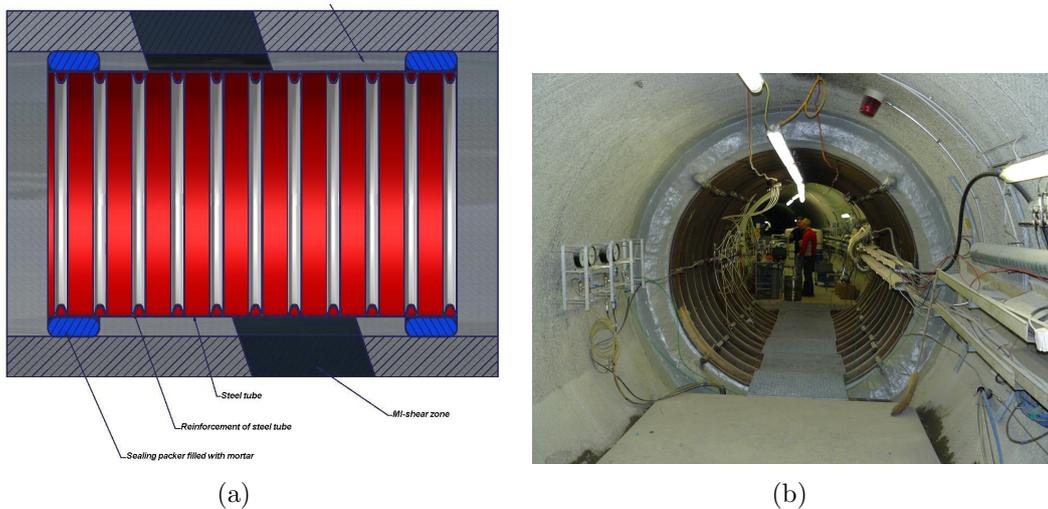


Abbildung 2.29: Schemazeichnung des Oberflächenpackers (a). Bild des eingebauten Oberflächenpackers im AU Tunnel der GTS (b) (Quelle von (a): NAGRA).

Kapitel 3

Material und Methoden

3.1 Mineralphasen

3.1.1 Verwendete Bentonite

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Arten von Bentonit verwendet. Der Febex-Bentonit (full-scale engineered barrier experiment) aus der Lagerstätte Coba de Gata, Almería (Spanien) entstand durch Verwitterung von vulkanischen Tuffen und porphyrischen Gemengeteilen in Kontakt mit hydrothermalen Wässern ($\sim 200^\circ\text{C}$). Seine Strukturformel wird angegeben mit [89]:



Das X in der Summenformel steht für die austauschbaren Kationen (siehe Kapitel 2.2.2). Die Kationenaustauschkapazität (KAK) sowie die Kationenbelegung wurden mit einem Austausch gegen eine $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Kupfer(II)-Triethylentetramin-Lösung nach Meier und Kahr [90] bestimmt. Die Kupfer(II)-Triethylentetramin-Konzentration in Lösung wurde mittels Photometrie und die Kationenkonzentration in Lösung mittels ICP-OES ermittelt [91]. Die gemessene Kationenbelegung des unbehandelten (auf $< 63 \mu\text{m}$ gesiebt und gemörsert sowie gemahlen), Na^+ -getauschten und Ca^{2+} -getauschten Febex-Bentonits ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Kationenbelegung des Febex-Bentonits besteht in seinem unbehandelten Zustand

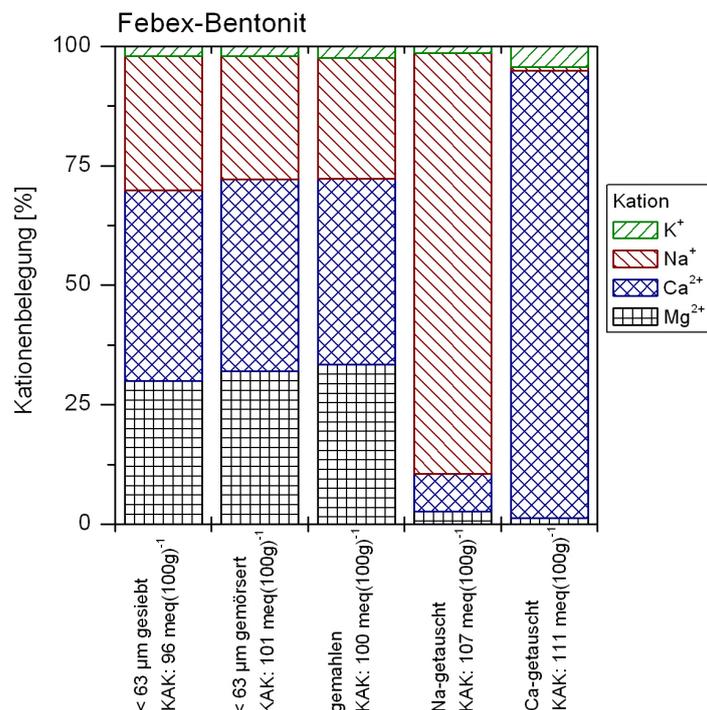


Abbildung 3.1: Kationenbelegung von Febex-Bentonit gemessen durch den Austausch gegen Kupfer(II)-Triethylentetramin nach der Methode von Meier und Kahr [90]. Die gemessenen Konzentrationen der Kontaktlösungen, die der Berechnung zugrunde liegen, sind in Tabelle 6.12 im Anhang zu finden.

mit dem größten Anteil von 55 – 59 % aus Na⁺, 21 – 22 % aus Ca²⁺, 16 – 18 % aus Mg²⁺ und nur zu ~ 5 % aus K⁺. Der Na⁺-getauschte Febex-Bentonit enthält neben dem getauschten Kation immer noch Anteile von Mg²⁺, Ca²⁺ und K⁺ von zusammen 4,4 %. Im Gegensatz dazu ist im Ca²⁺-getauschten Febex-Bentonit neben den Ca²⁺-Ionen noch ein hoher Anteil (14,9 %) von K⁺-Ionen zu finden, während Na⁺ und Mg²⁺ nur zu 2,8 % vorliegen (Abbildung 3.1 und Tabelle 6.12).

Als weiterer Bentonit wurde der Clay Minerals Society Source Clay SWy-2 aus Wyoming (USA) verwendet. Die Lagerstätte entstand durch die Sedimentation von vulkanischen Aschen auf dem Meeresboden einer Lagune [92]. Die Strukturformel wird angegeben mit [59]:



Bentonitkolloide

Für die Herstellung der Bentonitkolloide wurde die Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ der beiden verwendeten Bentonite (Febex und SWy-2) durch Sieben abgetrennt und durch mehrmaliges Waschen in einer $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl-Lösung in die mono-ionische, Na^+ -gesättigte Form überführt. Das überschüssige Salz wurde durch mehrmaliges Zentrifugieren ($4000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 40 min, 3360 g) und Resuspendieren in Milli-Q-Wasser herausgewaschen. Die spezifische Leitfähigkeit lag nach dem letzten Waschzyklus für die Febex-Bentonitkolloide bei $15 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Der Überstand des letzten Waschzyklus wurde als Stammlösung für die Experimente genutzt. Zusätzlich zu den Waschzyklen wurde der SWy-2 gegen Milli-Q-Wasser dialysiert, bis im Überstand kein Cl^- mehr durch den Silbernitrat-Test nachgewiesen werden konnte. Zur Aufbewahrung wurde die Kolloidsuspension gefriergetrocknet, mit Milli-Q-Wasser vor der Verwendung resuspendiert und einmal zentrifugiert ($4000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 40 min, 3360 g). Der so erhaltene Überstand wurde als Stammlösung verwendet.

Die Konzentrationen der Kolloide in den Stammlösungen wurde nach den Summenformeln (Febex, Gleichung 3.1 und SWy-2, Gleichung 3.2) mittels der Al-Konzentration aus ICP-MS-Messungen berechnet. Die Febex-Stammlösung hat eine Konzentration von $640 \pm 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bei einer Größe (PCS) von $185 \pm 80 \text{ nm}$. Nach 900 Tagen Standzeit der Stammlösung wurde eine erneute ICP-MS-Analyse durchgeführt. Dabei wurde eine Konzentration von $290 \pm 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ festgestellt. Die Abnahme der Konzentration kann durch Sedimentation der Kolloide erklärt werden. Die Kolloidgröße ist über den Beobachtungszeitraum konstant geblieben, was eine Agglomeration der Kolloide ausschließt. Die SWy-2-Stammlösung hat eine Konzentration von $250 \pm 13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ mit einer Kolloidgröße von $250 \pm 136 \text{ nm}$. Beide Lösungen haben einen pH-Wert von $5,9 \pm 0,1$.

Charakterisierung

Die Morphologie der generierten Smectitkolloide ist mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht worden. Dazu wurde ein frisch gespaltener Glimmer für 15 Minuten mit einem Tropfen Stammlösung kontaktiert und anschließend mit Milli-Q-Wasser gewaschen. Die typische, plättchenförmige Morphologie ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Nach der Tip-Artefaktkorrektur [93] ändert sich die Breite des Plättchens auf 110 nm mit einem Aspektverhältnis von 1:55. Plaschke et al. [93] fanden für Febex-Kolloide ein Aspektverhältnis

von 1:10 nach einer erfolgten Tip-Artefaktkorrektur. Der Unterschied kann durch andere Zeiten bei der Ultrazentrifugation und damit verbundene Abtrennung der verwendeten Kolloide erklärt werden.

Zur Untersuchung der Mineralphase wurden von der Febex-Bentonitkolloidsuspension Röntgendiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 3.3), welche einen reinen Smectit zeigen. Eine Besonderheit von Smectiten ist, dass sie polare Moleküle, wie z. B. Wasser oder Ethylenglycol in ihre Zwischenschicht einlagern können (Kapitel 2.2.2). Weitere Diffraktogramme wurden unter Zugabe von Ethylenglycol gemacht. Der vergrößerte Zwischenschichtabstand durch die Einlagerung des Ethylenglycol ist durch eine Verringerung des $2^\circ\Theta$ -Winkels zu erkennen.

3.1.2 Alumina

Für die Berechnung der Kantenladung der Febex-Bentonitkolloide wurden ζ -Potentialmessungen von α -Alumina durchgeführt. Als α -Alumina-Stammlösung wurde TM-DAR-(Taimicron-)Pulver in Milli-Q-Wasser suspendiert.

Das α -Alumina (Korund, $\rho = 3,99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) bildet mit O^{2-} -Ionen eine hexagonal-dichteste Packung aus, so dass die Al^{3+} -Ionen auf $2/3$ der vorhandenen Oktaederlücken verteilt sind und jedes Aluminiumatom von sechs Sauerstoffatomen und jedes Sauerstoffatom von vier Aluminiumatomen umgeben ist [94].

Zum Vergleich mit den eigenen ζ -Potentialmessungen wurden ζ -Potentiale von γ -Alumina aus Literaturdaten verwendet [95]. Das in der Natur nicht vorkommende γ -Alumina ($\rho = 3,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) hat eine kubisch-dichteste Packung, in der die Al^{3+} -Ionen die oktaedrischen und tetraedrischen Lücken einer defekten Spinellstruktur besetzen [94].

3.1.3 Silica

Für die Berechnung der Kantenladung wurden ebenfalls ζ -Potentialmessungen von Silica durchgeführt. Hierzu wurde Aerosil90-Pulver (Degussa) in Milli-Q-Wasser suspendiert. Das Aerosil90 ist eine hydrophile, pyrogene Kieselsäure und zeichnet sich durch eine Oberfläche (BET) von $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aus (Information des Herstellers).

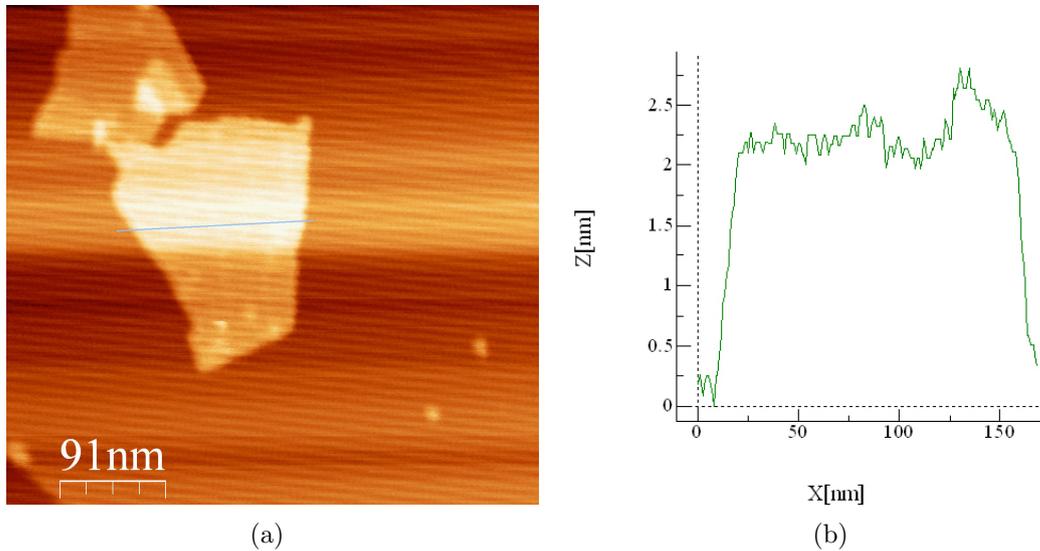


Abbildung 3.2: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines Febex-Kolloids. Das Profil in (b) entspricht mit der Länge X und der Höhe Z der Linie in (a).

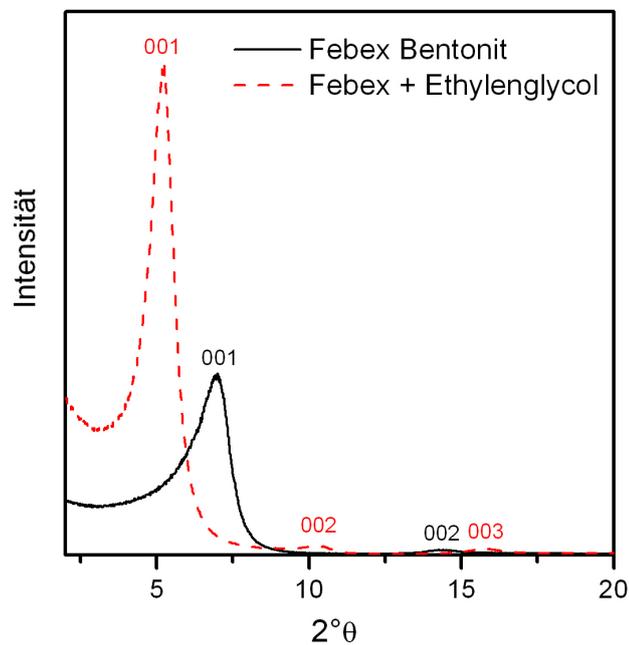


Abbildung 3.3: Röntgendiffraktogramm der Febex-Bentonitkolloidsuspension mit und ohne Zugabe von Ethylenglycol. Es handelt sich um einen reinen Smectit, der polare Moleküle (Ethylenglycol) in seine Zwischenschicht einlagern kann. Die Vergrößerung des Zwischenschichtabstandes kann durch eine Verringerung des $2^\circ\theta$ -Winkels beobachtet werden.

3.2 Grimsel-Granodiorit-Bohrkern

Der in dieser Arbeit verwendete Bohrkern wurde von der Nationalen Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA) aus dem Felslabor in Grimsel zur Verfügung gestellt. Er wurde aus der Verlängerung der MI-Scherzone des CFM-Experiments (im AU bei Tunnelmeter 96, Abbildung 2.26 a) im VE-Tunnel entnommen. Der Bohrkern besteht aus mit mittel- bis grobkörnigem Grünschiefer faziell überprägtem Grimsel-Granodiorit mit einer Diskontinuität spröder und duktiler Deformation. Er enthält 23 Vol.-% Quarz, 23 Vol.-% Plagioklas, 20 Vol.-% Kalifeldspat und 25 Vol.-% Schichtsilicaten (Biotit, Muskovit und Chlorit) [14]. Der duktilen Deformation, welche ausgedehnte Scherzonen bildete, folgte eine spröde Deformation, welche die mylonitischen Strukturen zerstörte und für die Bildung der Spaltenfüllungen sowie Fließwege verantwortlich ist (Abbildung 2.27). Die Spaltenfüllung zeigt einen erhöhten Anteil von Biotit (41 Vol.-%), Albit (28 Vol.-%) und eine nachweisbare Menge an Tonmineralen (0 - 1 Vol.-%) [14].

Durch das Überbohren und anschließende Ziehen des Bohrkerns ist die innere Epoxy-Schicht beschädigt worden, weshalb der Bohrkern undicht war. Eine weitere Epoxyschicht wurde daher von außen an den Bohrkern angebracht (Abbildung 3.4 a). Anschließend wurden die Ober- und die Unterseite plan abgesägt und ein Bohrloch mit einem Durchmesser von 4 cm genau in der Mitte des Bohrkernes, 90° zur Kluft, bis auf die Tiefe der Kluft gebohrt (siehe Abbildung 3.4 b). Nach diesen Arbeitsschritten hat der Bohrkern eine Höhe von 28 cm und einen Durchmesser von 23 cm. Der Fließweg vom Bohrloch in der Mitte des Kerns nach außen beträgt 12 cm.

Ein Packersystem, hergestellt von der Firma Solexperts AG (Schweiz), wurde in das Bohrloch eingeführt und mechanisch über ein Schraubsystem verankert (Abbildung 3.4 c). Es erlaubt die Tracerinjektion durch 8 verschiedene PEEK-Leitungen. Für die Migrationsversuche wird GW von unten durch die Kluft mit einer Schlauchpumpe (Ismatec) gepumpt. Durch den Packer wird der Tracercocktail mit einer zweiten Schlauchpumpe (Gilson) zugegeben (Abbildung 3.5). Die Peristaltikpumpen wurden durch Spritzenpumpen (Kd-Scientific) für Migrationsversuche mit niedrigerer Fließgeschwindigkeit ersetzt.

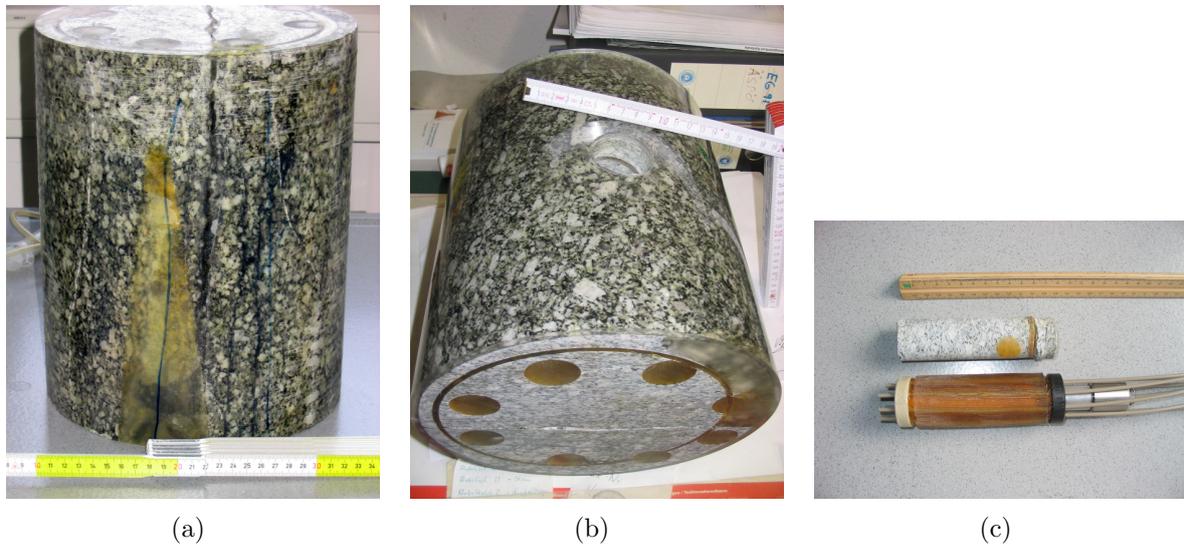


Abbildung 3.4: Vorbereitung des GTS-Bohrkern zur Verwendung in den Tracerversuchen. Außen am Bohrkern wurde eine neue Epoxy-Schicht zur Abdichtung angebracht (a). Anschließend wurden die Enden plan abgesägt und ein Bohrloch in die Mitte des Bohrkerns, 90° zur Kluft, bis auf die Tiefe der Kluft ausgebohrt (b). Das nicht verbaute Packersystem zusammen mit dem Stück aus der Mitte des Bohrkerns an dessen Stelle das Packersystem angebracht wurde (c).

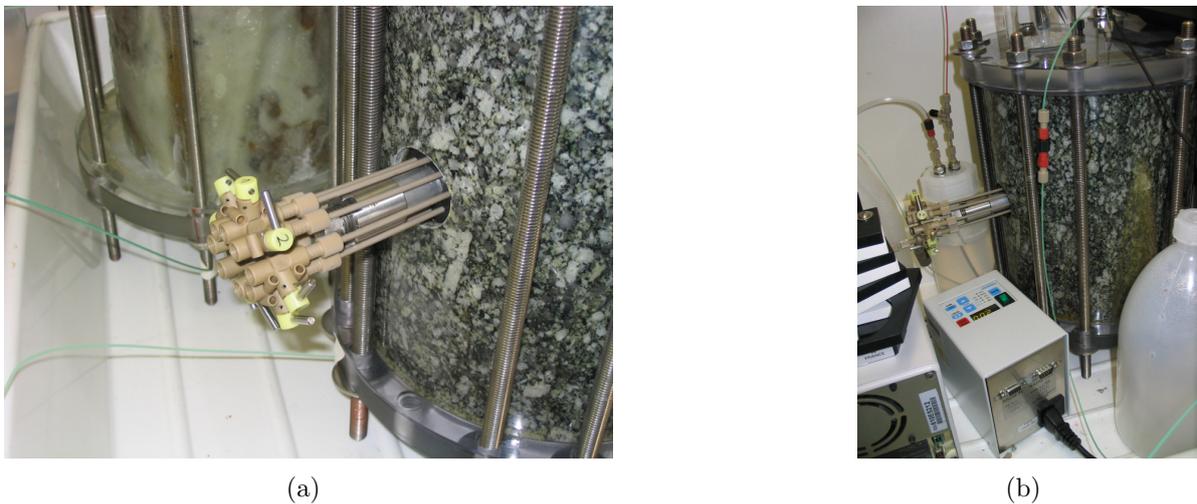


Abbildung 3.5: GTS-Bohrkern mit installiertem Packersystem (a). Die Enden der PEEK-Leitungen sind mit Absperrventilen verschlossen. Fertiger Versuchsaufbau im Labor (b). Mit einer Pumpe wird das Grundwasser von unten durch den Bohrkern hindurch gepumpt. Eine zweite Pumpe erlaubt es, durch das Packersystem hindurch, die Tracercocktails zu injizieren. Außer den auf den Abbildungen dargestellten Schlauchpumpen (Ismatec/Gilson) wurden auch noch Spritzenpumpen (Kd-Scientific) für sehr niedrige Fließgeschwindigkeiten verwendet.

3.3 Huminstoff (GoHy-573)

Das Grundwasser für die Gewinnung der Huminsäure (HA) und der Fulvinsäure (FA) wurde im Bohrloch GoHy-573 oberhalb des Salzstockes Gorleben aus einer Tiefe von 134 – 137 m gepumpt. Die Huminstoffe wurden nach der Ansäuerung des Grundwassers durch Zentrifugation der ausgefallenen Flocken gewonnen. Nach einer Gefriertrocknung konnten aus 6000 L Grundwasser 130 g HA und 52 g FA gewonnen werden [96]. Die GoHy-573HA und GoHy-573FA wurden in den vergangenen Jahren als Referenz-Huminstoff für viele Versuche benutzt [97]. Um einen Vergleich zu diesen Versuchen zu haben, wurde auch in dieser Arbeit die Fulvinsäure GoHy-573FA verwendet. Die Elementzusammensetzung der GoHy-573HA und FA sind in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1: Elementzusammensetzung der GoHy-573 Huminstoffe. Die Daten sind auf CHONS von 100 % normiert [96].

Huminstoff GoHy-573	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	S [%]
FA	54,1 ± 0,1	4,23 ± 0,08	38,94 ± 0,04	1,38 ± 0,02	1,32 ± 0,01
HA	59,3 ± 0,1	4,57 ± 0,02	32,1 ± 0,1	2,01 ± 0,06	2,02 ± 0,09

3.4 Kontaktlösungen

Synthetisches Febex-Porenwasser

Das synthetische Febex-Porenwasser (FPW) für diese Arbeit wurde nach der im ACTAF-Projekt festgelegten Zusammensetzung [98] neu hergestellt. Es stellt eine Porenwasserzusammensetzung nach Aufsättigung dar. Um die Fällung von Carbonatphasen zu verhindern, wurde ein pH-Wert von 7 eingestellt.

Grimsel-Grundwasser

Das verwendete Grimsel-Grundwasser (GGW) wurde im Felslabor Grimsel (Schweiz) am 22. Mai 2006 in zwei 50-L-Teflon-beschichtete, mit Argon gespülte Fässer abgefüllt. Das Fassvolumen wurde in einem Zeitraum von einem Tag achtmal ausgetauscht, um Kolloidartefakte aus den Leitungen und der Kluft zu vermeiden. Die chemische Analyse des Grimsel-Grundwassers ist in Tabelle 2.2 gegeben. Die Parameter pH und Eh sind nach

der Probenahme im Labor in einer Inertgas-(Ar-)Handschuhbox gemessen worden. Der gemessene Eh-Wert ist niedriger als bei vorherigen Untersuchungen [11]. Diese Veränderung könnte durch die Versiegelung des Tunnels im Juli 2005 zustande gekommen sein, da eine Diffusion von Sauerstoff aus dem ungesättigten Kluftbereich durch erhöhte Verweilzeiten minimiert wurde.

3.5 Kolloidgenerationsexperimente

Bei der Untersuchung der Kolloidgenerierung an der Grenzfläche zwischen Bentonitbarriere und umgebendem Grundwasser wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: zum einen eine mögliche Kolloidbildung durch Fällungsreaktionen bei der Mischung der beiden Grundwässer und damit verbundenen möglichen Verschiebung chemischer Gleichgewichte, zum anderen die Bildung von Bentonitkolloiden an der direkten Grenzfläche zwischen Bentonit und Grundwasser unter verschiedenen chemischen Bedingungen. Nachfolgend wird der Versuchsaufbau der beiden Untersuchungen beschrieben.

3.5.1 Mischzone Febex-Porenwasser/Grimsel-Grundwasser

Für die Untersuchungen in der Mischzone zwischen FPW und GGW wurden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt:

LIBD-Analyse

Für die Kolloidanalyse mit LIBD wurde das FPW mit Eu(III), U(VI) und Th(IV), jeweils mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dotiert. Anschließend wurde das GGW in den verschiedenen Mischungsverhältnissen hinzugegeben. Die so gemischten Lösungen wurden in 1-L-PFA-(Perfluoro-alkoxyalkan-)Behältern aufbewahrt. Um eine Kontamination mit Luftpartikeln zu verhindern, war der Lufteinlass mit einem $2\text{-}\mu\text{m}$ -Filter versehen. Mit Hilfe einer Geomonitoringeinheit wurden bei der Messung mit LIBD zeitgleich pH, E_h , Leitfähigkeit und Temperatur bestimmt. Zusätzlich wurden Wasserproben mit Microsep-Ultrazentrifugenfiltern mit einer Größe von 1 kDa bis 1000 kDa abzentrifugiert.

TRLFS-Analyse

Für die parallel laufende spektroskopische Untersuchung mittels TRLFS (Kapitel 3.7.4)

wurde FPW mit $9 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cm-248 dotiert. Anschließend sind zu dem gespikten FPW verschiedene Anteile von GGW hinzugegeben worden (die Cm-Konzentration nimmt somit ab). Nur in der pH-Wert-Titration des GGW wurde Cm direkt ins GGW gegeben. Ausgesuchte Proben wurden 60 Minuten bei $90.000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ (502135 g) ultrazentrifugiert, um die Kolloide abzutrennen, und anschließend die Emissionsspektren gemessen.

3.5.2 Grenzfläche Bentonit–Grundwasser

Versuchsaufbau

Für die Kolloidgenerationsexperimente wurden zwei unterschiedliche Versuchsaufbauten verwendet. Der erste Versuchsaufbau erlaubt die Kolloidgeneration unter rein diffusiven Bedingungen. Hierzu wird ein Febex-Bentonitpressling zwischen zwei Edelstahl-Filterplatten ($100 \mu\text{m}$ Porengröße) in einem Edelstahlzylinder eingeschlossen. Die zwei Filterplatten werden mit Hilfe einer PEEK-Verschraubung an den Enden des Zylinders fixiert (Abbildung 3.6 a). Der so zusammengesetzte Versuchsaufbau wurde in 0,5-L-Elektrolytlösung versenkt und während des gesamten Versuchszeitraums nicht bewegt. Dieser Versuchsaufbau wurde von CIEMAT (Spanien) zur Verfügung gestellt. Die verwendeten Elektrolytlösungen und Konzentrationen sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Der zweite Versuchsaufbau (Schemazeichnung siehe Abbildung 3.7) besteht aus einem zweiseitigen Reaktor. Dieser ist in Abbildung 3.6 (b) in der Edelstahlvariante abgebildet. Um eventuell weitere Versuche in Anwesenheit von Radionukliden durchführen zu können, wurden ebenfalls PEEK-Reaktoren hergestellt. Auf jeder Seite des Reaktors wurde ein Febex-Bentonitpressling (19 mm Durchmesser, 10 mm Höhe) mit einer Filterplatte und einem wasserdichten Platzhalter eingesetzt. Der Reaktor hat auf jeder Seite zwei Anschlüsse, jeweils oben und unten, wodurch die Elektrolytlösung im Kreislauf durch den Reaktor gepumpt werden kann. Der erste Anschluss befindet sich direkt über der Filterplatte und erlaubt, eine strömungsbedingte Scherkraft an die Filterplattenoberfläche anzulegen. Dieser Anschluss ist für die hier vorgestellten Versuche verschlossen worden. Der zweite Anschluss befindet sich 6 cm oberhalb der Filterplatte. Das Volumen im Reaktor beträgt $11,6 \text{ cm}^3$ und der Vorratsbehälter der Elektrolytlösung fasst 1 L. Die Fließgeschwindigkeit an der Filterplattenoberfläche beläuft sich auf $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ nach

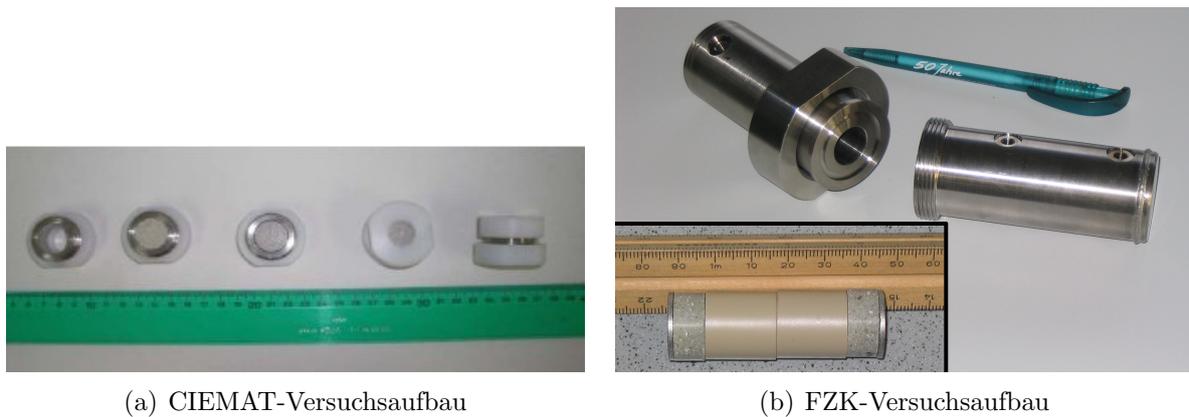


Abbildung 3.6: CIEMAT-Versuchsaufbau in verschiedenen Stadien des Zusammenbaus (a). Ein Febex-Bentonitpressling wird zwischen zwei Filterplatten eingeschlossen. FZK-Versuchsaufbau in der Edelstahlausführung (b). Zwei Febex-Bentonitpresslinge werden mit einer Filterplatte versehen und mit wasserdichten Platzhaltern auseinander gehalten und in den Reaktor eingesetzt.

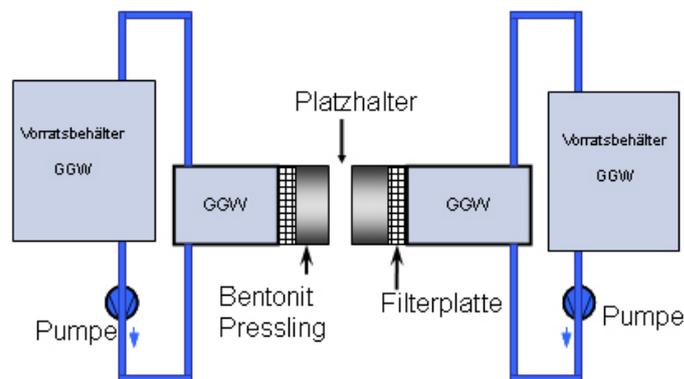


Abbildung 3.7: Schemazeichnung des FZK-Versuchsaufbaus.

ADINA-F-Berechnungen. Die Vorratsbehälter der Elektrolytlösungen von Versuch V2, V4, V8 und V9 wurden während des gesamten Versuchszeitraums mit Argon durchspült, um den Einfluss des atmosphärischen CO_2 zu minimieren.

Der CIEMAT-Aufbau weist gegenüber dem FZK-Aufbau unter Berücksichtigung der Porosität der Filterplatte eine höhere Kontaktfläche (CIEMAT: $1,07 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ (V1-V7); FZK: $6,84 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ (V8), $7,98 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ (V9)) zur Elektrolytlösung auf, da beide Seiten des Reaktors mit der Lösung in Kontakt stehen. Der FZK-Aufbau erlaubt für jede Seite des Reaktors einen eigenständigen Vorratsbehälter. Außerdem unterscheidet sich die Menge der Kontaktlösung, so wurde im CIEMAT-Aufbau 0,5 L und im FZK-Aufbau 1 L Elektrolytlösung verwendet. Um die gemessenen Kolloid-Konzentrationen dennoch ver-

Tabelle 3.2: Daten der durchgeführten Kolloidgenerationsexperimente.

Versuch	Trocken- dichte [g · cm ⁻³]	Elektrolyt- lösung	Konzentration [mmol · L ⁻¹]	Filtergröße [μm]	Versuchs- aufbau
V1	1,6	NaHCO ₃	10	100	CIEMAT
V2	1,6	NaHCO ₃	5	100	CIEMAT
V3	1,6	NaCl	10	100	CIEMAT
V4	1,6	CaCl ₂	1,66	100	CIEMAT
		NaHCO ₃ -Puffer ¹	5,0		
V5	1,6	CaCl ₂	0,33	100	CIEMAT
V6	1,6	CaCl ₂	1,66	100	CIEMAT
V7	1,6	GGW ²	0,964 ³	100	CIEMAT
V8	2,0	GGW ²	0,964 ³	2	FZK
V9	2,0	GGW ²	0,964 ³	10	FZK
		NaHCO ₃ -Puffer ¹	5,0		

¹ 5 mmol · L⁻¹ NaHCO₃.

² Grundwasser aus dem Felslabor Grimsel (Schweiz).

³ Gesamtanalyse siehe Tabelle 2.2.

gleichem zu können, sind alle Konzentrationen auf die mit dem Elektrolyt in Kontakt stehende Fläche sowie auf 1 L Elektrolytlösung normiert worden (g · L⁻¹ · m⁻²).

Kompaktierter Bentonit (Presslinge)

Für die Kolloidgenerationsexperimente wurden Febex-Bentonitpresslinge mit einer Dichte von 1,6 g · cm⁻³ und 2,0 g · cm⁻³ hergestellt. Dabei kam unterschiedlicher Febex-Bentonit zum Einsatz. Für alle Presslinge mit einer Dichte von 1,6 g · cm⁻³ wurde ein Na-getauschter Febex-Bentonit verwendet. Der Pressling für den Versuch im Metallreaktor wurde aus der unbehandelten, nicht Ionen-getauschten, < 63-μm-Fraktion des Febex-Bentonits hergestellt. Die Presslinge für den Versuch im PEEK-Reaktor wurden aus dem unbehandelten, nicht Ionen-getauschten und auf eine Größe von < 63 μm gemörserten Febex-Bentonit gepresst.

3.6 Versuche zum Kolloidtransport

Zur Untersuchung der Mobilität von Bentonitkolloiden in der Kluft des Bohrkerns, sowie der Wechselwirkung von Radionukliden mit den Bentonitkolloiden und dem Kluftfüllmaterial wurden Tracerversuche durchgeführt. Um unterschiedliche Kontaktzeiten der

Radionuklide und Kolloide zu erhalten, sind unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten von $120,0 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ (Tr1), $99,2 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ (Tr2) und $42,5 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ (Tr3) verwendet worden (Tabelle 3.3). Diese Fließgeschwindigkeiten sind etwa eine Größenordnung von den Fließgeschwindigkeiten aus natürlichen Systemen, z. B. $< 2 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ im Whiteshell-Untertagelabor (Kanada), entfernt [84].

Kolloid-Tracercocktails

Die Kolloid-Tracercocktails für die Migrationsversuche wurden im GGW angesetzt. Nach Zugabe von Febex-Bentonitkolloiden wurden Eu(III), Th(IV) und Tb(III) sowie U(VI) aus einer verdünnten ICP-MS-Standard-Lösung (jeweils $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Kapitel 2.5) und, als konservativer Tracer, $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr zugegeben. Die Cocktails wurden jeweils 2 - 3 Tage vor den Versuchen angesetzt und unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt. Der pH-Wert wurde nach dem Ansetzen mit NaOH auf 9,6 justiert. Die Febex-Bentonitkonzentration wurde über die ICP-MS-Al-Konzentration bestimmt. Die Belegung der Kolloide mit den Metallionen wurde durch Ultrazentrifugation von Aliquoten bei $90.000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 60 Minuten ($\sim 5 \cdot 10^5 \text{ g}$) via ICP-MS-Analyse untersucht. Die ICP-MS-Analysen der Cocktails sind in den Tabellen 3.4, 3.5 sowie 3.6 gegeben.

3.7 Methoden

3.7.1 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Die Photonenkorrelationsspektroskopie ist eine Methode zur zerstörungsfreien Bestimmung der Kolloidgröße. Dabei wird die Probenlösung mit einem Laser durchstrahlt. Das Streulicht, welches die Kolloide verursachen, wird in einem definierten Winkel analysiert. Die Brownsche Molekularbewegung der Kolloide führt zu einer Fluktuation der Streulichtintensität, die mittels eines Autokorrelators aufgenommen wird. Durch mathematisches Anpassen der gemessenen Autokorrelationsfunktion (ACF) kann der Diffusionskoeffizient ermittelt und mittels der Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 2.56) der intensitätsgewichtete hydrodynamische Durchmesser der Kolloide unter Annahme sphärischer Geometrie berechnet werden [51, 99].

Die Streulichtintensität hängt vom hydrodynamischen Durchmesser (d_h) der Kolloide

Tabelle 3.3: Durchgeführte Transportversuche im Grimsel-Bohrkern.

Versuch	Geschwindigkeit [m · a ⁻¹]	Injektionsvolumen [mL]
Tr1	120,0	1,0
Tr2	99,7	2,0
Tr3	42,5	2,0

Tabelle 3.4: ICP-MS-Analyse der Injektionscocktails von Versuch Tr1.

Element	Cocktail [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	Cocktail zentrifugiert [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	sorbiert auf Kolloiden [%]
Al	2528,9 ± 45,4	22,3 ± 3,8	99,1
Eu	14,4 ± 0,3	0,7 ± 0,02	94,8
Tb	15,3 ± 0,3	0,6 ± 0,03	95,9
Th	22,6 ± 0,4	0,1 ± 0,04	99,6
U	24,6 ± 0,4	23,2 ± 0,5	5,8

Tabelle 3.5: ICP-MS-Analyse der Injektionscocktails von Versuch Tr2.

Element	Cocktail [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	Cocktail zentrifugiert [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	sorbiert auf Kolloiden [%]
Eu	15,6 ± 0,2	1,0 ± 0,01	93,5
Tb	16,5 ± 0,06	0,9 ± 0,0	94,8
Th	25,1 ± 0,3	0,1 ± 0,03	99,5
U	27,5 ± 0,2	26,2 ± 0,2	4,4

Tabelle 3.6: ICP-MS-Analyse der Injektionscocktails von Versuch Tr3.

Element	Cocktail [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	Cocktail zentrifugiert [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	sorbiert auf Kolloiden [%]
Eu	11,3 ± 0,1	0,1 ± 0,01	98,9
Tb	11,9 ± 0,2	0,1 ± 0,0	99,1
Th	22,4 ± 0,1	0,1 ± 0,0	99,4
U	24,6 ± 0,04	21,7 ± 0,1	11,7

ab. Im Bereich der Rayleigh-Streuung ($d_h \leq \lambda/10$) ist die Streulichtintensität proportional zu d_h^6 und bei einem Durchmesser von $\lambda/6$ ist sie proportional zu d_h^2 [93]. Aus dieser Betrachtung ergibt sich, dass die PCS sensitiv für größere Kolloide ist, da diese mehr Streulichtintensität haben. Die hier vorgestellten PCS-Messungen wurden mit einem ZetaPlus-System von Brookhaven Inc. durchgeführt (100 mW Feststoff-Laser; $\lambda = 635$ nm; Streulichtwinkel 90°).

Pro Messung wurden 10 ACF, jeweils über 10 Sekunden akkumuliert, aufgenommen. Abbruchkriterium für die Messung ist eine Aggregatgröße von 1000 nm. Koagulationsexperimente, bei denen diese Größe in $t < 180$ Minuten erreicht wurde, sind in 5-mL-Küvetten durchgeführt worden. Der pH-Wert der Lösung wurde direkt nach der Entnahme der Küvette aus der PCS mit einer Ross-Elektrode gemessen. Langzeit-Koagulationsexperimenten mit $t > 180$ Minuten wurden in 20 mL Behältern durchgeführt. Zur Messung wurde ein Aliquot aus dem Behälter entnommen und nach der Messung zurückgeführt. 10 Messungen, jeweils mit einer Akkumulationszeit von 40 Sekunden, wurden zu einem Datenpunkt zusammengefügt. Der Beobachtungszeitraum dieser Langzeit-Koagulationsexperimente lag im Bereich von Tagen bis Wochen.

3.7.2 ζ -Potential-Bestimmung

Mit dem ZetaPlus-System kann ebenfalls das ζ -Potential von Partikeln in Lösung bestimmt werden. Hierzu wird ein elektrisches Feld zwischen zwei Elektroden angelegt. Je nach Polarität des elektrischen Feldes bewegen sich die entsprechend geladenen Kolloide an die Kathode oder Anode. Mit diesem Verfahren der Elektrophorese wird die Mobilität μ der Kolloide gemessen. Über die Smoluchowski-Gleichung berechnet die Software (PALS Zeta Potential Analyzer Software, Version 3.13) das ζ -Potential [45]:

$$\zeta = \frac{\mu \cdot \eta}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \quad (3.3)$$

mit der Viskosität η und ε_0 als dielektrische Konstante im Vakuum bzw. bei ε_r in Wasser.

Da der Streulichtwinkel bei der ζ -Potential-Messung bei 22° liegt, musste für ein gutes Streulichtsignal die Konzentration der Bentonitkolloide in Lösung auf $4,0 \cdot 10^{-3}$ % w/w

erhöht werden.

Für die Abschätzung der Kantenladung mit Gleichung 2.27 wurde das ζ -Potential von Silica und α -Alumina bestimmt. Alle ζ -Potentiale wurden in einem pH-Bereich von 6 bis 10 gemessen, wobei der pH-Wert durch die Zugabe von NaOH oder HCl eingestellt wurde. Für die Messungen in CaCl_2 -Elektrolytlösung wurde der Versuchsaufbau mit einer CO_2 -freien Atmosphäre umgeben, um die Mitfällung von Carbonatphasen zu verhindern.

3.7.3 Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD)

Bei der Laser-induzierten Breakdown-Detektion wird ein fokussierter, gepulster Laserstrahl dazu genutzt, einen dielektrischen Zusammenbruch (Breakdown) eines Kolloids zu erzeugen. Das dabei entstehende Plasma wird mittels einer getriggerten CCD-Kamera aufgenommen und zur Bestimmung der Kolloidgröße ausgewertet. Die beim Entstehen des Plasmas erzeugte Druckwelle wird mittels eines Piezo-Detektors gemessen und die Anzahl der dielektrischen Zusammenbrüche auf die Anzahl der Laserschüsse normiert. Die so ermittelte Breakdown-Wahrscheinlichkeit (BD-Probability) gilt als Maß für die Kolloid-Konzentration [101, 102]. Eine schematische Darstellung einer LIBD-Messung ist in Abbildung 3.8 gegeben.

Ein Plasma entsteht nur, wenn die Laserenergie hoch genug ist. Außerdem muss die Breakdown-Schwelle ($P_{A,\text{krit}}$) der Kolloide im Fokus des Laserstrahls überschritten werden.

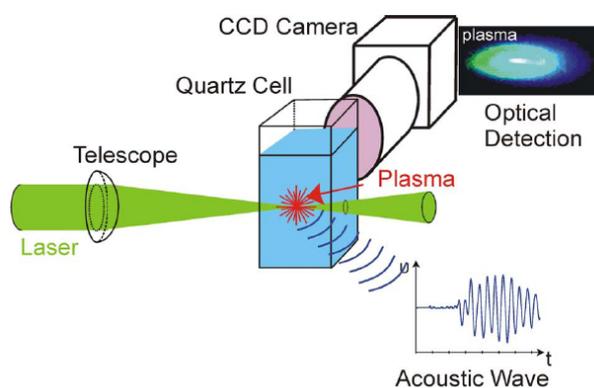


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Messung mit Laser-induzierter Breakdown-Detektion. Ein Laserstrahl wird durch eine Linse in die Mitte einer Kuvette fokussiert. Das erzeugte Plasma eines Kolloids im Fokus des Laserstrahls wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen und die Schockwelle mittels eines Piezo-Detektors registriert (Abb. aus [100]).

Die Breakdown-Schwelle eines Materials kann angegeben werden als: $P_{A,krit}$ (Feststoff) $< P_{A,krit}$ (Flüssigkeit) $< P_{A,krit}$ (Gas). Dieser Zusammenhang ermöglicht die Messung von Kolloiden in wässrigen Lösungen [101]. Die einzelnen Breakdown-Ereignisse können durch die optische Auswertung in ein x/z -Diagramm entlang der Laserachse eingetragen werden. Das Volumen des Breakdown-Ereignisses kann als Maß für die durchschnittliche Kolloidgröße genommen werden [103]. Somit ist die gemessene Kolloidgröße immer ein auf die Anzahl normierter Durchschnittswert. Der Vorteil der LIBD gegenüber der PCS liegt in der deutlich höheren Nachweisgrenze für Kolloide im Bereich < 150 nm, da nicht wie bei der PCS die Streulichtintensität als Signal verwendet wird [93].

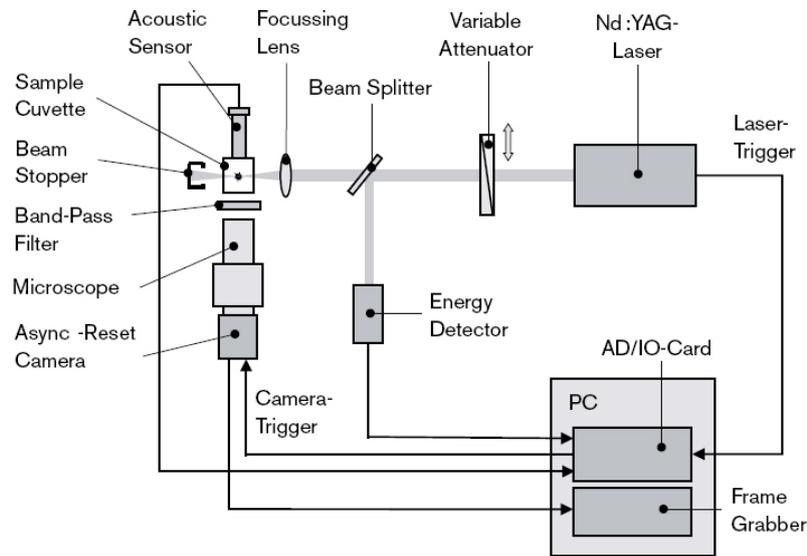
Die für diese Arbeit durchgeführten Messungen wurden in der mobilen LIBD-Anlage [87] des INE durchgeführt. Der schematische Aufbau dieser LIBD-Anlage ist in Abbildung 3.9 (a) dargestellt. Die zu messende Lösung wird mit Hilfe einer Pumpe direkt aus dem Vorratsbehälter oder nach einer Verdünnung mit einer Spritzenpumpe durch eine Quarz-Durchflusszelle (siehe Abbildung 3.9 b) gepumpt und anschließend verworfen.

Kalibration der mobilen LIBD

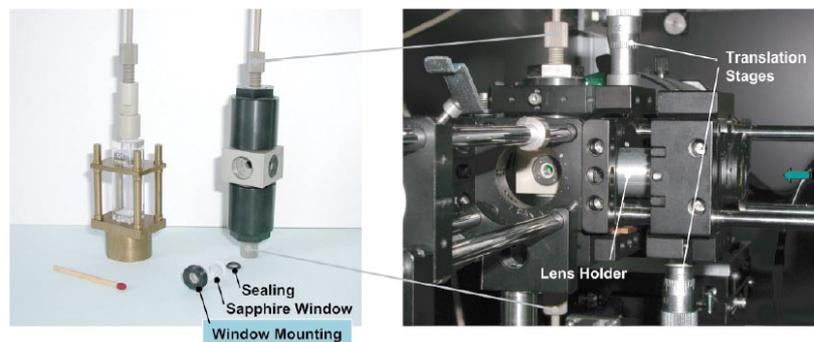
Für die Kalibration der mobilen LIBD werden Latex-Kolloide in unterschiedlicher Größe und Konzentration verwendet. Da die Kalibration mit Latex-Kolloiden (Dichte $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) durchgeführt wurde, wird für die Konzentrationsberechnung der Bentonitkolloide eine Dichte $\rho = 2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ angenommen. Die verwendete mobile LIBD hatte im Dezember 2008 einen Platinenschaden. Nach dem Wechsel der Platine wurde eine weitere Kalibration durchgeführt.

S-Kurven-Analyse

Bei der S-Kurven-Analyse wird die Breakdown-Wahrscheinlichkeit bei ansteigender Laserenergie gemessen. Die unterschiedlich großen Kolloide können aufgrund der Tatsache unterschieden werden, dass größere Kolloide eine kleinere Breakdown-Schwelle (den Ersteintritt der S-Kurve) haben [104, 105]. Als Beispiel sind in Abbildung 3.10 (a) die gemessenen S-Kurven von Polystyrol-Kolloiden dargestellt. Der Einsatz der S-Kurve bei niedrigen Laserenergien ist ein direktes Maß für die Größe der Kolloide in Lösung. So werden die 1000-nm-Latex-Kolloide bereits bei einer Laserenergie von 0,1 mJ detektiert, während die Breakdown-Schwelle für die 20 nm großen Latex-Kolloide erst bei 0,55 mJ erreicht ist.



(a)



(b)

Abbildung 3.9: Aufbau des für die Messung benutzten mobilen LIBD-Systems (a) sowie die dabei zum Einsatz kommende Hochdruckdurchflusszelle (b) (Verändert nach [87, 104]).

Für eine Lösung identischer Kolloidgröße deutet eine steilere Steigung der S-Kurve auf eine höhere Konzentration hin (Abbildung 3.10 b). Die Größenverteilung wird im letzten Schritt über eine computergestützte Auswertungsroutine an die S-Kurven angepasst [105]. Die zur Messung der S-Kurven verwendete LIBD wird im Weiteren als akustische LIBD bezeichnet.

Kalibration mit Febex-Bentonitkolloiden

Um einen Vergleich zwischen den mit LIBD gemessenen Kolloid-Konzentrationen der verwendeten Febex-Bentonitkolloide und den Al-Konzentrationen zu haben, wurden Kalibrationsmessungen in verschiedenen Kolloid-Konzentrationen durchgeführt. Werden die

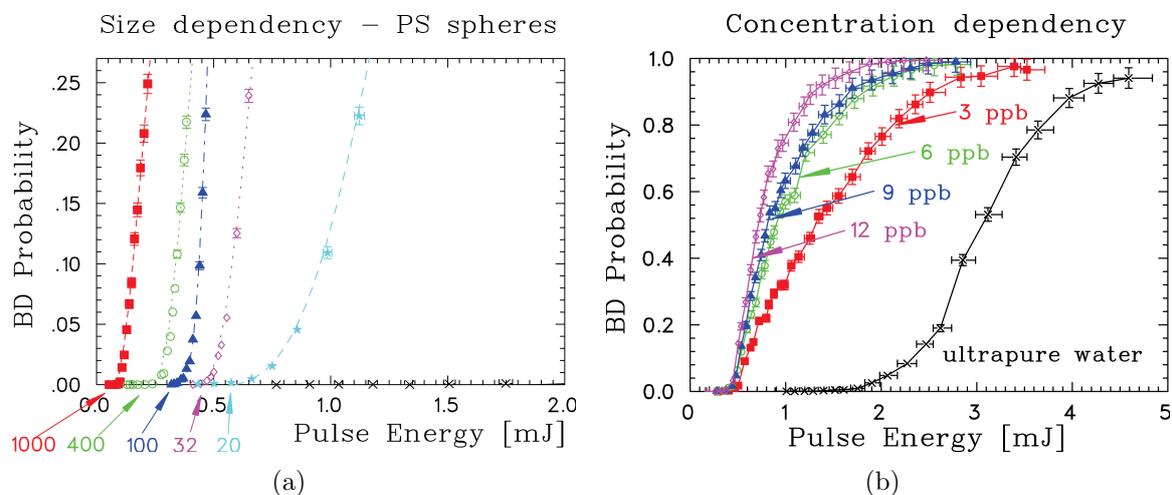


Abbildung 3.10: Gemessene S-Kurven von Polystyrol-Kolloiden. Die Breakdown-Wahrscheinlichkeit wird als Funktion der Laserenergie aufgenommen. Je steiler die S-Kurve ist, desto höher ist die Konzentration. Größere Kolloide haben eine kleinere Breakdown-Schwelle und werden deshalb bei kleinerer Laserenergie detektiert (Quelle: Clemens Walther).

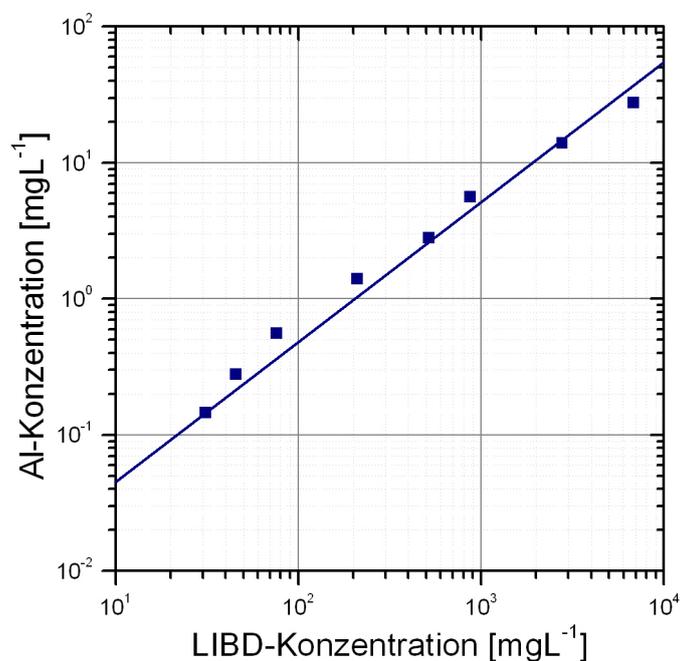


Abbildung 3.11: Vergleich der Al-Konzentration (ICP-MS) und der LIBD-Konzentration der Febex-Bentonitkolloide gemessen mit der mobilen LIBD (Anpassung: $r^2 = 0,97$).

beiden gemessenen Konzentrationen gegeneinander aufgetragen (Abbildung 3.11), fällt auf, dass im betrachteten Konzentrationsbereich die Al-Konzentration 0,1 - 6 % der LIBD-Konzentration beträgt. Der gravimetrisch bestimmten Al-Anteil macht in der Febex-Bentonitstammlösung 8,09 % aus, was dem unteren Konzentrationsbereich der Kalibrierung entspricht. Von Missana et al. [88] wird die Febex-Konzentration mit einem Al-Anteil von 6,915 % berechnet, was im Bereich des in den Kalibrationsmessungen gefundenen Verhältnisses liegt. Mit der Febex-Summenformel (Gleichung 3.1) kann ein Al-Anteil von 10,32 % berechnet werden. Dieser Wert liegt somit etwas höher als der über Gravimetrie bestimmte Wert. Die Kalibration der mobilen LIBD mit Febex-Bentonitkolloiden stimmt in ihrem Maximalwert mit den Angaben aus der Literatur überein.

3.7.4 Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie (TRLFS)

Fluoreszenz eines Atoms oder Moleküls lässt sich durch drei Prozesse beschreiben (Abbildung 3.12). Zuerst erfolgt der Übergang in einen energetisch angeregten Zustand durch Absorption. Anschließend erfolgt ein strahlenloser Übergang in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes. Schließlich erfolgt die Fluoreszenz in den (schwingungsangeregten) Grundzustand. Somit gilt stets, dass $\lambda_{\text{Fluoreszenz}} > \lambda_{\text{Absorption}}$, wobei ebenfalls Prozesse mit $\lambda_{\text{Fluoreszenz}} = \lambda_{\text{Absorption}}$ als Fluoreszenz beschrieben werden.

Bei der Phosphoreszenz gibt es im Gegensatz zur Fluoreszenz einen Übergang zu einem System anderer Multiplizität, das sogenannte „inter system crossing“. Die Phos-

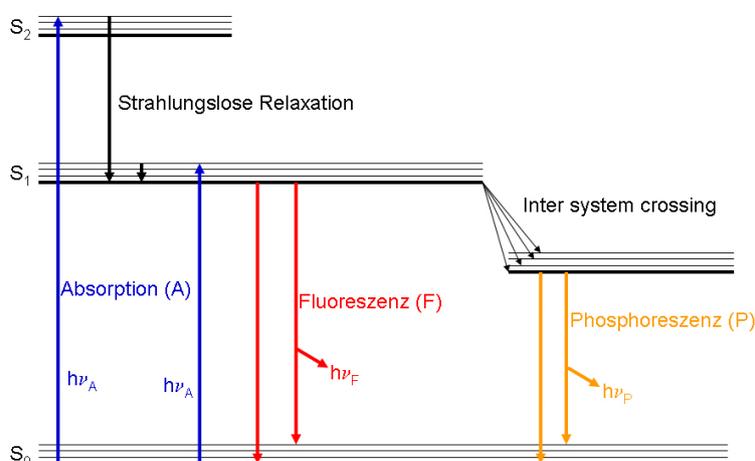


Abbildung 3.12: Jablonski-Termschema zur Erklärung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

phoreszenz erfolgt im Allgemeinen langsamer als die Fluoreszenz [106]. Für die TRLFS-Untersuchungen wurde Cm(III) wegen seiner hohen Fluoreszenzausbeute, z. B. im Gegensatz zum Am(III) [107–110], als fluoreszierendes Ion ausgewählt. Die Fluoreszenzausbeute beschreibt das Verhältnis der Fluoreszenz zur strahlungslosen Relaxation.

Die TRLFS ermöglicht es, die chemische Umgebung des angeregten Cm(III) zu untersuchen. Man unterscheidet drei komplementäre Arbeitstechniken je nach der Art der aufgenommenen Spektren: Emissionsspektren, Excitationsspektren und Fluoreszenz-Lebensdauer-Messungen. Emissionsspektren zeigen die spektrale Intensitätsverteilung der Fluoreszenzemission bei konstanter Anregungswellenlänge. Aufspaltungen, relative Intensitätsänderungen, relative Verschiebungen und beobachtete Linienbreiten geben Aufschluss über die chemische Umgebung des Ions. Für die Excitationsspektren wird die gesamte Fluoreszenzemission in einem vorher festgelegten Wellenlängenbereich und Zeitfenster gegen die Anregungswellenlänge aufgetragen. Die Excitationsspektren zeigen im Vergleich zu den Emissionsspekten in der Regel eine höhere Auflösung, da einzelne Cm-Spezies selektiv angeregt werden. Die Lebensdauer τ ist charakteristisch für den angeregten Zustand einer Cm-Spezies. Für eine einzelne Spezies findet man eine monoexponentielle Abnahme der Fluoreszenzintensität:

$$N(t) = N_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (3.4)$$

wobei N_0 und $N(t)$ die Anzahl der Teilchen im angeregten Zustand zur Zeit $t=0$ und zur Zeit t sind.

Die Lebensdauer des angeregten Zustands wird durch die O-H-Schwingung der H_2O -Moleküle in wässrigen Lösungen gequench (Abbildung 3.13). Ersetzt man H_2O - bzw. (OH)-Moleküle der Hydrathülle vollständig oder teilweise durch andere Liganden, verlängert sich die Fluoreszenzlebensdauer, sofern keine weiteren Quencheinflüsse (z. B. durch Fe-Atome) vorliegen.

Über die Kimura-Gleichung [111]

$$\frac{0,65}{\tau} - 0,88 = n(H_2O) \quad (3.5)$$

kann mit der gemessenen Lebensdauer τ (in ms) die Anzahl der H_2O -Moleküle in der Hydrathülle abgeschätzt werden. Die Hydrathülle eines Cm Aqua-Ions enthält 9 H_2O -Moleküle mit einer Fluoreszenzlebenszeit von $65 \pm 3 \mu\text{s}$ [111].

Die Untersuchungen wurden mit einem Excimer-gepumpten Lasersystem (Lambda Physics, EMG 201 und Fl3002) durchgeführt. Cm wurde in einer seiner bedeutenden Absorptionsbanden bei 396,6 nm angeregt. Emissionsspektren wurden von 580 bis 620 nm bei einer Verzögerungszeit von 1,2 μs und einem Messfenster von 1,3 ms unter Verwendung eines Vielkanalanalysators gemessen. Eine nähere Beschreibung des Systems ist in Chung et al. [112] zu finden.

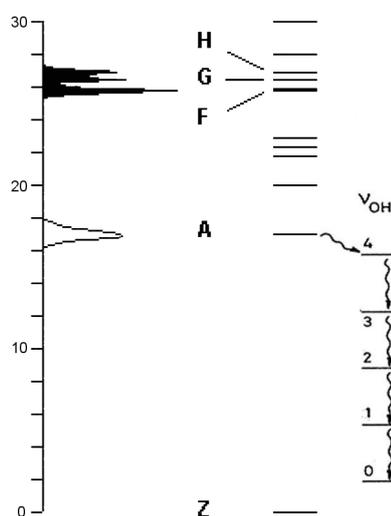


Abbildung 3.13: Optisches Spektrum des Cm(III)-Aqua-Ions (links) sowie der Zustand des freien Ions (rechts). Die strahlenlose Relaxation des Emissionsspektrums über die Obertöne der H_2O -Streckschwingung ist ebenfalls eingetragen.

3.7.5 Massenspektrometrie (ICP-MS)

Für die Analyse der Elementzusammensetzungen wurde die induktiv-plasmagekoppelte Massenspektrometrie (ICP-MS) mit einem Elan 6000 der Firma Perkin-Elmer eingesetzt. Das Prinzip der ICP-MS beruht darauf, das zu analysierende Material in einem Plasma bei ca. 5000°C unter Argon-Atmosphäre zu ionisieren. Dabei können zwei unterschiedliche Zerstäuber, ein Crossflow- sowie ein Ultraschallzerstäuber, eingesetzt werden. Nach dem Plasma werden die Ionen in ein evakuiertes Massenspektrometer überführt. Hier wird

der Ionenstrahl in seine unterschiedlichen Massen aufgetrennt. Mit der ICP-MS sind die quantitative sowie die qualitative Bestimmung von Isotopen möglich.

3.7.6 Nicht ausblasbarer Kohlenstoff (NPOC)

Der Gehalt an nicht-ausblasbarem Kohlenstoff (NPOC) wurde mit einem TOC 5000 der Firma Shimadzu bestimmt. Hierzu wurde die Probe mit HCl_{konz} vorbehandelt und der anorganische Kohlenstoff durch O_2 -Einblasen ausgetrieben. In der auf diese Weise vorbehandelten Probe wird dann der NPOC gemessen.

3.7.7 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Für die Identifizierung der in den Bentonitkolloiden vorhandenen Tonminerale wurde ein Röntgendiffraktometer der Firma Bruker (Modell: D8) mit Cu-K_{α} -Strahlung bei 40 kV und 40 mA verwendet. Die Intensitäten wurden unter der Verwendung einer variablen Blende in einem Winkelbereich von 2° - 20° (2θ) im Stufenscan-Modus bei einer Schrittweite von $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$ und einer Akkumulation von je 2 Sekunden aufgenommen.

3.7.8 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic force microscopy, AFM) wurde von Binnig, Quante und Gerber 1986 entwickelt [113]. Dabei wird eine Oberfläche mit Hilfe einer im Idealfall atomarfeinen Spitze (engl. tip) zeilenförmig abgetastet. Die Spitze ist auf eine feine Blattfeder (engl. cantilever) aufgebracht. Die Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Oberfläche führt zur Auslenkung der Blattfeder. Diese Auslenkung wird mit Hilfe eines Laser-Photodioden-Systems aufgenommen, indem der Laserstrahl auf der Blattfeder reflektiert wird. Die Bewegung der Blattfeder in x/y- Richtung übernimmt ein Piezoscanner.

3.7.9 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) basiert darauf, dass ein fokussierter Elektronenstrahl rasterförmig über die Oberfläche einer Probe geführt wird. Durch die Interaktion

mit der Oberfläche entstehen verschiedene Sekundärelektronen und Röntgenstrahlen, die mit unterschiedlichen Detektoren aufgenommen werden können. Die Sekundärelektronen werden zur Bilderzeugung genutzt. Aus der Intensität der abgestrahlten Sekundärelektronen wird der Grauwert des Punktes errechnet. Die Bewegung des Elektronenstrahls anhand des Rasters erzeugt das aus vielen Punkten zusammengesetzte Bild. Die entstehenden Röntgenstrahlen können durch die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) zur chemischen Analyse der Proben genutzt werden. Zum Einsatz kam ein CamScan FE44.

3.7.10 Scannende Transmissionsröntgenspektroskopie (STXM)

Bei der Scannenden Transmissionsröntgenspektroskopie (Scanning Transmission X-Ray Microscopy, STXM) werden weiche Röntgenstrahlen (100 – 1200 eV, $\lambda = 1 - 10$ nm) dazu genutzt, die Probe zu durchleuchten. Die Auflösung wird durch die Breite der Zonierung der verwendeten Fresnel-Zonenplatte bestimmt und liegt in der Größenordnung der Kolloide [115]. Die Energie der weichen Röntgenstrahlen erlaubt es, die inneren Kernübergänge von Elementen mit niedriger Protonenzahl, wie z. B. den 1s-Übergang (K-Kanten-Absorption) von C, O, N und die 2s- bzw. 2p- (L_{I} , L_{II} - und L_{III} -Absorptionskanten-)Übergänge von 3d-Metallen, zu beobachten. Dadurch sind die weichen Röntgenstrahlen hervorragend geeignet, die Wechselwirkungen zwischen Kolloiden und Huminstoffen zu beobachten [116].

Die in dieser Arbeit vorgestellten C1s-NEXAFS (Near Edge X-Ray Adsorption Fine Structure-) Spektren wurden an der STXM-beamline X1A1 (NSLS), aufgebaut und betrieben durch die State University of New York, in Stony Brook durchgeführt.

Die Absorption ist direkt proportional zu den Massenabsorptionskoeffizienten verschiedener Kohlenstofffunktionalitäten in Abhängigkeit von der Wellenlänge und folgt somit dem Lambert-Beer-Gesetz. Die optische Dichte (OD) ist gleich der Probendicke d , der Probendichte ρ und dem Massenabsorptionskoeffizienten $\mu(E)$, welcher mit der einfallenden Intensität $I_0(E)$ und der Intensität hinter der Probe $I(E)$ über die Beziehung

$$OD = -\ln \left[\frac{I(E)}{I_0(E)} \right] = \mu(E) \cdot \rho \cdot d \quad (3.6)$$

zusammenhängt.

Die STXM-Proben wurden durch Trocknen von 1 μL Probe auf einem Si_3N_4 -Fenster (100 nm dick) vorbereitet. Das Spektrum wurde aus unterschiedlichen Bildern, die bei verschiedenen Energien an der Absorptionskante aufgenommen wurden, nach deren Abgleich unter Verwendung der Cross-Korrelation [115] extrahiert. Bildregionen, die frei von Partikeln sind, geben die $I_0(E)$ -Information. Die Energiekalibration des sphärischen Gittermonochromators (SGM) erfolgte mittels CO_2 -Gas bei einem Adsorptionsband von 290,74 eV [117]. Zum Vergleich der unterschiedlichen NEXAFS-Spektren wurden diese vor der Peak Anpassung Basislinien-korrigiert und auf eine Intensität von 1 bis 295 eV normiert [118, 119].

3.7.11 Geochemische Modellrechnungen

Für die geochemischen Modellrechnungen dieser Arbeit wurde das Programm PHREEQC in der Version 2.15 [120] unter Verwendung der wateq4d-Datenbank (Version 23. August 2005, [121]) benutzt. Zur Simulation wurden die beiden Endglieder GGW und synthetisches FPW (siehe Tabelle 2.2) verwendet. Für die Berechnung der Th(IV)-, Am(III)- und U(VI)-Speziation wurde der ECOSAT-Code [122] unter der Verwendung der Daten von [123, 124] benutzt.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchungen zur Kolloidstabilität

Zur Untersuchung der Kolloidstabilität wurde die Größenzunahme von Bentonitkolloiden nach der Zugabe von Elektrolytlösung als Funktion der Zeit beobachtet. Hierzu wurde vor jeder Messung die Ausgangsgröße der dispergierten Kolloide bestimmt. Der Koagulationsvorgang wurde direkt im Anschluss durch Zugabe von Elektrolytlösung gestartet und die Zunahme des Kolloiddurchmessers beobachtet. Die initiale Steigung der Größenzunahme mit der Zeit, die Koagulationsrate k_m , wird durch die Bildung von Kolloiddimeren aus ursprünglich monodispers vorliegenden Kolloiden bestimmt. Später agglomerieren auch Kolloiddimere (Duplett-Duplett-Bildung) und die Größenzunahme verlangsamt sich bedingt durch die Abnahme der absoluten Kolloidteilchenkonzentration. Als Beispiel für die Messungen ist in Abbildung 4.1 der Radius der Kolloide über die Zeit bei pH 8 aufgetragen. Für CaCl_2 -Konzentrationen von 3,3 und 33 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist die Größenzunahme im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. In diesem Bereich der beobachteten, schnellen Agglomeration wird die Koagulationsrate diffusionskontrolliert. Wird die Elektrolytkonzentration auf 1,0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ reduziert, verringert sich die Koagulationsrate unwesentlich. Bei einer weiteren Absenkung auf 0,33 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist eine deutlich langsamere Größenzunahme als Funktion der Zeit zu beobachten. Für die so bestimmten Koagulationsraten kann nach Gleichung 2.49 das Stabilitätsverhältnis W_{gem} berechnet werden.

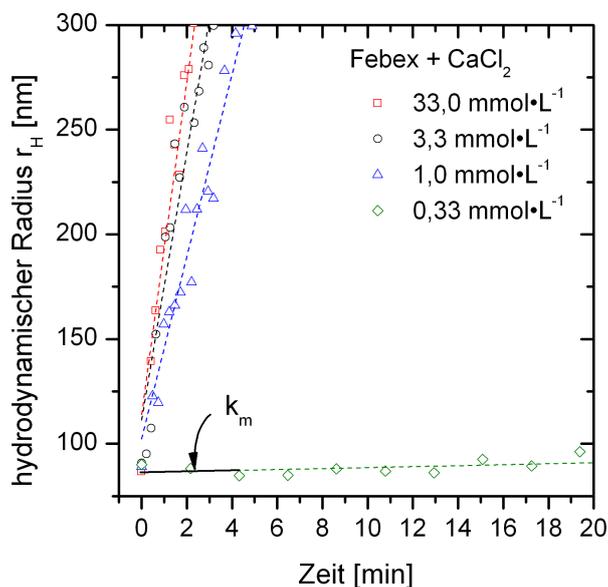


Abbildung 4.1: Größenzunahme von Febex-Bentonitkolloiden mit der Koagulationsrate k_m in CaCl_2 -Elektrolytlösung bei pH 8.

4.1.1 Einfluss der Kontaktlösung

Die Koagulationsuntersuchungen wurden mit den drei hauptsächlich für die Stabilität von Kolloiden in natürlichen Wässern verantwortlichen Kationen Na^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} durchgeführt. Die aus den Koagulationsraten von Febex-Bentonitkolloiden berechneten Stabilitätsverhältnisse bei verschiedenen Konzentrationen der Elektrolytlösungen in Abhängigkeit des pH-Wertes sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

NaCl-System: Die Koagulation von Febex-Bentonitkolloiden in NaCl-Lösung verhält sich entsprechend theoretischen Überlegungen zur Ladungsverteilung an Montmorillonitplättchen. Die Basalflächen der Tonmineralplättchen sind aufgrund isomorpher Substitution permanent negativ geladen, während bei $\text{pH} \leq 6$ eine positive Kantenladung durch Protonierung der Aluminolgruppen zu erwarten ist. Die Kolloide weisen durch diese Kante-Fläche-Wechselwirkung eine niedrige Stabilität auf und koagulieren. Schnelle, rein diffusionskontrollierte Aggregation ist bei allen gemessenen Na-Konzentrationen im pH-Bereich ≤ 6 zu beobachten. Somit ist hier das Stabilitätsverhältnis per Definition gleich eins (siehe Gleichung 2.49). Mit steigendem pH-Wert werden die Kanten durch die zunehmende Deprotonierung der Silanol- und Aluminol-Gruppen ebenfalls negativ gela-

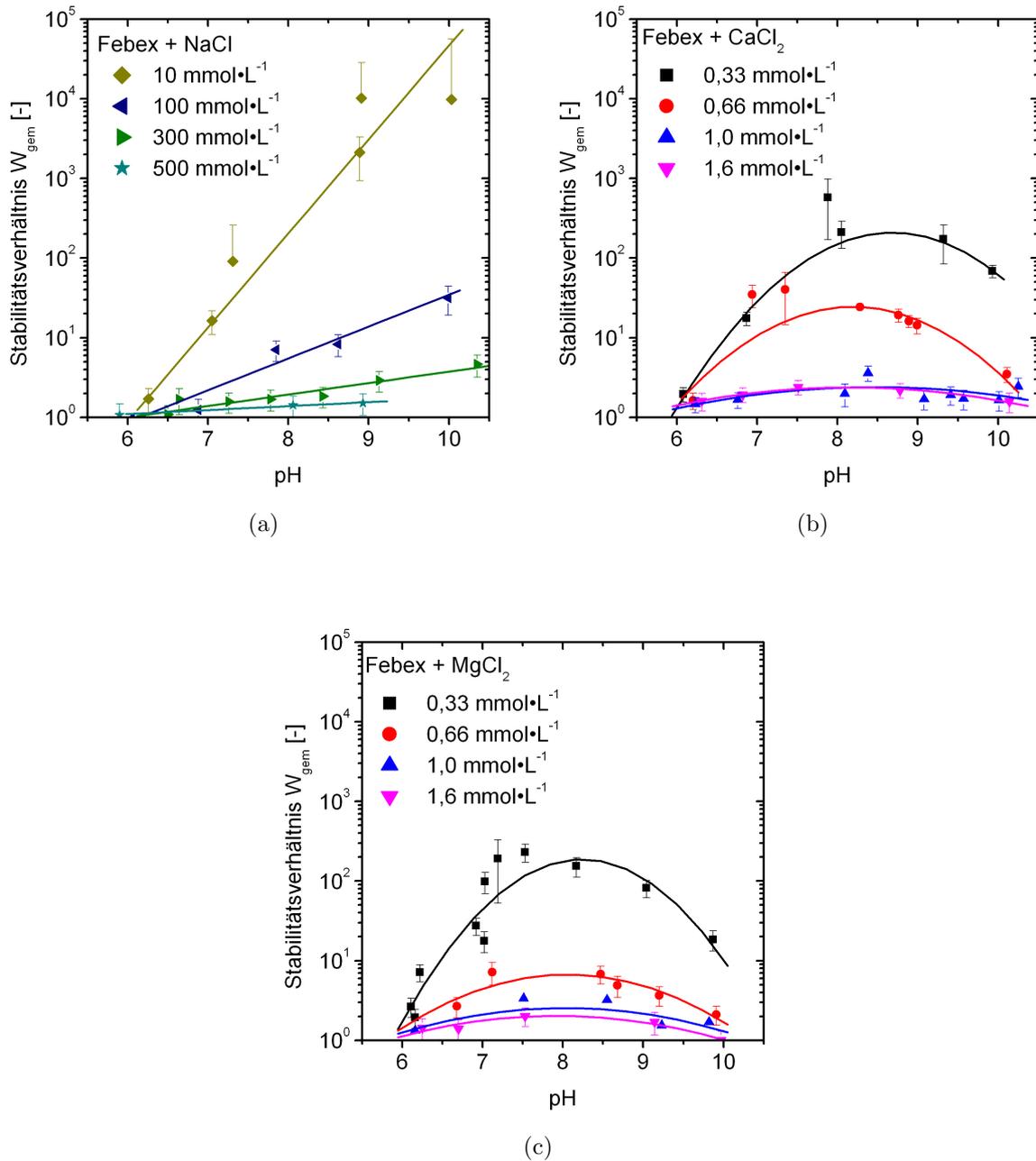


Abbildung 4.2: Gemessene Stabilitätsverhältnisse W_{gem} aufgetragen gegen den pH-Wert für Febex-Bentonitkolloide unter Zugabe von NaCl (a), CaCl₂ (b) und MgCl₂ (c). Deutlich zu erkennen ist, dass für 2:1-Elektrolyte (CaCl₂ und MgCl₂) eine niedrigere Konzentration benötigt wird, um die Koagulation der Kolloide zu initiieren.

den und es kommt zur Stabilisierung der Kolloide durch zunehmende, abstoßende Kräfte. Die Kolloidstabilität nimmt linear mit dem pH-Wert zu (siehe Abbildung 4.2 a). Die Dicke der Doppelschicht zur Ladungskompensation ist umgekehrt proportional zur Elektrolytkonzentration (κ^{-1} , Gleichung 2.25). Das bedeutet eine Zunahme der Doppelschichtdicke bei niedriger Konzentration der Elektrolytlösung und damit verbundene Stabilisierung der Kolloide in Lösung. Abbildung 4.2 (a) zeigt diesen Zusammenhang deutlich auf.

Divalente Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+}): Die Beobachtung einer Erhöhung der Kolloidstabilität mit steigendem pH-Wert und abnehmender Elektrolytkonzentration kann ebenfalls im CaCl_2 - und MgCl_2 -System gemacht werden (Abbildung 4.2 b, c). In beiden Elektrolytlösungen nimmt W_{gem} bis zu einem pH-Wert von 8 - 8,5 zu. Bei höheren pH-Werten fällt W_{gem} allerdings wieder ab, was mit einer rein elektrostatischen Betrachtung der Wechselwirkung nicht zu erklären ist.

Um auszuschließen, dass die Erniedrigung der Kolloidstabilität bei höheren pH-Werten durch Mitfällungsreaktionen (Hetero-Koagulation) von Carbonatphasen zustande kommt, wurden Stabilitätsuntersuchungen unter Ausschluss von CO_2 durchgeführt. In Abbildung 4.3 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung im Vergleich zu den Messungen unter normalen, atmosphärischen Bedingungen abgebildet.

Vergleichbar zu den Untersuchungen in normaler Atmosphäre konnten ein Maximum der W_{gem} -Werte bei einem pH-Wert von 8,0 bzw. 8,5 sowie eine Verringerung der W_{gem} -Werte im alkalischen pH-Bereich beobachtet werden. Eine leicht erhöhte Kolloidstabilität gegenüber den W_{gem} -Werten unter normaler Atmosphäre wurde nur in CaCl_2 -Elektrolytlösung mit einer Konzentration von $0,33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ festgestellt. Bei allen anderen Konzentrationen ist das gemessene Stabilitätsverhältnis in normaler und CO_2 -freier Atmosphäre für pH-Werte ≥ 8 im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar. Da in den CO_2 -freien Lösungen die Hetero-Koagulation von Montmorillonit mit Carbonatphasen ausgeschlossen werden kann, sind diese somit nicht für eine Erniedrigung der Stabilität bei pH-Werten $\geq 8,5$ verantwortlich. Weiterführende Untersuchungen mit Tonmineralkolloiden unterschiedlicher Herkunft zur Erniedrigung von W_{gem} bei alkalischen pH-Werten werden in Kapitel 4.1.2 diskutiert.

Der pH-Wert, bei dem rein diffusionskontrollierte schnelle Agglomeration ($W = 1$)

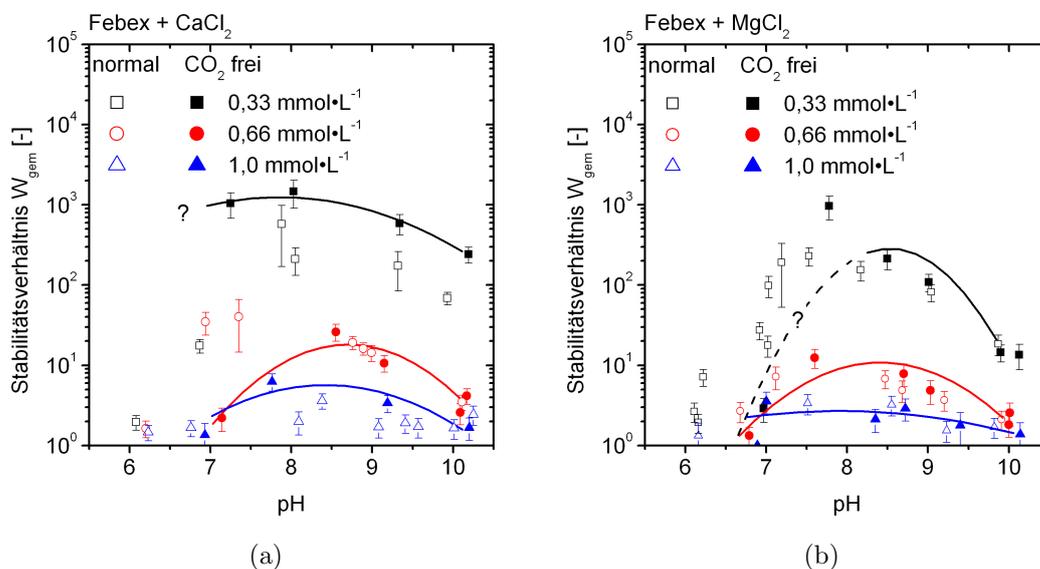
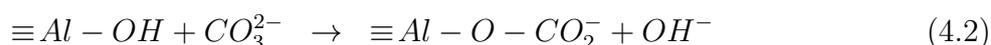
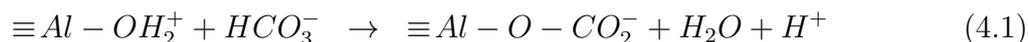


Abbildung 4.3: Stabilitätsverhältnisse W_{gem} aufgetragen gegen den pH-Wert für Febex-Bentonitkolloide unter CO_2 -freier Atmosphäre mit CaCl_2 (a) und MgCl_2 (b) als Elektrolytlösungen. Als Vergleich sind die Daten unter atmosphärischen Bedingungen mit offenen Symbolen dargestellt.

beobachtet wird, erhöht sich unter Ausschluss von CO_2 auf pH 7 (Abbildung 4.3 a und b). Diese Beobachtung könnte durch die Adsorption von HCO_3^- an die Kante der Tonmineralplättchen verursacht werden. Die HCO_3^- -Komplexierung findet nach Su und Suarez [125] bei pH-Werten zwischen 4,1 und 7,8 nach den Reaktionen 4.1 und 4.2 hauptsächlich am Aluminium an der Kante der Tonminerale statt. Bei dieser Adsorption erniedrigt sich der pH_{IEP} . Da die Stabilitätserniedrigung genau in diesem pH-Bereich auftritt, kann somit davon ausgegangen werden, dass das HCO_3^- die Stabilität zwischen pH 6 und pH 7 unter normaler Atmosphäre erhöht.

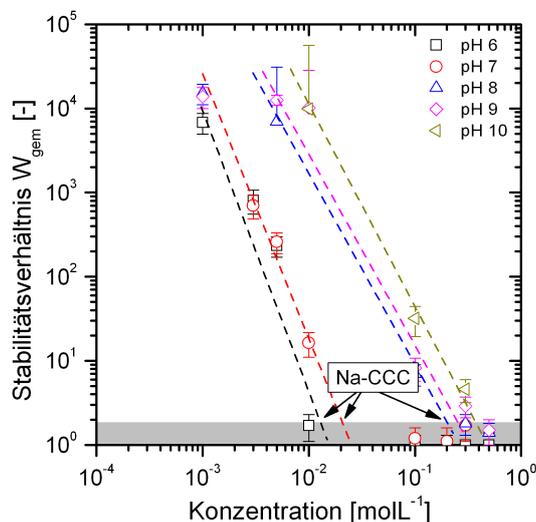


Kritische Koagulationskonzentration (CCC): Das gemessene Stabilitätsverhältnis W_{gem} wird in einem zweiten Schritt dazu genutzt, die kritische Koagulationskonzentration (critical coagulation concentration, CCC) zu bestimmen (siehe Abbildung 4.4). Wird

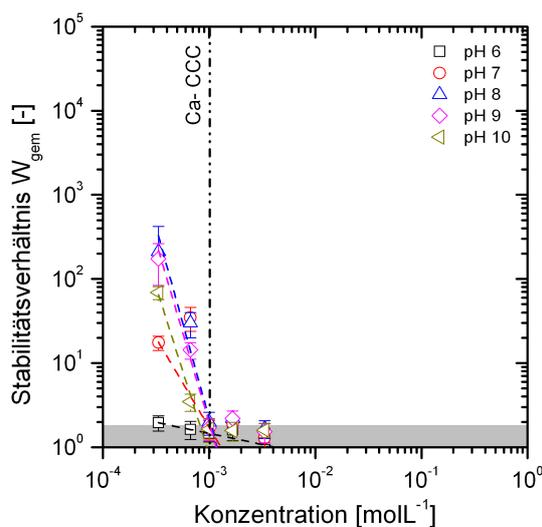
das Stabilitätsverhältnis für unterschiedliche pH-Werte über die Konzentration aufgetragen, kann die CCC direkt aus dem Diagramm als Schnittpunkt der x-Achse bei $W = 1$ ermittelt werden. Für die hier vorgestellten Messungen muss dabei der Fehler aus der Messung der Koagulationsrate sowie aus der Steigungsanalyse der aus den Koagulationsraten berechneten Stabilitätsverhältnisse berücksichtigt werden. Unter Berücksichtigung dieser Fehler sind in dieser Arbeit Werte von W_{gem} zwischen 1 und 2 als CCC anzusehen.

Vor allem im NaCl-System ist die Stabilitätsabnahme bei höherer Elektrolytkonzentration und niedrigem pH-Wert gut zu erkennen (siehe Abbildung 4.4 a). W_{gem} nimmt für pH-Werte ≥ 8 im MgCl_2 -System leicht ab (siehe zweite vertikale Linie in Abbildung 4.4 c), trotzdem wird für MgCl_2 als Elektrolytlösung innerhalb des Fehlers die gleiche CCC gefunden wie im CaCl_2 -System. Zudem fällt auf, dass bei den zweiwertigen Kationen im Vergleich zu NaCl eine viel niedrigere Elektrolytkonzentration benötigt wird, um die CCC zu erreichen. Diese Beobachtung folgt der Schulze-Hardy-Regel [15, 45] wonach die CCC von mono-, di- und trivalenten Kationen mit der Valenz des Ions i (v_i^{-6}) abnimmt (siehe Gleichung 2.45). Das von der Schulze-Hardy-Regel [15, 45] vorhergesagte Verhältnis der CCC-Werte von 1:64 wird von den in dieser Arbeit bestimmten Na-, Ca- und Mg-CCC-Werten nicht eingehalten. Die gemessenen Verhältnisse schwanken zwischen 1:15 und 1:300 (siehe nächste Abschnitte zur Na-CCC und Ca-/Mg-CCC).

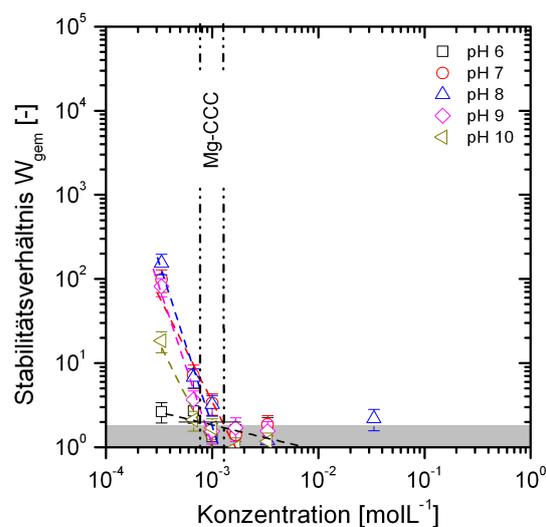
Na-CCC: Im NaCl-System nimmt die Konzentration, bei der $W_{\text{gem}} = 1$ erreicht wird, mit steigendem pH-Wert zu. So kann die Na-CCC zu $15 \pm 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 6, $20 \pm 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 7, $200 \pm 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 8, $250 \pm 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 9 und zu $350 \pm 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 10 bestimmt werden. Die ermittelten Na-CCC-Werte sind in Abhängigkeit des pH-Werts in Abbildung 4.5 (a) dargestellt. Die in dieser Arbeit bestimmten Na-CCC-Werte für pH 6 und 7 sind in guter Übereinstimmung mit den veröffentlichten Na-CCC-Werten für SWy-1 und Beidelit von Hetzel und Doner [47], Lagaly und Ziesmer [50] bei pH 6,5 und Chheda et al. [126] bei pH 6,8. Tombácz und Szekeres [127] haben jedoch eine wesentlich höhere Na-CCC als in dieser Arbeit für SWy-1 und SWy-2 von $52 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 6 bestimmt. Theoretische Berechnungen von Liu et al. [48] (siehe Kapitel 2.3.3) prognostizieren für eine Größe der Febex-Bentonitkolloide von 180 nm und eine berechnete Oberfläche von $8,2 \cdot 10^4 \text{ nm}^2$ (Kolloidhöhe:



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.4: Gemessene Stabilitätsverhältnisse W_{gem} der Febex-Bentonitkolloide aufgetragen gegen die Konzentration für verschiedene pH-Werte von NaCl (a), CaCl_2 (b) und MgCl_2 (c). Für den 2:1-Elektrolyt CaCl_2 liegt die kritische Koagulationskonzentration (CCC) bei einer niedrigeren Konzentration als im NaCl-System, da die CCC nach der Schulze-Hardy-Regel mit der Valenz des Ions i (v_i^{-6}) abnimmt [15, 45]. Außerdem wird bei NaCl eine pH-Wert-abhängige CCC beobachtet, während für den gesamten untersuchten pH-Bereich bei CaCl_2 und MgCl_2 die CCC (Linien in (b) und (c)) bei einer vergleichbaren Konzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ liegt.

2,4 nm) bei einem pH-Wert von 5 bis $\sim 6,5$ eine Na-CCC von 20 - 30 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, welche vergleichbar mit den hier experimentell bestimmten Na-CCC-Werten ist.

Die beobachtete Erhöhung der Na-CCC für pH-Werte > 7 kann durch Annahme einer vollständigen Delamination der Montmorillonitplättchen nach dem Ansatz von Liu et al. [48] erklärt werden. Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung-(AsFIFFF-) Untersuchungen von vollständig delaminierten Febex-Bentonitkolloiden durch Bosbach et al. [130] zeigen eine bimodale Größenverteilung von 10 – 300 nm mit einem Größenmaximum der Verteilung bei 40 nm und 150 nm. Bei einer Kolloidhöhe von 1,2 nm für vollständig delaminierte Plättchen und einer mit AsFIFFF bestimmten kleinsten Größensfraktion von 40 nm wird eine Na-CCC von ungefähr 200 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ vorhergesagt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Na-CCC-Werten für pH-Werte von 8 bis 10 (Abbildung 4.5 a).

Ca-/Mg-CCC: Die Ca-CCC-Werte sind, unter Berücksichtigung des Fehlers in der Steigungsanalyse, pH-unabhängig im Bereich von pH 6 – 10 bei 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Abbildung 4.5 b). Dieser Wert korreliert sehr gut mit einer Abschätzung von SKB [5] für das „safety function indicator criterium“ für die Bentoniterosion von $[M^{2+}] > 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Nach diesem Kriterium gewährleistet eine Ca-Konzentration $> 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ im Grundwasser eine intakte Bentonitbarriere des Endlagers. Die hier bestimmten Ca-CCC-Werte sind vergleichbar mit den Werten für SWy-1 von 0,6 bis 0,9 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und für Beidelit von 0,7 bis 0,9 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ von Hetzel und Doner [47] und sind nur unwesentlich höher als der Wert von 0,4 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ für 0,025 % w/w Na-Montmorillonit (Wyoming, M40A) von Lagaly und Ziesmer [50] sowie 0,3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für 0,015 % w/w Na-Montmorillonit (Fischer) von Chheda et al. [126].

Die ermittelten Mg-CCC-Werte sind tendenziell etwas niedriger als die Ca-CCC-Werte und stimmen mit den Literaturdaten von Hetzel und Doner [47] für SWy-1 und Beidelit gut überein (Abbildung 4.5 c). Berücksichtigt man den Fehler der Steigungsberechnung, ist das „safety function indicator criterium“ der Bentoniterosion von SKB [5] ebenfalls, wie zu erwarten, für das MgCl_2 -System gültig. Die in Abbildung 4.2 dargestellte Abnahme des Stabilitätsverhältnisses W_{gem} im CaCl_2 - und MgCl_2 -System für pH-Werte ≥ 8 wird bei der bestimmten Ca- und Mg-CCC ebenfalls beobachtet (Abbildung 4.5). Die höchsten

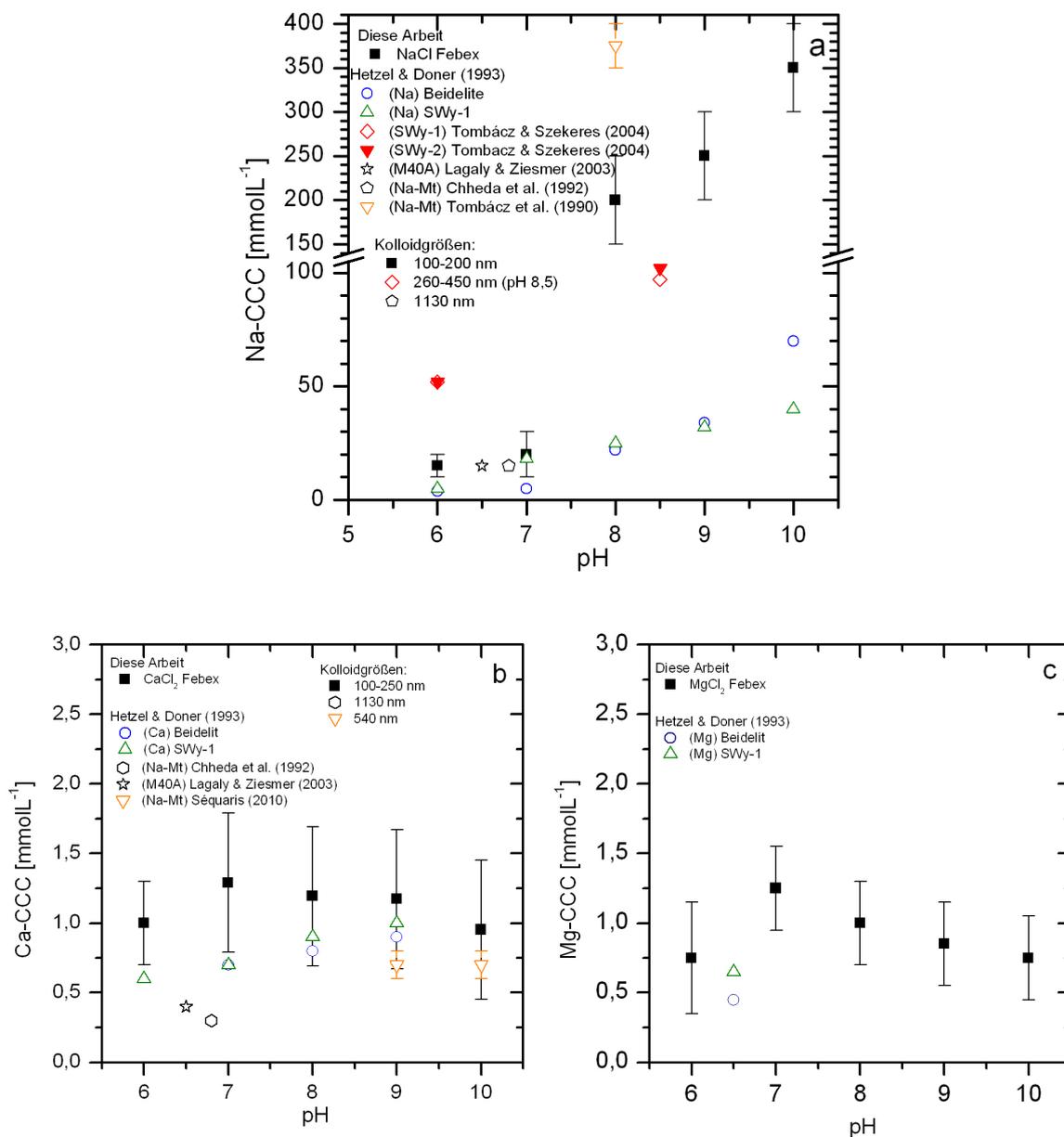


Abbildung 4.5: Kritische Koagulationskonzentration (CCC) aufgetragen gegen den pH-Wert für NaCl (a), CaCl₂ (b) und MgCl₂ (c). Die CCC-Daten aus Hetzel und Doner [47], Lagaly und Ziesmer [50], Chheda et al. [126], TombácZ und Szekeres [127], TombácZ et al. [128] sowie Séquaris [129] sind zum Vergleich eingetragen. Falls dokumentiert, sind die Kolloidgrößen ebenfalls gegeben.

CCC-Werte sind in beiden Systemen im circum-neutralen Bereich zu finden.

Streuung der Literaturdaten: Die Na-CCC-Werte aus der Literatur weisen im alkalischen pH-Bereich eine hohe Streuung auf. Die höchsten Werte sind bei Tombácz et al. [128] mit $350 - 400 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 8 und die niedrigsten mit $18 - 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 8 bis 10 für SWy-1 von Hetzel und Doner [47] zu finden (Abbildung 4.5 a).

Ein möglicher Grund für die hohe Streuung im alkalischen pH-Bereich kann der Unterschied in der Probenpräparation sowie in den verwendeten Messtechniken sein. Alle dargestellten Literaturdaten haben den verwendeten Ton in die mono-ionische Form durch Austausch mit NaCl oder NaClO₄ überführt. Der Waschzyklus beinhaltet zumeist Zentrifugation und anschließende Dialyse gegen Milli-Q-Wasser [126, 129] oder $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Elektrolytlösung [47, 127]. Andere Autoren behandeln ihren Ton mit Na₂CO₃ [128] oder mit Citrat/H₂O₂, um Eisenoxide bzw. Huminstoffe zu entfernen [50]. Dies kann die Oberflächen- sowie Kanteneigenschaften der Kolloide modifizieren und somit einen Einfluss auf die Kolloidstabilität haben. Variation in der Vorbehandlung, wie z. B. unterschiedliche Zeiten und Geschwindigkeiten der Zentrifugation, führen zur Varianz der Kolloidgröße und des Aspektverhältnisses. In der zitierten Literatur sind die Kolloidgrößen in Tombácz und Szekeres [127] mit $260 - 450 \text{ nm}$ bei pH 8,5 für SWy-1, in Chheda et al. [126] mit 1130 nm und in Séquaris [129] mit 540 nm für Na-Montmorillonit angegeben. Somit werden nach den theoretische Berechnungen von Liu et al. [48] und der Partikeloberflächenabhängigkeit der CCC (siehe Abbildung 2.15) niedrigere CCC-Werte als die in dieser Arbeit bestimmten erwartet. Die CCC-Werte von Tombácz und Szekeres [127] bei pH 8,5 im NaCl-System und von Chheda et al. [126] und Séquaris [129] im CaCl₂-System bestätigen die aufgrund der Kolloidgröße zu erwartenden niedrigeren CCC-Werte. Einzig Tombácz und Szekeres [127] beobachten bei pH 6 mit NaCl-Elektrolytlösung eine höhere Stabilität, die möglicherweise aufgrund des gewählten Fest/Flüssig-Verhältnisses von 4 % w/w auf sterische Stabilität zurückgeführt werden. Ein Einfluss der Ton-Vorbehandlung und Teilchengrößenseparation kann somit nicht ausgeschlossen werden.

Schichtladung: Vergleicht man die Schichtladung des Febex-Bentonits von $0,37 \text{ eq} \cdot \text{Formeleinheit}^{-1}$ mit den für unterschiedliche Montmorillonite zu erwartenden Ladungen von $0,25 - 0,4 \text{ eq} \cdot \text{Formeleinheit}^{-1}$ [131], so kann der Febex-Bentonit als ein hoch gelade-

ner Montmorillonit angesehen werden. Die Schichtladung könnte die leichte Erhöhung der Ca-CCC und Mg-CCC der Febex-Bentonitkolloide im Vergleich zu Literaturdaten erklären, was aber aufgrund des analytischen Fehlers der CCC-Bestimmung und des Einflusses der Ton-Vorbehandlung nur bedingt nachweisbar ist.

4.1.2 Einfluss des Bentonittyps

Der Febex-Bentonit ist bei seiner Entstehung durch Kontakt mit hydrothermalen Wässern überprägt worden (siehe Kapitel 3.1.1). Dadurch besitzt er einen amorphen SiO_2 -Anteil von 1,5 Gew.-% [89]. Um den Einfluss dieser hydrothermalen Überprägung auf die Kolloidstabilität zu untersuchen, wurden Vergleichsuntersuchungen mit einem reinen, nicht metamorph überprägten Na-Montmorillonit (SWy-2) durchgeführt.

SWy-2-Bentonit: Die Abhängigkeit der SWy-2 Kolloidstabilität von pH-Wert und der Elektrolytkonzentration ist in Abbildung 4.6 (a) und (b) gezeigt. Bei pH 6 wurden wegen unterschiedlich geladener Kanten und Flächen die geringsten Kolloidstabilitäten gemessen. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Kolloidstabilität in NaCl- und CaCl_2 -Lösung annähernd linear zu, in MgCl_2 -Elektrolytlösung bei einer Konzentration von $0,33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei $\text{pH} > 8$ einen Plateauwert von $W_{\text{gem}} \sim 450$ ein. Vergleicht man die für SWy-2-Bentonitkolloide gemessenen Stabilitätsdaten (W_{gem}) mit denen der Febex-Bentonitkolloide (Abbildung 4.6 a und b, offene Symbole) so fällt speziell auf, dass jeweils im CaCl_2 - und MgCl_2 -System die W_{gem} -Werte für die Febex-Bentonitkolloide im circum-neutralen Bereich erhöht sind.

Die aus der Literatur bekannten Ca-CCC- und Mg-CCC-Werte von Wyoming-Bentonit (SWy-1 [47], M40A [50]) unterscheiden sich nicht wesentlich von den in dieser Arbeit bestimmten Ca-CCC- und Mg-CCC-Werten für Febex-Bentonitkolloide. Die gefundene Erhöhung im circum-neutralen pH-Bereich hat somit – wie oben bereits diskutiert – keinen großen Einfluss auf die CCC. Die ungewöhnliche pH-Abhängigkeit der Stabilitätsverhältnisse von Febex-Bentonit könnte eine Folge von akzessorischen Bestandteilen (z. B. amorphes SiO_2) sein.

Zur Bestimmung des Einflusses von amorphem SiO_2 auf die Kolloidstabilität wurden physikalische Mischungen aus 1,5 Gew.-% Aerosil90 (Degussa) und SWy-2-Bentonit-

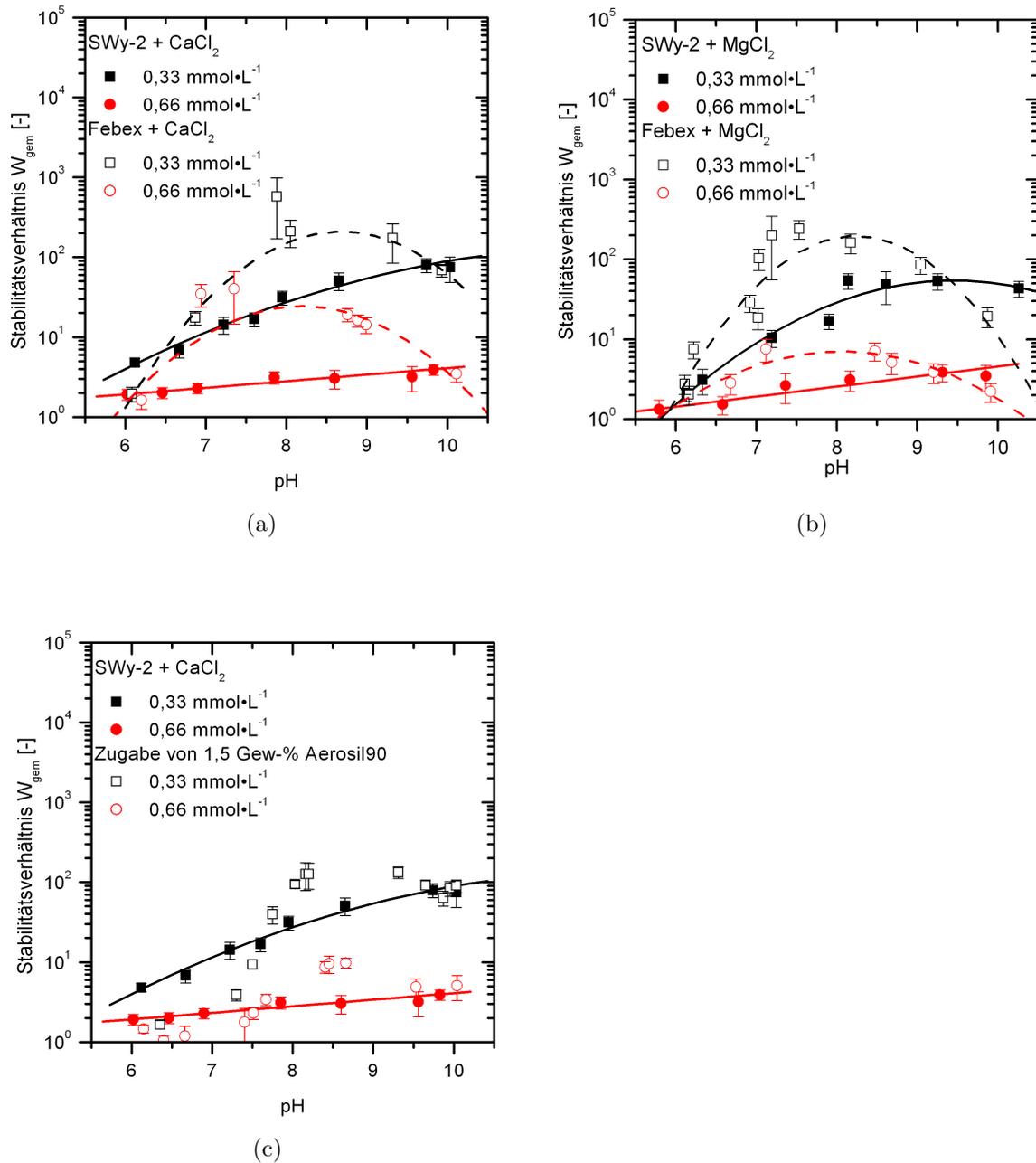


Abbildung 4.6: Gemessene Stabilitätsverhältnisse W_{gem} für SWy-2-Bentonitkolloide (geschlossene Symbole) mit CaCl₂ (a, c) und MgCl₂ (b) als Elektrolytlösung in Abhängigkeit des pH-Wertes im Vergleich zu Febex-Bentonitkolloiden (offene Symbole in a und b). Amorphes SiO₂ (Aerosil 90) wurde zu den SWy-2-Bentonitkolloiden hinzugegeben, um den Einfluss von Hetero-Koagulation auf die Kolloidstabilität zu untersuchen (offene Symbole in c).

kolloiden, analog den Gewichtsanteilen im Febex-Bentonit, untersucht (siehe Abbildung 4.6 c, offene Symbole). In Abwesenheit von amorphem SiO_2 weisen die SWy-2-Bentonitkolloide bei pH-Werten ≤ 7 höhere Stabilitätsverhältnisse als im Mischsystem SWy-2-Bentonitkolloide/Aerosil90 auf. Für pH-Werte > 7 nimmt jedoch die Kolloidstabilität der SWy-2-Bentonitkolloide im Mischsystem in CaCl_2 -Elektrolytlösung stark zu. Sie erreichen die höchsten Stabilitätsverhältnisse bei pH-Werten von 8 – 8,5. Mit CaCl_2 als Hintergrundelektrolyt werden im circum-neutralen Bereich im Mischsystem SWy-2-Bentonitkolloide/Aerosil90 vergleichbare Stabilitätsverhältnisse gemessen wie für Febex-Bentonitkolloide. Die Gesamtkonzentration an zugesetztem SiO_2 betrug $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ im Mischsystem. Dies entspricht einer Konzentration, die um zwei Größenordnungen unter der Löslichkeitsgrenze von SiO_2 von $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [15] liegt. Die Löslichkeit nimmt für pH-Werte ≥ 9 stark zu, da sich hier anionische Silicatspezies bilden. Die Zugabe von amorphem SiO_2 zu den SWy-2-Bentonitkolloiden zeigt deutlich, dass die Tonkolloide im pH-Bereich zwischen 7 und 9 durch die zugegebenen polymeren SiO_2 -Hydrate eine höhere Kolloidstabilität aufweisen. Für höhere pH-Werte ist dieser Effekt nicht mehr zu beobachten, da die polymere SiO_2 -Spezies zunehmend in Lösung geht.

Die erhöhte Kolloidstabilität der Febex-Bentonitkolloide im circum-neutralen Bereich kann aufgrund dieser Messergebnisse auf eine zusätzliche Stabilisierung durch den erhöhten SiO_2 -Anteil im Febex-Bentonit zurückgeführt werden. Die Erhöhung der Kolloidstabilität im Mischsystem SWy-2-Bentonitkolloide/Aerosil90 findet im vergleichbaren pH-Bereich statt wie es auch bei den Febex-Bentonitkolloiden beobachtet wurde (vergleiche Abbildung 4.6 a und c). Bei einem pH-Wert von 6 bzw. 10 sind die gemessenen W_{gem} -Werte in allen Systemen (Febex-Bentonitkolloide, SWy-2-Bentonitkolloide und Mischsystem SWy-2-Bentonitkolloide/Aerosil90) vergleichbar. Diese Arbeit zeigt somit exemplarisch die Wichtigkeit der geochemischen Genese des verwendeten Bentonits bei der experimentellen Bestimmung der Kolloidstabilität auf.

4.1.3 Einfluss von Huminstoff

In natürlichen Grundwässern granitischer Herkunft können organische Bestandteile nie ausgeschlossen werden. Im Grundwasser des Felslabors Grimsel wurden Konzentrationen

von gelöstem, organischen Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) von $0,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [73] sowie in dieser Arbeit von $1,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (siehe Tabelle 2.2) bestimmt. Das Grundwasser des Äspö-Untertagelabors hat eine höhere DOC-Konzentration von $10 - 22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [132] mit einem Maximum von $42,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ im CHEMLAB2-Bohrloch [133]. Für das Whiteshell-Untertagelabor (Kanada) wird eine durchschnittliche DOC-Konzentration von $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ angegeben [134].

Kolloidstabilität: Die Zugabe von $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DOC als Fulvinsäure (GoHy-573FA, Kapitel 3.3) erhöht die Kolloidstabilität und somit das resultierende W_{gem} in einer CaCl_2 -Elektrolytlösung im gemessenen pH-Bereich (siehe Abbildung 4.7). Die Ca/FA-CCC zeigt durch die Zugabe von Fulvinsäure (FA) im Bereich des analytischen Fehlers bei pH 10 keine Erhöhung gegenüber der Ca-CCC. Bei niedrigeren pH-Werten erhöht sich die Ca/FA-CCC auf einen Wert von bis zu $\leq 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die leichte Zunahme der Kolloidstabilität bei niedrigen pH-Werten könnte durch zusätzliche Ladungs- bzw. sterische Stabilisierung bedingt durch FA-Sorption an der Kante der Tonmineralplättchen erklärt werden [20]. Eine Erhöhung der Ca-CCC unter Anwesenheit der natürlich vorkommenden Organik ($20 - 40 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) für Bodenkolloide wurde von Séquaris [129] ebenfalls beobachtet. Die Ca-CCC-Werte schwanken hier ohne Organik zwischen $0,8$ und $1,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und in Anwesenheit der Organik zwischen $1,9$ und $2,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Röntgenmikroskopie (STXM): Zur eindeutigen Identifikation der Fulvinsäuresorption an der Oberfläche der Febex-Bentonitkolloide wurden STXM-Aufnahmen von koagulierten Kolloidaggregaten unter Anwesenheit von Fulvinsäure durchgeführt. Dazu wurden die Lösungen ultrazentrifugiert und der Bodensatz mit Kohlenstoff-K-Kanten-STXM untersucht. Die gemessenen C(1s)-XANES-Spektren der Experimente bei pH 6 bzw. 8 und einer Ca-Konzentration von $0,66 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Absorptionsbande im Spektrum bei $285,2 \text{ eV}$ ist typisch für aromatische Kohlenstoffverbindungen zu Kohlenstoff oder zu einem Proton. Die Anregung bei $286,6 \text{ eV}$ kann den Bindungselektronen eines aromatischen Kohlenstoffatoms zu Sauerstoff $\text{C}(1s) \rightarrow \pi_{\text{C-OH}}^*$, wie sie in Phenol oder halogenierten Aromaten vorkommt, zugeordnet werden. Die Aufspaltung kommt durch die Symmetrierniedrigung und/oder durch die chemische Verschiebung (höhere Elektronenaffinität) der assoziierten Ligandengruppe zustande [135].

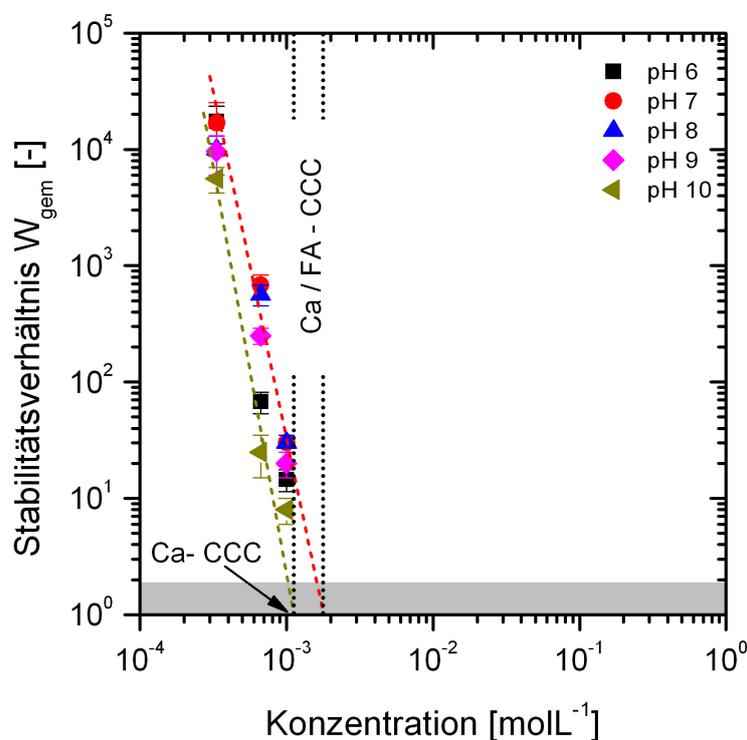


Abbildung 4.7: Stabilitätsverhältnisse W_{gem} aufgetragen gegen die Konzentration von FebeX-Bentonitkolloiden in CaCl_2 -Elektrolytlösung unter Zugabe von $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DOC durch Fulvinsäure (GoHy-573FA). Die Linien geben die CCC für unterschiedliche pH-Werte an.

Die nächsthöhere Anregung bei ungefähr 287,6 eV ist kein π^* -Zustand, sondern ein 1s-Kohlenstoffübergang zu einer Mischung aus 3p-Rydberg-Orbitalen mit einem symmetrischen, nichtbindenden C-H^* -Orbital [135], wie er in aliphatischen Methyl- und Methylengruppen vorkommt. Die intensivste Bande in allen Fulvinsäurespektren liegt zwischen 288,2 eV und 288,8 eV und kann der großen Oszillationsstärke der $\text{C}(1s) \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*$ -Bindung von aromatisch und aliphatisch assoziierten carboxylischen Gruppen zugeordnet werden [136].

Im Vergleich mit dem Fulvinsäure-K-Kanten-Spektrum der reinen GoHy-573FA zeigt die mit FebeX-Bentonitkolloiden assoziierte Organik bei pH 6 und 8 signifikant unterschiedliche Funktionalität (Abbildung 4.8 a). Die Intensität der Absorptionsbande bei 285,2 eV ist schwächer bei der oberflächengebundenen Organik im Vergleich zu reiner GoHy-573FA. Diese Beobachtung kann mit einem höheren Anteil an Hydroxylgruppen, assoziiert mit den oberflächengebundenen, aromatischen Strukturen interpretiert werden,

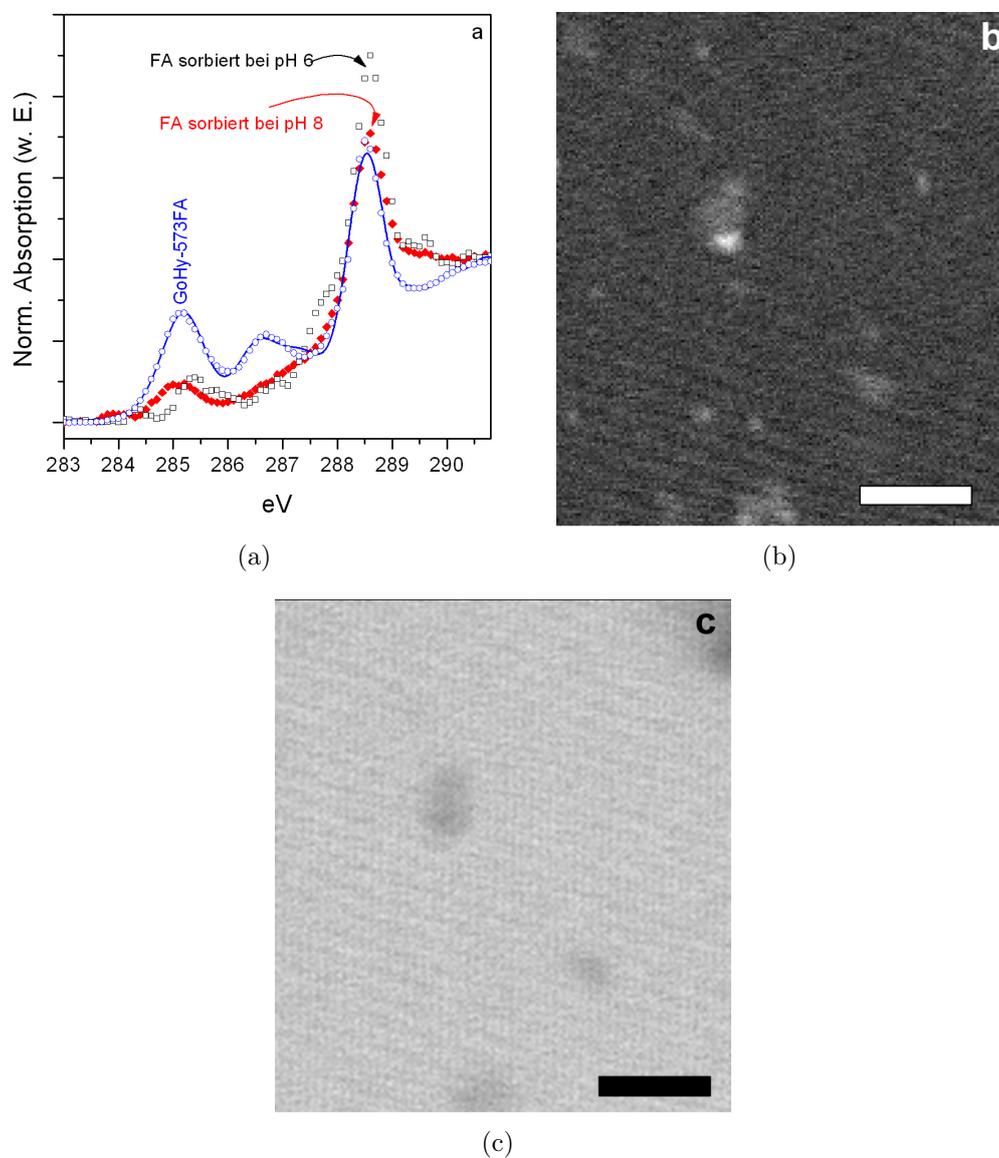


Abbildung 4.8: (a) Datenpunkte der gemessenen Kohlenstoff-XANES-Spektren der GoHy-573FA vor der Sorption auf dem Febex-Bentonit sowie die Spektren der assoziierten Organik mit Febex-Bentonitkolloiden bei pH 6 und pH 8. Die durchgezogene Linie zeigt die beste Anpassung des Fulvinsäurespektrums mit der Entfaltungsprozedur von [118, 119]. (b) Verhältnisbild ($-\log(I[285,3 \text{ eV bis } 295,0 \text{ eV}]/I_0[283 \text{ eV}])$) von Organik assoziiert mit Febex-Bentonitkolloiden bei pH 6. Helle Graustufen zeigen höhere Konzentrationen der organischen Bestandteile an. Hotspots von organischem Material auf den Tonpartikeln sind neben einer homogenen Oberflächenbelegung zu beobachten. (c) STXM-Bild aufgenommen bei 283 eV unterhalb der Kohlenstoff-K-Kante, welches Bentonitkolloide im dunklen Grauton zeigt. Die Balkenlänge entspricht 2 μm .

was bereits in vergleichbaren Untersuchungen zwischen Phenolen und Benzoesäuren beobachtet wurde [137]. Die höhere Intensität bei 288,5 eV deutet auf einen höheren Anteil von Sauerstoff enthaltenden, funktionellen Gruppen (z. B. Phenole, Carboxyle oder Carbonyle) der Tonmineral-assoziierten Organik hin. Dies kann durch eine Peak-Entfaltung der oberflächengebundenen Organik von 81 % bei pH 6 und 77 % bei pH 8 quantifiziert werden [119]. Der hohe Sauerstoffanteil der oberflächengebundenen Organik ist vergleichbar zu 79 % in vorangegangenen Untersuchungen von natürlichen organischen Bestandteilen an Febex-Bentonit [11] und ist signifikant höher als der Anteil von 67 % der reinen GoHy-573FA (Abbildung 4.8 a). Das Verhältnisbild ($-\log(I[285,3 \text{ eV bis } 295,0 \text{ eV}]/I_0[283 \text{ eV}])$), aufgenommen bei pH 6 (Abbildung 4.8 b), zeigt eine homogene Oberflächenbelegung mit organischen Bestandteilen der Febex-Bentonitkolloide und einen Hotspot mit höherer C_{org} -Konzentration. Die hochauflösenden STXM-Bilder zeigen eindeutig eine Oberflächenassoziation der Organik bei pH 6 (vergleiche Abbildungen 4.8 b, c). Die beobachtete Erhöhung der Kolloidstabilität kann somit mit einer Erhöhung der negativen Ladungen oder Ladungsumkehr der Kolloidkantenplätze aufgrund von Fulvinsäuresorption erklärt werden. Die genaue Konzentration der an den Febex-Bentonitkolloiden assoziierten Fulvinsäure konnte innerhalb der Unsicherheit der DOC-Messungen und der Reproduzierbarkeit der mit Ultrazentrifugation vorbereiteten Proben nicht bestimmt werden.

4.1.4 Modelltheoretischer Ansatz

Für die modelltheoretische Beschreibung der Kolloidstabilität wurde ein Ansatz nach der erweiterten DLVO-Theorie gewählt (siehe Kapitel 2.3.2). Zur Veranschaulichung der Vorgehensweise ist in Abbildung 4.9 und 4.10 der Verlauf der durchgeführten DLVO-Berechnungen dargestellt.

Für die theoretische Berechnung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Tonmineralplättchen wird das Oberflächenpotential der Basalflächen (Flächenladung) und das Potential an den Kanten (Kantenladung) benötigt. Die Flächen- und Kantenladung eines Tonmineralplättchens können jedoch nicht direkt bestimmt werden. Daher wurde als Näherung für die Flächenladung die lineare Anpassung an die gemessenen ζ -Potentiale der Febex-Bentonitkolloide verwendet (Abbildung 4.9, I). Die Kantenladung der Tonmine-

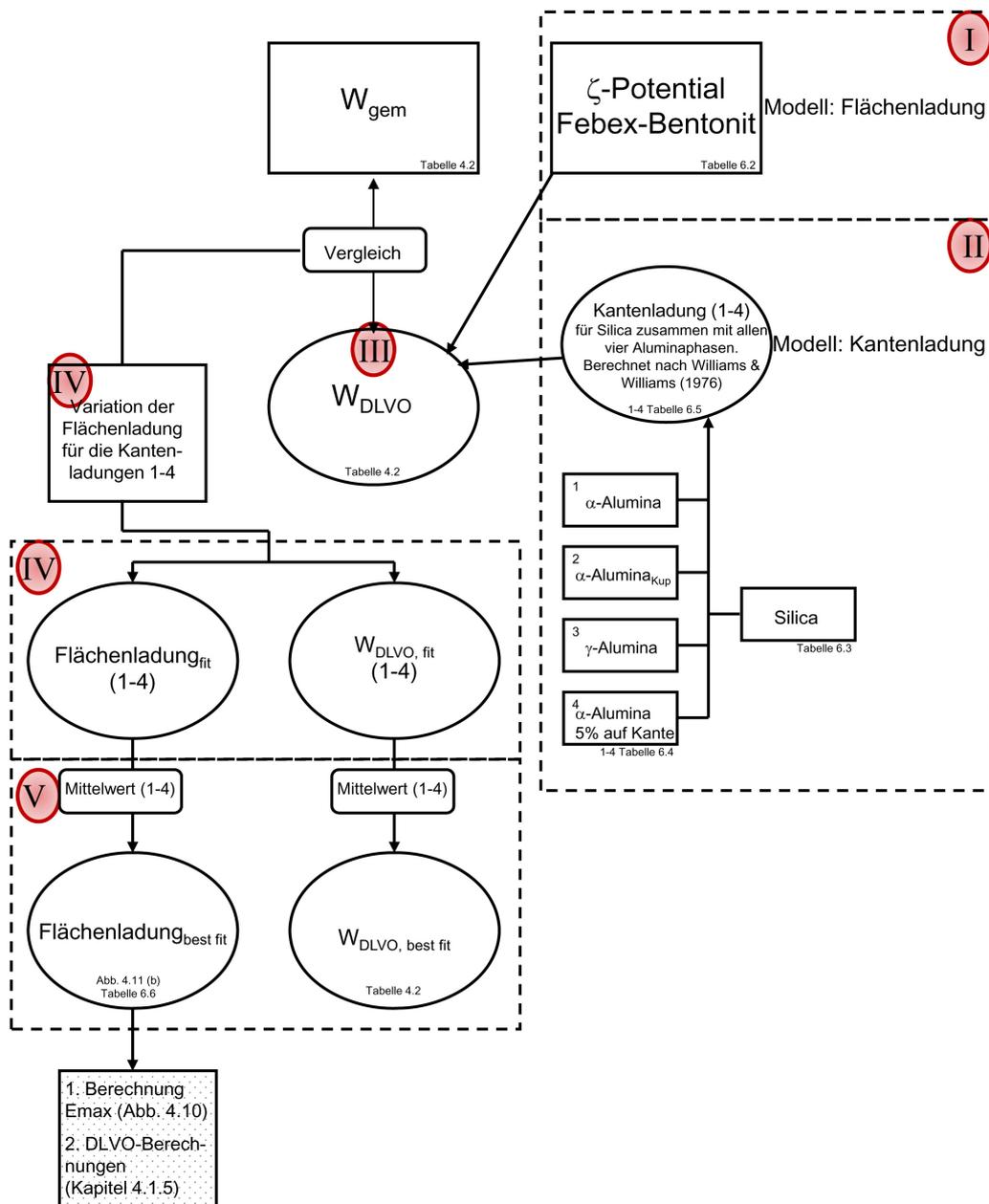


Abbildung 4.9: Flussdiagramm zur Veranschaulichung der durchgeführten Modellrechnungen mit dem DLVO-Ansatz. Aus dem gemessenen ζ -Potential der Febex-Bentonitkolloide als Modell für die Flächenladung (I) sowie den abgeschätzten Kantenladungen (II) wird ein Stabilitätsverhältnis W_{DLVO} berechnet. Zur Anpassung dieses W_{DLVO} (III) an das gemessene W_{gem} wurde in einem zweiten Schritt die Flächenladung für alle vier abgeschätzten Kantenladungen separat variiert (IV) und nach der Optimierung über die einzelnen Kantenladungen gemittelt (V). Dieser gemittelte Wert entspricht $W_{DLVO, best fit}$ (Tabelle 4.2). Für die weitere Analyse zur CCC (Abbildung 4.10) sowie für die DLVO-Berechnungen wurde die angepasste Flächenladung_{best fit} eingesetzt.

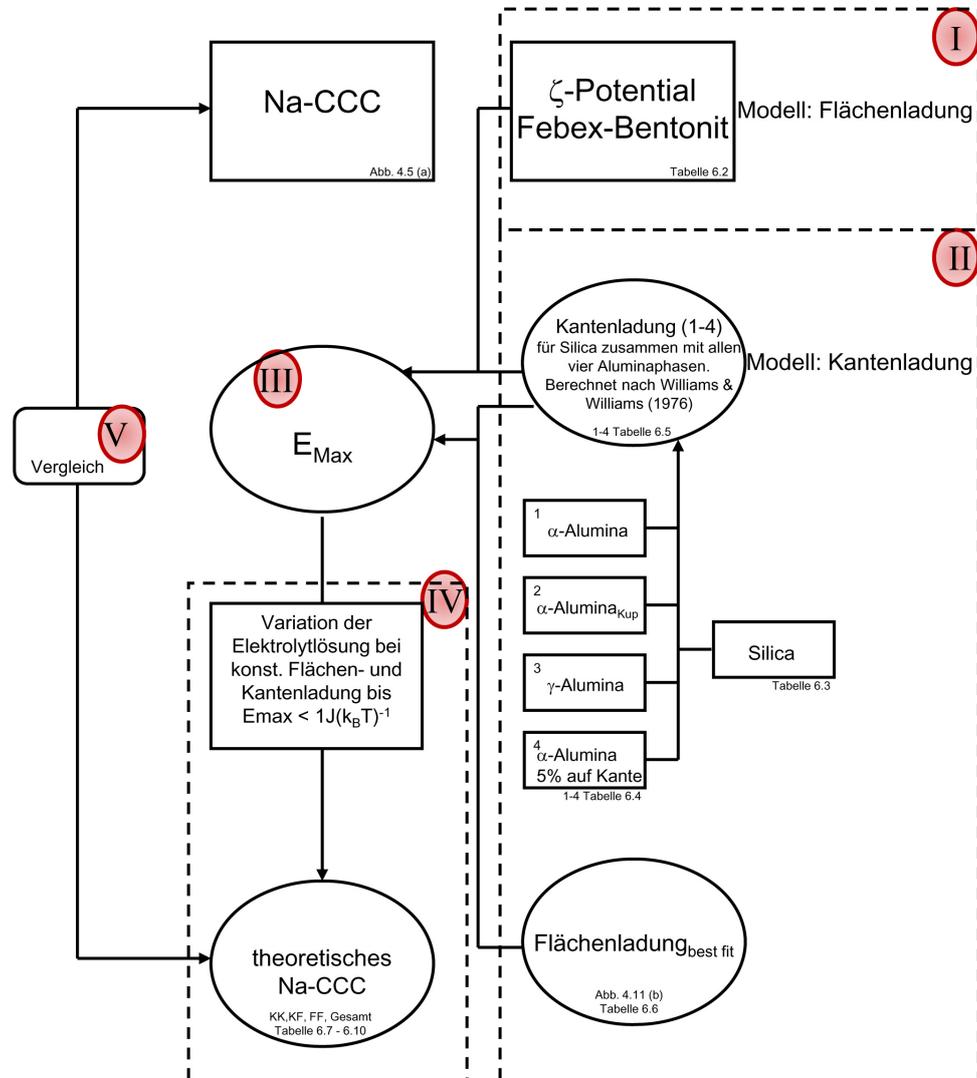


Abbildung 4.10: Flussdiagramm zur Veranschaulichung der durchgeführten Modellrechnungen mit dem DLVO-Ansatz. Aus der Kombination des gemessenen ζ -Potentials der Febex-Bentonitkolloide (I) und der abgeschätzten Kantenladungen oder der Flächenladung_{best fit} mit den Kantenladungen (II) wurde mittels des DLVO-Ansatzes die Höhe der Energiebarriere E_{max} bestimmt (III). Über die Variation der Konzentration der Elektrolytlösung (NaCl) kann ein $E_{\text{max}} \leq 1 J(k_B T)^{-1}$ gefunden werden, bei dem die theoretische Na-CCC liegt (IV). Dies wird in einem letzten Schritt mit den gemessenen Na-CCC-Werten (Abbildung 4.5 a) verglichen (V).

ralplättchen wird nach einem Ansatz von Williams und Williams [32] über das Verhältnis von Silica zu Alumina aus der Summenformel des Febex-Bentonits nach Gleichung 2.27 abgeschätzt (Abbildung 4.9, II). Die über die Abschätzungen erhaltenen Flächen- und Kantenladungen wurden zusammen mit den Parametern aus Tabelle 4.1 als Eingabeparameter für den DLVO-Ansatz verwendet.

Tabelle 4.1: Verwendete Parameter für die DLVO-Modellrechnungen.

Parameter	Erklärung	Wert	Quelle
l_1	Kolloidkantenlänge	$185 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	PCS, diese Arbeit
l_2		$140 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	AFM, diese Arbeit
F_K	Kolloidfläche	$(l_{1,2}/2)^2 \text{ m}^2$	diese Arbeit
r	Radius des Halbzyllinders	$1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	AFM, diese Arbeit
σ	Kollisionsdurchmesser	$0,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	[42]
h	Dämpfungskonstante	$0,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	[42]
K_H	Hydratationskonstante	$1,6 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-2}$	[42]
A_H	Hamaker Konstante	$2,72 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	[44]

Mit dem DLVO-Ansatz wird die Gesamtwechselwirkung zweier sich annähernder Tonmineralplättchen aus der Summe der Kante-Kante-(KK-), Kante-Fläche-(KF-) und Fläche-Fläche-(FF-) Wechselwirkungen berechnet. Über die Höhe der berechneten Energiebarriere kann nach Gleichung 2.50 ein theoretisches Stabilitätsverhältnis W_{DLVO} berechnet werden (Abbildung 4.9, III). Die erhaltenen W_{DLVO} -Werte können an die gemessenen Stabilitätsverhältnisse W_{gem} angepasst werden. Hierzu wird die abgeschätzte Kantenladung ((1-4) Abbildung 4.9, II) als konstant gesetzt und die Flächenladung iterativ variiert, bis der berechnete W_{DLVO} -Wert mit dem W_{gem} -Wert übereinstimmt (Abbildung 4.9, IV). Aus den so erhaltenen Stabilitätsverhältnissen wird der Mittelwert $W_{DLVO, best fit}$ berechnet. Von den in der Anpassung erhaltenen vier Flächenladungen (Abbildung 4.9, IV) wurde ebenfalls der Mittelwert genommen, der mit $Flächenladung_{best fit}$ bezeichnet wird (Abbildung 4.9, V). Die $Flächenladung_{best fit}$ ist somit die Flächenladung, mit der aus allen vier verwendeten Kantenladungen die gemessenen W_{gem} -Werte berechnet werden können. Die erhaltene $Flächenladung_{best fit}$ wird ebenfalls als Eingabeparameter für die DLVO-Berechnungen verwendet.

In einem weiteren Schritt wurde versucht, die Höhe der Energiebarriere E_{max} (Abbildung 4.10, III) durch eine Variation der Elektrolytkonzentration bei konstanter Flächen-

und Kantenladung auf einen E_{\max} -Wert von $\leq 1 J(k_B T)^{-1}$ bzw. $\leq 10 J(k_B T)^{-1}$ anzupassen (Abbildung 4.10, IV). Bei diesem E_{\max} -Wert kann die Energiebarriere durch thermische Bewegung überwunden werden [56], was einer theoretischen Na-CCC entspricht. Die so angepasste Elektrolytkonzentration wird in einem letzten Schritt mit den gemessenen Na-CCC-Werten verglichen.

Abschätzung der Flächenladung für das NaCl-System: Für die Flächenladung als Abschätzung des Potentials der Oberfläche der Tonmineral-Basalflächen wurde im DLVO-Ansatz die lineare Anpassung an die ζ -Potentiale der Febex-Bentonitkolloide verwendet. Das ζ -Potential von Febex-Bentonitkolloiden mit NaCl als Elektrolytlösung ist über den gesamten gemessenen pH-Bereich von 6 bis 10 negativ (Abbildung 4.11 a). In der linearen Anpassung an die gemessenen ζ -Potentiale in einer $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und einer $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl-Elektrolytlösung konnte im Rahmen der Messgenauigkeit kein pH-abhängiger Unterschied festgestellt werden.

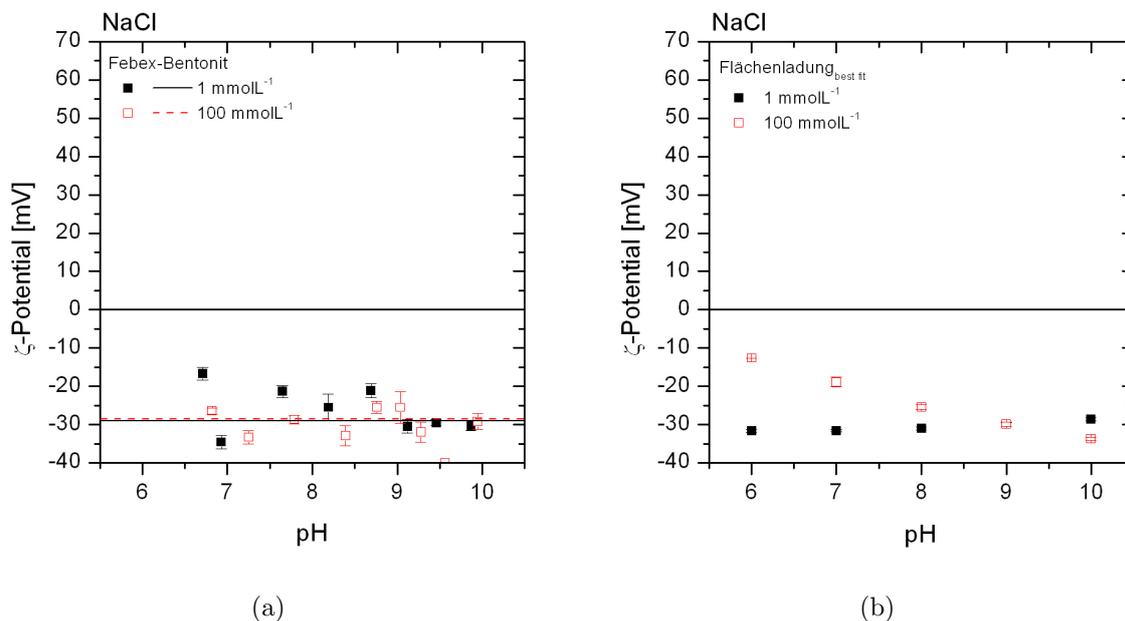


Abbildung 4.11: Gemessenes ζ -Potential der Febex-Bentonitkolloide mit NaCl als Elektrolytlösung mit einer Konzentration von 1 und $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a). Die Linien in (a) sind die lineare Anpassung an die gemessenen ζ -Potentiale. In (b) ist Flächenladung_{best fit} nach der Anpassung des Oberflächenpotentials der Tonmineral-Basalfläche an die W_{gem} -Werte dargestellt.

Abschätzung der Kantenladung für das NaCl-System: Die zur Berechnung der Kantenladung der Tonmineralplättchen benutzten ζ -Potentiale von Silica und Alumina sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Um den Einfluss verschiedener Alumina-Modifikationen (Kapitel 3.1.2) auf die Kantenladung zu testen, wurden α -Alumina und γ -Alumina für die Berechnung der Kantenladung verwendet. In Abbildung 4.12 (a) und (d) sind die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen ζ -Potential-Daten mit α -Alumina aufgetragen. Außerdem wurde auf ζ -Potentiale von α -Alumina, gemessen von Kupcik et al. [138] (Abbildung 4.12 b), die weiterhin als α -Alumina_{Kup} bezeichnet werden, sowie auf γ -Alumina ζ -Potential-Messungen von de Lint et al. [95] (Abbildung 4.12 c) zurückgegriffen.

Für die ζ -Potential-Messung von α -Alumina (Abbildung 4.12 a) mit einem pH_{IEP} von $\sim 9,7$ und α -Alumina_{Kup} (Abbildung 4.12 b) mit $\text{pH}_{\text{IEP}} \sim 8,7$ ist der isoelektrische Punkt unterschiedlich. Die Abweichung kann auf verschiedene Probenvorbereitungen für die ζ -Potential-Messung zurückgeführt werden. In den in dieser Arbeit vorgestellten ζ -Potential-Messungen von α -Alumina wurde für jeden Messpunkt eine eigene Batch-Probe auf den entsprechenden pH-Wert justiert. In den Messungen für α -Alumina_{Kup} von Kupcik et al. [138] wurde der pH-Wert in einer einzigen Probe durch Titration unter Ausschluss von atmosphärischem CO_2 eingestellt und anschließend direkt das ζ -Potential gemessen. Der pH_{IEP} variiert je nach Alter der Probe, Feststoffkonzentration des α -Alumina und der Art der Messmethode (Zeta-sizer (diese Arbeit) oder Acoustic-sizer (z. B. [125])). Die bestimmten pH_{IEP} -Werte für α -Alumina_{Kup} und α -Alumina liegen innerhalb des aus der Literatur bekannten Bereichs von 8 bis 10 [139, 140]. Der pH_{IEP} für γ -Alumina wurde ebenfalls zu 8,7 bestimmt (Abbildung 4.12 c), was in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten ist.

Die Linien in Abbildung 4.12 (a, b und c) beschreiben die nach Gleichung 2.27 berechnete Kantenladung mit einem Verhältnis von 72 % Silica und 28 % Alumina, entsprechend dem strukturellen Al-Anteil von 10,32 % aus der Summenformel des Febex-Bentonits (Gleichung 3.1). Die für die Berechnung der Kantenladung verwendeten ζ -Potentiale von Silica und den verschiedenen Alumina-Modifikationen sind in Tabelle 6.3 und 6.4 und die daraus berechneten Kantenladungen in Tabelle 6.5 gegeben. Wird die Ladung von α -Alumina und γ -Alumina für die Berechnung der Kantenladung verwendet, zeigt sich

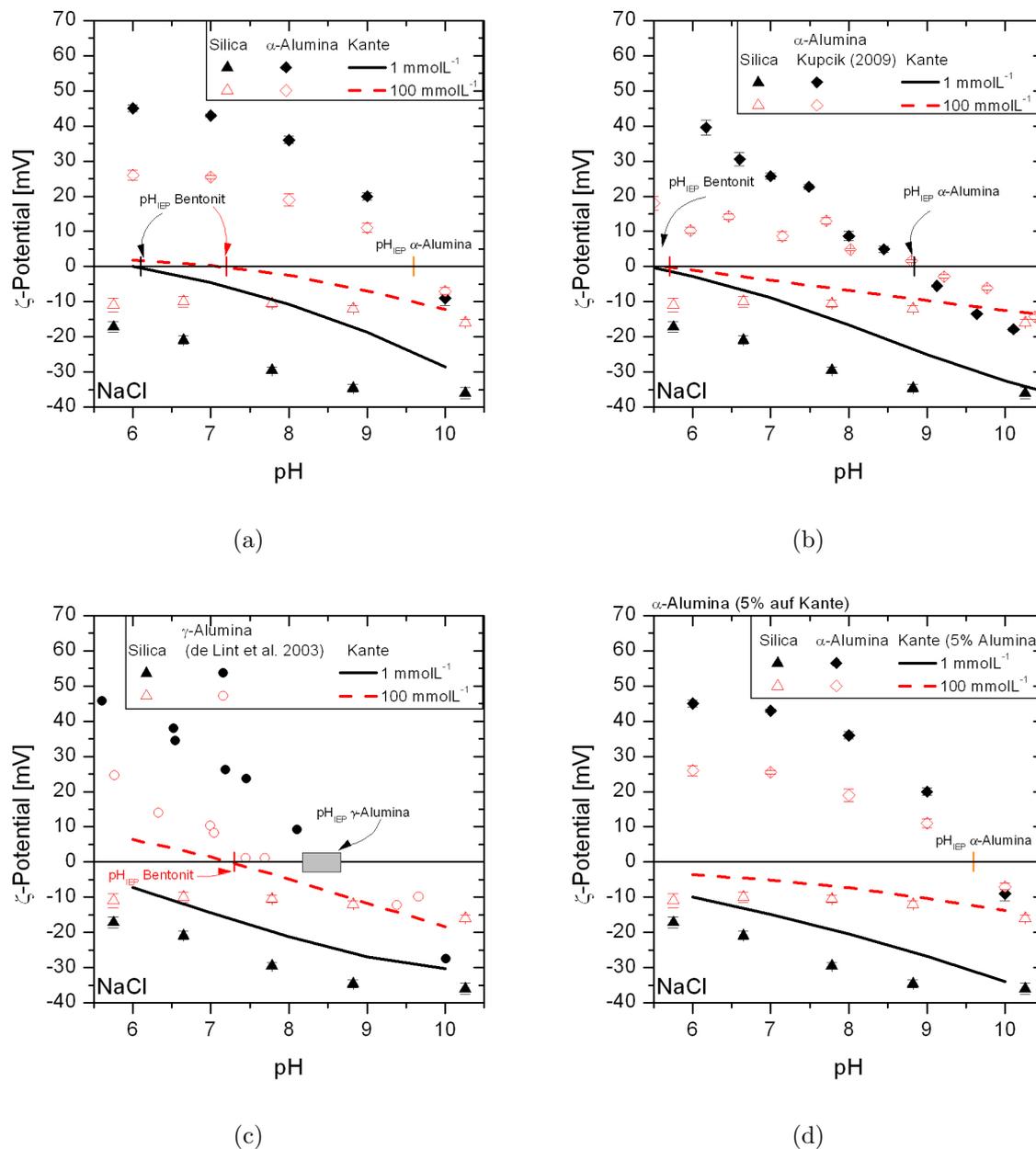


Abbildung 4.12: Gemessene ζ -Potentiale von Silica (Dreiecke) und α -Alumina (Rauten) (a, d). Die Kantenladung wurde außerdem mit Literaturdaten von α -Alumina (Kupcik et al. [138]) sowie γ -Alumina (de Lint et al. [95]) abgeschätzt (b, c). Die durchgezogenen Linien zeigen die nach Gleichung 2.27 berechneten Kantenladungen für die beiden gemessenen Na-Konzentrationen. Für die Berechnung der Kantenladung wurde in (a), (b) und (c) mit einem strukturellen Al-Anteil von 10,5 % sowie in (d) mit einem strukturellen Al-Anteil von 5 % gerechnet.

für eine Na-Konzentration von $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine vergleichbare Kantenladung mit einem pH_{IEP} von $\sim 7,5$ (Abbildung 4.12 a, c); bei der Berechnung mit $\alpha\text{-Alumina}_{\text{Kup}}$ wird ein erniedrigter pH_{IEP} von 5,7 berechnet (Abbildung 4.12 c). Für $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Elektrolytlösung wurde der pH_{IEP} für $\alpha\text{-Alumina}$ mit 6,1 berechnet, während er mit $\alpha\text{-Alumina}_{\text{Kup}}$ bei einem Wert von 5,5 liegt. Mit den ζ -Potentialen des $\gamma\text{-Alumina}$ konnte kein pH_{IEP} berechnet werden, da die Kante hier im gesamten untersuchten pH-Bereich negativ abgeschätzt wird.

In den bisher vorgestellten Rechnungen wurde die Kantenladung mit einem strukturellen Al-Anteil von 10,32 % berechnet. Der Al-Anteil der Febex-Bentonitkolloide schwankt jedoch je nach Literaturangabe. Für die hier verwendeten Febex-Bentonitkolloide konnte mit Gravimetrie und ICP-MS-Analyse ein Al-Anteil von 8,09 % bestimmt werden, während von Missana et al. [88] ein struktureller Al-Anteil von 6,9 % für Febex-Bentonitkolloide angegeben wird. Um den Einfluss eines minimalen Al-Gehalts der Tonmineralstruktur auf die Kantenladung abzuschätzen, wurde zusätzlich mit einem Al-Anteil von 5 % gerechnet. Hierzu wurde in Gleichung 2.27 das Silica/Alumina-Verhältnis von 87,4 % Silica zu 12,6 % Alumina verwendet. Die Berechnung der Kantenladung fand mit $\alpha\text{-Alumina}$ statt und ergab für beide Elektrolytkonzentrationen (1 bzw. $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) durchweg eine negative Kantenladung (Abbildung 4.12 d).

Die höchsten Kantenladungen wurden mit $\alpha\text{-Alumina}$ und die niedrigsten mit einem strukturellen Al-Anteil von 5 % berechnet. Die Verringerung des Al-Anteils an der Kante von 10,3 % auf 5 % ergab eine maximale Erniedrigung der Kantenladung von $\pm 10 \text{ mV}$. Die Kantenladungen für $\alpha\text{-Alumina}_{\text{Kup}}$ und $\gamma\text{-Alumina}$ liegen zwischen den beiden Kantenladungen von $\alpha\text{-Alumina}$ und 5 % strukturellem Al-Anteil. Da die Kantenladung über das ζ -Potential von Silica und Alumina abgeschätzt wird und die hierfür verwendeten ζ -Potentiale eine Näherung der Oberflächenpotentiale von Silica und Alumina sind, ist diese Abweichung von $\pm 10 \text{ mV}$ als gering anzusehen.

Die berechnete Kantenladung mit $\alpha\text{-Alumina}$ und $\gamma\text{-Alumina}$ bei einer Na-Konzentration von $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Abbildung 4.12 a, c) stimmt mit den Messungen der Kolloidstabilität (Abbildung 4.2) überein. Der pH_{IEP} wurde für beide Alumina-Modifikationen auf 7,3 bestimmt. Das Stabilitätsverhältnis W_{gem} nimmt erst bei einem pH-Wert > 7 zu. Das ist der pH-Bereich, bei dem eine negative Kantenladung abgeschätzt wird. Für

eine $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl-Elektrolytlösung bei $\text{pH} > 7$ ist die Koagulationsgeschwindigkeit im Rahmen der Messzeit der Koagulationsuntersuchungen nicht auflösbar. Somit können die Febex-Bentonitkolloide in einer $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl-Elektrolytlösung im Rahmen dieser Arbeit als stabile Suspension angesehen werden. Diese Beobachtung wird durch eine durchweg negative Kantenladung in den Berechnungen mit γ -Alumina und α -Alumina_{Kup} bestätigt. Der generelle Trend zu höherer Kolloidstabilität mit zunehmendem pH-Wert und abnehmender Elektrolytkonzentration kann mit allen berechneten Kantenladungen bestätigt werden, da diese durchweg mit steigendem pH-Wert und abnehmender Elektrolytkonzentration ein höheres negatives ζ -Potential aufweisen.

Abschätzen der Flächen- und Kantenladung für das CaCl_2 -System: Im CaCl_2 -System sind die ζ -Potentiale der Febex-Bentonitkolloide im gesamten betrachteten pH-Bereich negativ, wobei die niedrigsten ζ -Potentiale wie schon im NaCl-System im alkalischen Milieu beobachtet werden (Abbildung 4.13 a). Ein Ladungsnullpunkt für α -Alumina konnte im CaCl_2 -System nicht bestimmt werden (Abbildung 4.13 b). Hier wird das ζ -Potential durch die Sorption von Ca^{2+} -Ionen an der Oberfläche des α -Aluminas im alkalischen pH-Bereich zusätzlich erhöht (siehe Kapitel 2.2.3). Dies führt zu einem durchweg positiven ζ -Potential im gemessenen pH-Bereich. Die berechnete Kantenladung in $33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 -Elektrolytlösung zeigt einen pH_{IEP} von $\sim 9,4$ im Vergleich zum pH_{IEP} von $7,3$ im NaCl-System.

4.1.5 DLVO-theoretische Berechnungen

Als Beispiel für die DLVO-Modellrechnungen sind in Abbildung 4.14 (a) und (b) die berechneten KF-Wechselwirkungsenergien für eine NaCl-Elektrolytlösung bei pH 9 in Abhängigkeit des Kolloid-Kolloid-Abstandes exemplarisch dargestellt. Die Gesamtwechselwirkung setzt sich aus der London-van-der-Waals-Anziehung, der Hydratationskraft, der Born-Abstoßung und der elektrischen Doppelschicht-Rückstoßkraft zusammen. Bei einer Konzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ reicht die elektrische Doppelschicht-(EDL-)Rückstoßkraft bis zu einem Abstand von $> 30 \text{ nm}$ (Abbildung 4.14 a, c). Es bildet sich für die KF-Wechselwirkung und für die FF-Wechselwirkung eine Energiebarriere in der Gesamtwechselwirkung aus. Wird die Konzentration auf $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ angehoben, verringert sich

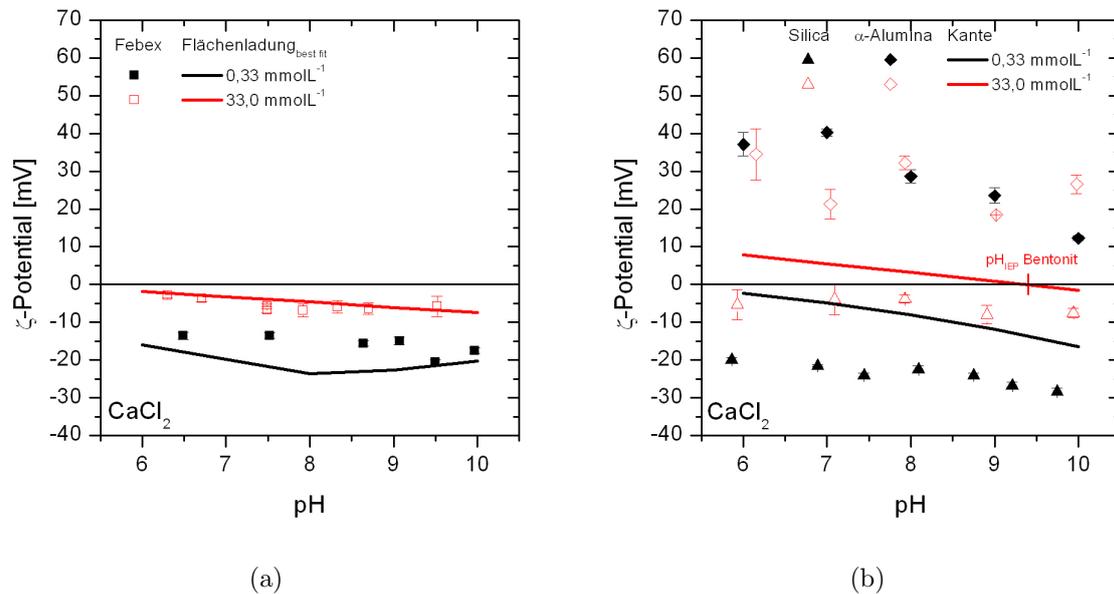


Abbildung 4.13: (a) Febex-Bentonitkolloid ζ -Potential in CaCl_2 -Elektrolytlösung. Datenpunkte zeigen die gemessenen ζ -Potentiale bei $0,33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (geschlossene Quadrate) sowie $33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (offene Quadrate) in Abhängigkeit des pH-Wertes. Die Linien in (a) sind die Flächenladungen_{best fit} nach der Anpassung des Potentials der Oberfläche der Tonmineral-Basalfächen an die W_{gem} -Werte. (b) Silica-(Dreiecke) und α -Alumina-(Rauten) ζ -Potentiale in CaCl_2 -Elektrolytlösung. Datenpunkte zeigen die gemessenen ζ -Potentiale bei $0,33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (geschlossene Symbole) sowie $33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (offene Symbole) in Abhängigkeit des pH-Wertes. Die Linien zeigen die abgeschätzten Kantenladungen, die nach Gleichung 2.27 mit einem Verhältnis von 87,4 % Silica und 12,6 % Alumina berechnet wurden.

die Dicke der elektrischen Doppelschicht, welche annähernd durch κ^{-1} gegeben ist (Gleichung 2.25). Durch die deutlich verringerte Reichweite ($\leq 5 \text{ nm}$) der EDL-Wechselwirkung überwiegt die London-van-der-Waals-Anziehung und die KF-Gesamtwechselwirkung wird anziehend (Abbildung 4.14 b). Bei der FF-Gesamtwechselwirkung bildet sich ein sekundäres Minimum bei einem Abstand von $\sim 5 \text{ nm}$ mit einer Tiefe von $\sim 35 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ aus (Abbildung 4.14 d). Eine weitere Annäherung wird durch eine Energiebarriere von $\sim 476 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ bei einem Abstand von $\sim 1,2 \text{ nm}$ verhindert.

Theoretisches W_{DLVO} : Über die Höhe der Energiebarriere der mit dem DLVO-Ansatz berechneten Gesamtwechselwirkung kann nach Gleichung 2.50 ein theoretisches Stabilitätsverhältnis W_{DLVO} berechnet werden. Für die Berechnungen wurden die durch die lineare Anpassung an die ζ -Potentiale der Febex-Bentonitkolloide erhaltenen Flächenladungen und die Ergebnisse aus der Berechnung der Kantenladungen der unterschiedli-

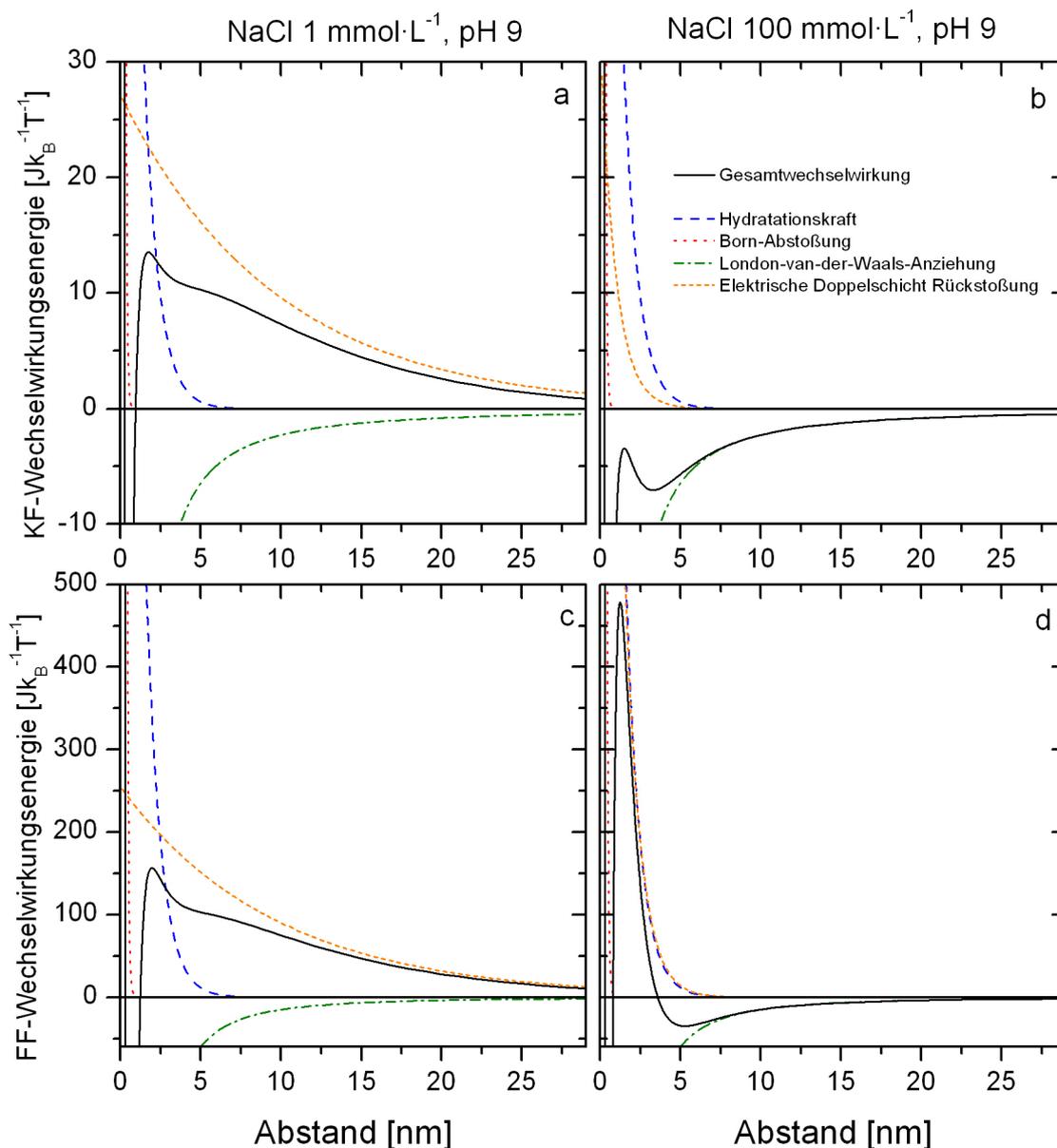


Abbildung 4.14: Berechnung der Kante-Fläche-Wechselwirkungsenergie (a, b) und der Fläche-Fläche-Wechselwirkungsenergie (c, d) im NaCl-System bei pH 9. Die Hydratationskraft, Born-Abstoßung und London-van-der-Waals-Anziehung sind für beide Konzentrationen gleich. Die Reichweite der elektrischen Doppelschicht erhöht sich bei niedriger Elektrolytkonzentration (a und c, $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) und die abstoßenden Kräfte überwiegen daher die Gesamtwechselwirkung. Für eine hohe Elektrolytkonzentration ($100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) wird in der KF-Wechselwirkung eine anziehende Gesamtwechselwirkung berechnet (b). Bei der FF-Wechselwirkung bildet sich dagegen ein sekundäres Minimum bei einem Abstand von $\sim 5 \text{ nm}$ mit einer Tiefe von $\sim 35 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ aus (d).

chen Alumina-Modifikationen (α -Alumina, α -Alumina_{Kup}, γ -Alumina und 5 % struktureller Al-Anteil) verwendet. Die so erhaltenen W_{DLVO} -Werte sind für das NaCl-System in Tabelle 4.2 und für das CaCl₂-System in Tabelle 4.3 im Vergleich zu den gemessenen Stabilitätsverhältnissen W_{gem} aufgelistet. Es zeigt sich, dass die theoretisch berechneten W_{DLVO} -Werte dem experimentell gefundenen Trend höherer Kolloidstabilität bei höherem pH-Wert und niedrigerer Elektrolytkonzentration folgen (Abbildung 4.15). Jedoch stimmen die gemessenen W_{gem} -Werte und die theoretisch berechneten W_{DLVO} -Werte für die vier betrachteten Kantenladungen nicht überein (Abbildung 4.15). Auffällig ist, dass für 1 mmol · L⁻¹ die W_{DLVO} -Werte im niedrigen pH-Bereich unterschätzt werden und erst bei pH \sim 10 vergleichbare W_{DLVO} -Werte berechnet werden. Für 100 mmol · L⁻¹ prognostiziert das Modell im niedrigen pH-Bereich \leq 8,5 eine höhere Kolloidstabilität, während für hohe pH-Werte zu niedrige Stabilitätswerte berechnet werden. Die Variation der Kantenladung in 1 mmol · L⁻¹ NaCl-Elektrolytlösung ergibt eine maximale Schwankungsbreite der berechneten W_{DLVO} -Werte von ca. einer halben Größenordnung, während in 100 mmol · L⁻¹ NaCl-Elektrolytlösung keine Variation feststellbar ist (Abbildung 4.15).

Die W_{DLVO} -Werte im CaCl₂-System mit 0,33 mmol · L⁻¹ Elektrolytlösung zeigen eine vergleichbare Tendenz wie in einer 1 mmol · L⁻¹ NaCl-Elektrolytlösung (Tabelle 4.3). Im pH-Bereich zwischen 7 und 9 sind die berechneten W_{DLVO} -Werte wiederum niedriger als die gemessenen W_{gem} -Werte und überschreiten die Höhe der W_{DLVO} -Werte bei einem pH-Wert von 10.

Anpassen der Flächenladung ($W_{DLVO, best\ fit}$): Zur Sensitivitätsabschätzung des Modells wurde ein inverser Ansatz gewählt: Die Kantenladung wurde entsprechend den Ergebnissen der Abschätzung der unterschiedlichen Aluminaphasen (α -Alumina, α -Alumina_{Kup}, γ -Alumina und 5 % struktureller Al-Anteil) berechnet und konstant gehalten. Die Flächenladung an den Tonmineral-Basalfächen wurde iterativ variiert, bis die über Gleichung 2.50 berechneten Stabilitätsverhältnisse W_{DLVO} mit den W_{gem} -Werten übereinstimmten (Abbildung 4.15). Als Vergleich der erhaltenen Stabilitätsverhältnisse wurde der Mittelwert $W_{DLVO, best\ fit}$ der über diese Anpassung erhaltenen Werte in Tabelle 4.2 mit angegeben. Für das CaCl₂-System wurde die Anpassung nur mit α -Alumina durchgeführt. Daher ist in Tabelle 4.3 nur ein $W_{DLVO, best\ fit}$ -Wert ohne Fehler angege-

Tabelle 4.2: Gemessene Stabilitätsverhältnisse W_{gem} für Febex-Bentonitkolloide, theoretische W_{DLVO} -Werte berechnet nach Gleichung 2.50 für die unterschiedlichen Kantenladungen ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3\text{Kup}}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und 5 % struktureller Al-Anteil) sowie der Mittelwert $W_{\text{DLVO, best fit}}$ der unterschiedlichen Kantenladungen (Al_2O_3) nach der Anpassung der Flächenpotentiale.

Konz. [mmol · L ⁻¹]	pH	W_{gem}	W_{DLVO}				$W_{\text{DLVO, best fit}}$
			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3\text{Kup}}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	5 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Kante							$\overline{\text{Al}_2\text{O}_3}$
1	6	6720 ± 1877	572	687	619	1202	6717 ± 210
1	7	9810 ± 220	784	1102	1057	1913	9918 ± 367
1	8	12900 ± 4138	1303	2306	2407	3513	13028 ± 449
1	9	16000 ± 3856	2898	6120	7219	7700	16124 ± 454
1	10	19100 ± 4604	9622	16840	25077	20522	19236 ± 567
100	6	1 ± 0,2	9	9	9	9	1 ± 0,01
100	7	2 ± 0,3	9	9	9	9	2 ± 0,01
100	8	5 ± 0,4	9	9	9	9	5 ± 1
100	9	13 ± 1	9	9	10	9	12 ± 1
100	10	34 ± 5	10	10	10	10	31 ± 3

Tabelle 4.3: Gemessene Stabilitätsverhältnisse W_{gem} für Febex-Bentonitkolloide sowie die berechneten Stabilitätsverhältnisse W_{DLVO} und $W_{\text{DLVO, best fit}}$ für CaCl₂-Elektrolytlösungen.

Konz. [mmol · L ⁻¹]	pH	W_{gem}	W_{DLVO}	$W_{\text{DLVO, best fit}}$
Kante		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
0,33	6	2 ± 0,4	2	2
0,33	7	18 ± 3	6	18
0,33	8	211 ± 20	19	210
0,33	9	173 ± 89	66	174
0,33	10	69 ± 12	283	68
33	6	1 ± 0,2	1	1
33	7	1 ± 0,2	1	1
33	8	1 ± 0,2	1	1
33	9	1 ± 0,2	1	1
33	10	1 ± 0,2	1	1

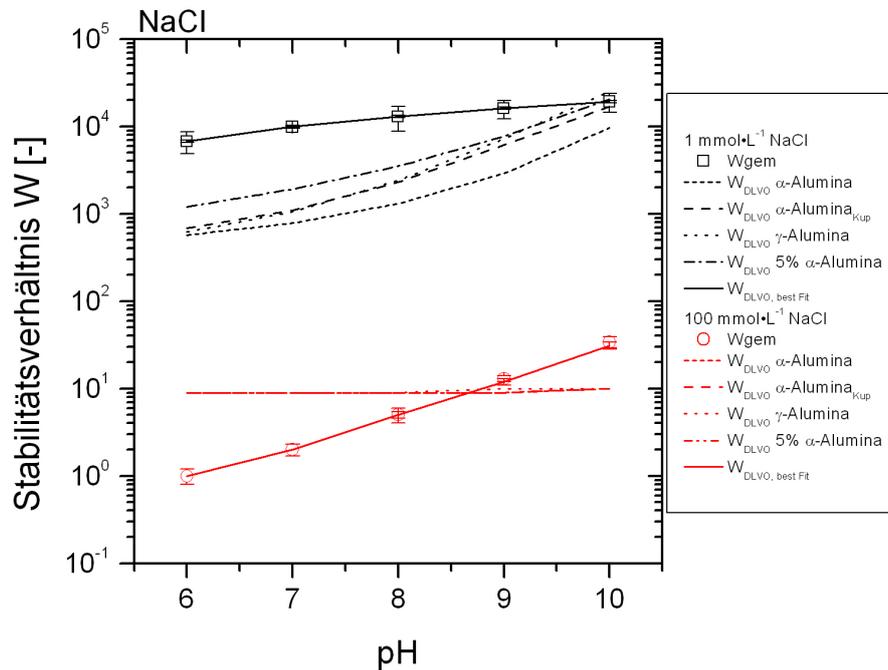


Abbildung 4.15: Vergleich der gemessenen Stabilitätsverhältnisse W_{gem} mit den nach der DLVO-Theorie berechneten W_{DLVO} mit den Kantenladungen aus α -Alumina, α -Alumina_{Kup}, γ -Alumina und 5 % α -Alumina sowie das $W_{\text{DLVO, best fit}}$ nach der Anpassung der Flächenladungen (Daten aus Tabelle 4.2).

ben. Von diesen angepassten Flächenladungen der Tonmineral-Basalflächen wurden die Mittelwerte Flächenladung_{best fit} berechnet und für das NaCl-System als Punkte in Abbildung 4.11 (b) sowie für das CaCl₂-System als Linien in Abbildung 4.13 (a) eingezeichnet. Es zeigt sich, dass zur Anpassung der W_{DLVO} -Werte eine Variation der Flächenladungen der Tonmineral-Basalflächen erforderlich ist. Verglichen mit den gemessenen ζ -Potentialen der Febex-Bentonitkolloide ergeben sich Abweichungen um maximal $\pm 15,9$ mV (100 mmol · L⁻¹ NaCl-Elektrolytlösung bei pH 6, Abbildung 4.11 b) und $\pm 4,1$ mV (0,33 mmol · L⁻¹ CaCl₂-Elektrolytlösung bei pH 8, Abbildung 4.13 a). Die modelltechnische Variation des Oberflächenpotentials der Basalflächen ist für 1 mmol · L⁻¹ NaCl bei pH 6 gegenüber dem ζ -Potential der linearen Anpassung an die gemessenen ζ -Potentiale mit $\pm 15,9$ mV sehr hoch. Bei diesem pH-Wert wurde jedoch für beide Elektrolytlösungen keine ζ -Potential-Messung durchgeführt (siehe Abbildung 4.11 a). Physikalisch gesehen ist aufgrund der Ladungskompensation durch den Elektrolyten bei einer 100 mmol · L⁻¹ Elektrolytkonzentration ein niedrigeres (weniger negatives) ζ -Potential als für 1 mmol · L⁻¹

zu erwarten. Für alle anderen pH-Werte im NaCl-System sowie im CaCl₂-System liegt die modelltechnische Variation des Oberflächenpotentials im Bereich des analytischen Fehlers der ζ -Potential-Messung (± 10 mV) für die Bentonitkolloide. Dies bedeutet, dass die Präzision der ζ -Potential-Messung zur Flächenladungsbestimmung nicht ausreicht, um die Stabilitätsverhältnisse exakt wiederzugeben.

Die Güte der modelltheoretischen Anpassung der Flächenladung und W_{DLVO} -Werte ist nicht von der verwendeten Alumina-Modifikation abhängig. Die angepassten Flächenladungen mit einem strukturellem Al-Anteil von 5 % auf der Kante sowie der einzelnen Alumina-Modifikationen (α -Alumina, α -Alumina_{Kup} und γ -Alumina) unterscheiden sich höchstens um ± 1 mV (Daten nicht dargestellt). Dies liegt ebenfalls innerhalb des Fehlers einer ζ -Potential-Messung.

Wechselwirkungsenergien: Die berechneten Energien für die verschiedenen Wechselwirkungen (KK, KF und FF) sowie die Gesamtwechselwirkung ($\sum (KK + KF + FF)$) sind in Abhängigkeit des Kolloid-Kolloid-Abstandes in Abbildung 4.16 dargestellt. Als Oberflächenpotential der Basalflächen wurden die Flächenladung_{best fit} (Tabelle 6.6) und als Ladung der Kante die abgeschätzten Kantenladungen mit α -Alumina (Tabelle 6.5) verwendet. Die Energiebarriere E_{max} nimmt für steigende pH-Werte bei konstanter Elektrolytkonzentration zu und signalisiert damit eine Erhöhung der Kolloidstabilität (Abbildung 4.16 a, c). Für die KK- und KF-Wechselwirkung wird eine anziehende Wechselwirkungsenergie für $pH \leq 8$ (KK) und $pH \leq 7$ (KF) bei einer Konzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ berechnet, während für die FF-Wechselwirkung nur rein abstoßende Kräfte über den gesamten pH-Bereich zu erkennen sind (Abbildung 4.16 e). Daher ist auch die berechnete Gesamtwechselwirkung abstoßend (Abbildung 4.16 g). Da für die KK- und KF-Wechselwirkungen anziehende Energien berechnet wurden, ist bei einem pH-Wert ≤ 7 und einer Elektrolytkonzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine Koagulation der Kolloide zu erwarten. In den Kolloidstabilitätsuntersuchungen wurde jedoch bei dieser Konzentration keine Koagulation der Febex-Bentonitkolloide im gesamten untersuchten pH-Bereich festgestellt (Abbildung 4.2 a). Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte das Abschirmen der Kantenladung durch ein Überlappen der Basalflächen-EDL sein. Tombácz und Szekeeres [127] beschreiben eine Abschirmung der Kantenladung durch eine überlappende Basal-

flächen-EDL für niedrige Elektrolytkonzentrationen. Bei hohen Elektrolytkonzentrationen von $\sim 10 - 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ nimmt die Dicke der EDL ab und die Kantenladung wird nicht mehr abgeschirmt [141, 142]. Dies geht konform mit Kolloidstabilitätsuntersuchungen, in denen bei einer NaCl-Elektrolytkonzentration von $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 6 eine Koagulation der Bentonitkolloide beobachtet wurde (Abbildung 4.2 a).

Die Geometrieannahmen für die Tonmineralplättchen beruhen auf AFM-Messungen an den Febex-Bentonitkolloiden mit einem Aspektverhältnis von 1:55 (Kapitel 3.1.1). Die Anzahl der für diese Berechnung verwendeten Tonmineralplättchen ist gering ($n = 10$). Mit einer umfassenderen Statistik ($n = 200$) haben Plaschke et al. [93] dagegen ein Aspektverhältnis von 1:10 für Febex-Bentonitkolloide gefunden. Eine Veränderung der Geometrieannahmen hin zu einer größeren Kanten-Oberfläche beeinflusst die Gesamtwechselwirkung, die weiterhin von der vergleichsweise großen abstoßenden Kraft zwischen den beiden Tonmineral-Basalfächen bestimmt ist. Dies zeigt sich z. B. in der Zunahme der KF-CCC von $229 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei einem Radius des Halbzylinders von 1 nm auf $246 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei einem Radius von 20 nm (Tabelle 6.11) und der KK-CCC von $106 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Radius: 1 nm) auf $127 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Radius: 20 nm). Die Gesamt-Wechselwirkungsenergie steigt dementsprechend von $153 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ bei einem Radius des Halbzylinders von 1 nm auf $209 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ bei einem Radius von 20 nm an (Abbildung 4.17).

Abbildung 4.16 (f) und (h) zeigt auf, dass bei einem Anstieg der Elektrolytkonzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ auf $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ die Energiebarriere zu kürzeren Abständen verschoben wird und die Barrierenhöhe stark zunimmt. Die Erhöhung der Flächenladung $g_{\text{best fit}}$ von $-31,0 \text{ mV}$ ($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Tabelle 6.6) auf $-25,4 \text{ mV}$ ($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Tabelle 6.6) hat dabei kaum einen Einfluss. Der größte Faktor in der Berechnung der Wechselwirkung ist die Doppelschicht-Dicke κ (Gleichung 2.44). Die Reichweite der EDL-Wechselwirkung nimmt für höhere Elektrolytkonzentrationen ab. So ist z. B. die Reichweite der EDL-Wechselwirkung bei einer Elektrolytkonzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} > 30 \text{ nm}$, während sie für $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \leq 5 \text{ nm}$ ist (Abbildung 4.14). Durch die geringere Reichweite der EDL-Wechselwirkungsenergie bei höheren Elektrolytkonzentration kann sich durch den Einfluss der London-van-der-Waals-Anziehung ein sekundäres Minimum ausbilden ($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Abbildung 4.14 b, d). Die Höhen der berechneten Energiebarrieren in den

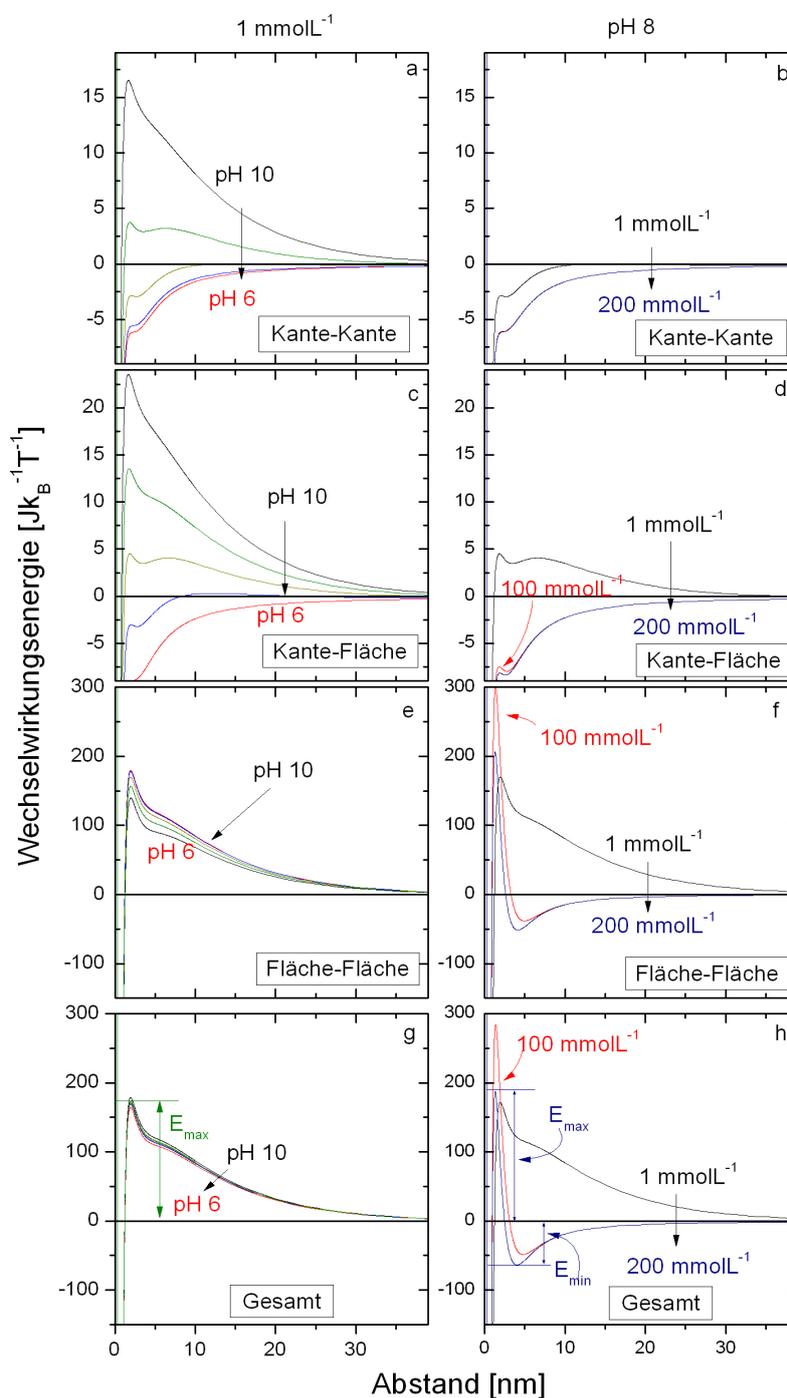


Abbildung 4.16: Kante-Kante- (a, b), Kante-Fläche- (c, d), Fläche-Fläche- (e, f) und Gesamt- (g, h) Wechselwirkungsenergie von Febex-Bentonitkolloiden in einer NaCl-Elektrolytlösung in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einer Konzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (links) sowie in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration bei $\text{pH } 8$ (rechts). Als Parameter für die Berechnungen wurden die Flächenladung_{best fit} sowie die abgeschätzte Kantenladung mit α -Alumina verwendet.

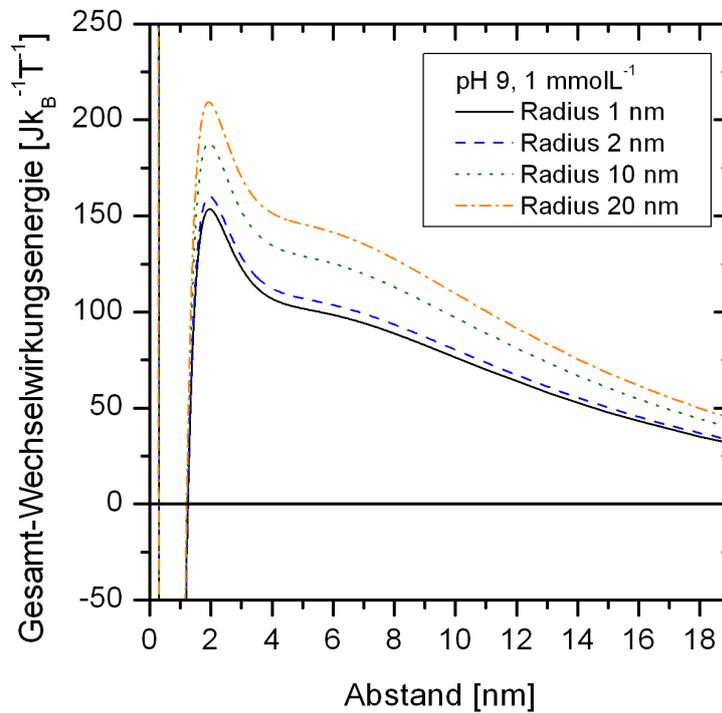


Abbildung 4.17: Variation des Kantenradius der DLVO-Berechnungen. Als Parameter für die Berechnungen wurden die Anpassung an die Febex-Bentonit- ζ -Potentiale sowie die abgeschätzte Kantenladung mit α -Alumina bei pH 9 und einer NaCl-Konzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ verwendet.

einzelnen Kontaktmodi haben ihren Ursprung in der Art der Berechnung der Wechselwirkungsenergie. Für die Berechnung der KK- und KF-Wechselwirkung wird κ nicht linear verwendet (Gleichung 2.42, 2.43 und 2.43) und hat dadurch keinen großen Einfluss auf die EDL-Wechselwirkungsenergie (Abbildung 4.14 a, b). Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die FF-EDL-Wechselwirkungsenergien zwischen einer Elektrolytkonzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Abbildung 4.14 f). Die FF-EDL-Wechselwirkungsenergie ist für Abstände $< 5 \text{ nm}$ wesentlich größer bei einer Elektrolytkonzentration von $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ als für $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dadurch wird bei $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine im Vergleich zu $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ hohe Energiebarriere berechnet. Erhöht man die Elektrolytkonzentration auf $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, verringert sich die Reichweite der EDL-Wechselwirkung ebenfalls, das sekundäre Minimum verschiebt sich zu geringeren Abständen und seine Tiefe nimmt zu: $4,8 \text{ nm}$ mit einer Tiefe von $E_{\min} = -48 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ bei $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $4,0 \text{ nm}$ mit einer Tiefe von $E_{\min} = -63 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ bei $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (siehe Abbildung 4.16 f und h).

Höhe der Energiebarriere: In der Literatur werden unterschiedliche Angaben zur Höhe der Energiebarriere, die durch thermische Bewegungsenergie der Kolloide überwunden werden kann, gemacht. Die Werte liegen zwischen $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ [56] und $E_{\max} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ [143]. Bei dieser Höhe der Energiebarriere wird eine reine diffusionskontrollierte Aggregation der sich annähernden Kolloide nicht behindert (CCC-Kriterium, siehe Kapitel 2.3.3).

In den Modellberechnungen wurde für eine Na-Konzentration $> 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ein sekundäres Minimum berechnet (Abbildung 4.16 h). Je nach Höhe der Energiebarriere und Tiefe des sekundären Minimums kann zwischen einer Annäherungen in das primäre Minimum (Überwindung der Energiebarriere) oder das sekundäre Minimum (Energiebarriere wird nicht überwunden) unterschieden werden. Ab einer Tiefe des sekundären Minimums von $6 - 7 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ findet nach Marmur [144] nur noch eine Agglomeration im sekundären Minimum statt. In einer neueren Untersuchung konnten Molina-Bolívar et al. [145] zeigen, dass die Annäherung ins primäre bzw. sekundäre Minimum von Latexkolloiden ebenfalls von deren Größe abhängt. So aggregieren kleine Kolloide ($\leq 100 \text{ nm}$) ausschließlich im primären Minimum, während größere Kolloide ($> 200 \text{ nm}$) bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen ($< 200 - 400 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) im sekundären Minimum aggregieren. Erst bei höheren Elektrolytkonzentrationen ($> 200 - 400 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) findet hier ebenfalls eine Aggregation im primären Minimum statt. Molina-Bolívar et al. [145] fanden für 200 nm große Latexkolloide, vergleichbar der Größe der in dieser Arbeit verwendeten Bentonitkolloide (siehe Kapitel 3.1.1), eine Aggregation im sekundären Minimum bis zu einer NaCl-Konzentration von $250 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Modelltheoretische Berechnungen von Séquaris [129] zeigen für Bodenkolloide im CaCl_2 -System und einen Kolloidradius von $200 - 300 \text{ nm}$ eine dominante Aggregation im sekundären Minimum.

Wie bereits für die Höhe der Energiebarriere diskutiert, finden sich in der Literatur ebenfalls unterschiedliche Angaben bezüglich der Tiefe des sekundären Minimums E_{\min} zur Destabilisierung von suspendierten Kolloiden (Flokkulation). Aus der Literatur sind Werte für die thermische Energie zur Flokkulation zwischen $|E_{\min}| \sim 6 - 7 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ von [144] und $|E_{\min}| \sim 10 - 20 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ von [145, 146] angegeben. Für die Agglomeration im sekundären Minimum kann nach Gleichung 2.51 und 2.52 ein Stabilitätsverhältnis

W_{sek} berechnet werden. Hier ist die CCC mit dem Kriterium $W_{\text{sek}} \sim 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ bei $|E_{\text{min}}| = 5 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ erreicht [55, 56]. Die Modellrechnungen zeigen für Na-Konzentrationen von $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ein sekundäres Minimum mit der Tiefe von $|E_{\text{min}}| > 20 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$. Bei einer Elektrolytkonzentration von $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ wurde in den Kolloidstabilitätsmessungen ein Stabilitätsverhältnis von $W_{\text{gem}} = 1 - 34$ bei pH 6 bis 10 gemessen (Tabelle 4.2). Es wird eine sofortige Agglomeration der Kolloide bei pH 6 und 7 beobachtet, während bei höheren pH-Werten zwischen 8 und 10 eine langsame Agglomeration gemessen wird. Da die verwendete Messmethode zur Untersuchung der Kolloidstabilität (siehe Kapitel 2.3.4) eine Unterscheidung zwischen der Aggregation im primären oder sekundären Minimum nicht zulässt, kann somit eine Aggregation der verwendeten Bentonitkolloide im sekundären Minimum nicht ausgeschlossen werden und wird auch von dem hier verwendeten Modellansatz prognostiziert.

Anpassen der CCC über E_{max} : In Abbildung 4.16 (b, d, f, h) ist die Wechselwirkung für eine Elektrolytkonzentration von $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, die gemessene Na-CCC bei pH 8, mit eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass das CCC-Kriterium von $E_{\text{max}} \sim 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ bzw. $E_{\text{max}} \sim 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ nicht eingehalten wird, da sich in der FF- und Gesamt-Wechselwirkung eine Energiebarriere $E_{\text{max}} > 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ ausbildet. Als Testfall für den DLVO-Ansatz wurde versucht, die gemessenen Na-CCC-Werte durch Variation der Elektrolytkonzentration bei angenommener konstanter Flächen- und Kantenladung so anzupassen, dass rein diffusive Annäherung mit einer Energiebarriere $E_{\text{max}} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ bzw. $E_{\text{max}} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ erreicht wird. Hierzu wurden jeweils die gemessenen ζ -Potentiale der Febex-Bentonitkolloide (Tabelle 6.2) und die Flächenladung $_{\text{best fit}}$ (Tabelle 6.6) mit allen berechneten Kantenladungen (α -Alumina, α -Alumina $_{\text{Kup}}$, γ -Alumina und 5 % struktureller Al-Anteil) verwendet. Die Konzentrationen, die benötigt wurden, um in den einzelnen Kontaktmodi (KK, KF, FF und Gesamt) das Kriterium $E_{\text{max}} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ bzw. $E_{\text{max}} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ zu erfüllen, sind im Anhang in den Tabellen 6.7, 6.8, 6.9 und 6.10 gegeben.

In allen Berechnungen wurde für die Gesamt- und FF-Wechselwirkung immer eine höhere Elektrolytkonzentration als die gemessene Na-CCC benötigt, um das Kriterium $E_{\text{max}} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ bzw. $E_{\text{max}} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ zu erreichen. Ein Trend zu höheren Elektrolytkonzentrationen im alkalischen pH-Bereich ist nicht festzustellen, was auch aufgrund

der fehlenden Abhängigkeit des ζ -Potentials vom pH-Wert zu erwarten ist. Die Gesamtwechselwirkung wird durch einfaches Aufsummieren der Wechselwirkungen der einzelnen Kontaktmodi errechnet. Dadurch wird sie von der immer abstoßenden FF-Wechselwirkung dominiert und die angepassten Konzentrationen sind im Vergleich zur Na-CCC zu hoch. Mehrere Gründe können dafür verantwortlich sein:

1.) Die kurzreichweitigen Wechselwirkungsenergien (< 5 nm) werden im Modell überschätzt. In allen berechneten Kurven tragen Born-Abstoßung und Hydratationskräfte maßgeblich zur Kolloid-Kolloid-Abstoßung bei (siehe Abbildung 4.14).

2.) Die Agglomeration wird durch die Ausbildung eines sekundären Minimums begünstigt. Eine Deflokkulation von Kolloiden ist ab einer Tiefe des sekundären Minimums von $|E_{\min}| \geq 5 - 20 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ [55, 56, 144–146] nicht mehr möglich. In den Modellrechnungen wurde die Ausbildung eines sekundären Minimums berechnet, dessen Betrag immer bei $|E_{\min}| \geq 20 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ liegt. Aus den Modellrechnungen geht somit hervor, dass die Agglomeration der Kolloide im sekundären Minimum stattfinden kann und die Energiebarriere in diesem Fall nicht überwunden werden muss.

3.) Die Geometrieannahmen für die Berechnung der Wechselwirkungsenergien sind mit einem Aspektverhältnis von 1:55 im Vergleich zu den Daten aus der Literatur von Plaschke et al. [93] von 1:10 relativ hoch. Durch eine größere Kanten-Oberfläche wird der Einfluss der FF-Wechselwirkung auf die Gesamtwechselwirkung minimiert.

Ein Vergleich der angepassten Na-CCC-Konzentration aus dem KF-Kontaktmodus mit den gemessenen Na-CCC-Werten ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Sowohl die berechnete KF-Na-CCC als auch die gemessenen Na-CCC nehmen mit steigendem pH-Wert zu. Dabei werden für das Kriterium $E_{\max} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ generell niedrigere Werte als die Na-CCC berechnet, während sie für das Kriterium $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ diese nur bei pH 8 und 9 unterschreiten. Nach Jasmund und Lagaly [20] können alle drei Kontaktmodi bei Tonmineralplättchen vorkommen. Bei den niedrigen verwendeten Kolloid-Konzentrationen von $3,7 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4} \%$ w/w herrscht keine bevorzugte Einregelung der Tonmineralplättchen vor [20]. Durch die große Oberfläche der Tonmineral-Basalfäche ist der FF-Kontaktmodus im alkalischen Bereich am häufigsten vorzufinden. Die Annäherung im KF-Kontaktmodus ist vor allem im sauren bis circum-neutralen pH-Bereich (6 – 7) vorherrschend, da hier die

Kantenladung der Alumina-Modifikationen positiv (Abbildung 4.12) und die Flächenladung negativ geladen ist [20]. Nach Secor und Radke [141] wird die Kantenladung ab einer Elektrolytkonzentration von $\sim 10 - 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ nicht mehr durch die Basalflächen-EDL abgeschirmt. In diesem Elektrolytkonzentrationsbereich ist auch in den theoretischen Berechnungen von Chang und Sposito [142] eine Schwächung bzw. kein Einfluss des Spill-Over-Effektes auf die Kante-Fläche-Wechselwirkung zu beobachten. Die gemessenen Na-CCC-Werte sowie die berechneten Konzentrationen im KF-Kontaktmodus liegen oberhalb von $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, weshalb die Aggregation im KF-Kontaktmodus durch die Abschirmung der Kantenladung nicht behindert sein sollte.

Oberflächenpotentiale: Für die DLVO-Berechnungen wurde das Oberflächenpotential der Tonmineral-Basalfläche über das gemessene ζ -Potential der verwendeten Bentonitkolloide abgeschätzt. Eine ζ -Potential-Messung ist aufgrund der Distanz der Scherfläche zur Oberfläche aber immer nur eine Näherung an das reale Potential einer Oberfläche, welches in der Regel höher, also negativer, als das gemessene ζ -Potential ist (siehe Abbildung 2.5). Das Basalflächen-Oberflächenpotential ist unabhängig von der Elektrolytlösung durch isomorphe Substitution permanent negativ geladen (siehe Kapitel 2.2.3). Für einen 1:1-Elektrolyt (z. B. NaCl) kann nach Gleichung 2.26 die Netto-Oberflächen-Ladungsdichte ausgerechnet werden. Unter der Annahme, dass die Scherfläche der ζ -Potential-Messung sich für eine Elektrolytkonzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und für $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ in gleicher Entfernung von der Oberfläche ausbildet, beschreiben die negativeren ζ -Potentiale bei einer Elektrolytkonzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ die Netto-Oberflächen-Ladung besser als für $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (siehe Abbildung 2.8 a). In der Anpassung der W_{gem} -Werte wurde das ζ -Potential um maximal $\pm 15,9 \text{ mV}$ im NaCl-System bei einer Elektrolytkonzentration von $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und um maximal $\pm 4,1 \text{ mV}$ im CaCl_2 -System bei einer Elektrolytkonzentration von $0,33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ variiert. Die so erhaltenen ζ -Potentiale sind physikalisch realistisch, da die Flächenladung $_{\text{best fit}}$ für $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ weniger negativ ist als die für $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Lediglich bei pH 10 ist durch die Anpassung eine stärker negative Flächenladung $_{\text{best fit}}$ für $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ erreicht worden, was aber physikalisch gesehen nicht richtig ist (Abbildung 4.11 b).

Mögliche Ladungsheterogenitäten durch unterschiedliche Kanten- und Flächenladun-

gen können mittels ζ -Potential-Messung nicht direkt bestimmt werden. Da in dieser Arbeit die Kantenladung über das ζ -Potential von Silica und verschiedenen Alumina-Modifikationen abgeschätzt wurde, ist eine Differenzierung der Kanten- bzw. Flächenladung im DLVO-Ansatz hier berücksichtigt.

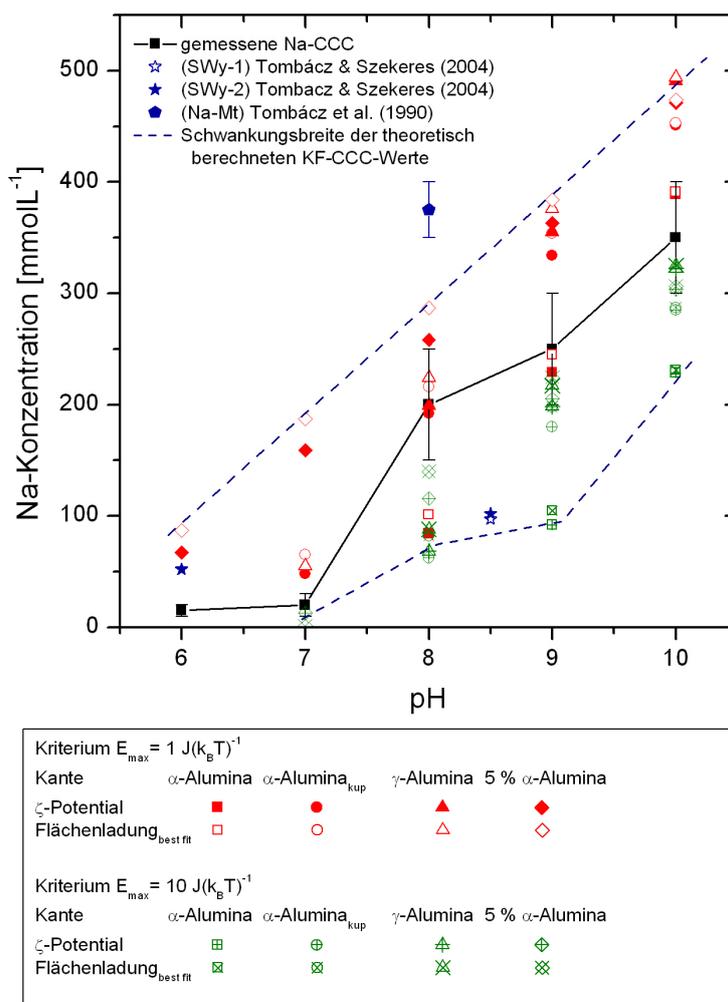


Abbildung 4.18: Mit dem DLVO-Ansatz über E_{\max} angepasste Konzentrationen für die Kante-Fläche-Wechselwirkung, die das Kriterium $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ und $E_{\max} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ erfüllen (Tabellen 6.7, 6.8, 6.9 und 6.10), im Vergleich zu den gemessenen Na-CCC-Werten (Abbildung 4.5 a) und den Literaturdaten von Tombác und Szekeres [127] sowie Tombác et al. [128].

4.1.6 Zusammenfassung der Stabilitätsuntersuchungen

- In den Stabilitätsuntersuchungen wurde die kritische Koagulationskonzentration (critical coagulation concentration, CCC) von Febex-Bentonitkolloiden untersucht. Für CaCl_2 - und MgCl_2 -Elektrolytlösungen wurde eine pH-unabhängige Ca-CCC bzw. Mg-CCC von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ gefunden. Im Fall von NaCl als Elektrolytlösung konnte eine pH-abhängige Na-CCC von $15 \pm 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 6, $20 \pm 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 7, $200 \pm 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 8, $250 \pm 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 9 und $350 \pm 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei pH 10 bestimmt werden. Die Zugabe von $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ gelöstem organischen Kohlenstoff in Form von Fulvinsäure (FA) erhöht die Ca/FA-CCC auf $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Eine Assoziation der Fulvinsäure mit der Oberfläche der Febex-Bentonitkolloide konnte durch röntgenmikroskopische Untersuchungen (STXM) gezeigt werden.
- Die beobachtete erhöhte Kolloidstabilität von Febex-Bentonitkolloiden im CaCl_2 - und MgCl_2 -System bei pH 7 – 9 konnte durch Vergleichsuntersuchungen mit Mischungen von SWy-2-Kolloiden/Aerosil90 auf den Einfluss des ursprungsbedingten amorphen Silica im Febex-Bentonit zurückgeführt werden und zeigt die Abhängigkeit der physikochemischen Eigenschaften von der Probenherkunft auf.
- Die durchgeführten Kolloidstabilitätsmessungen brachten eine gute Übereinstimmung mit den bereits bekannten Daten aus der Literatur für einen als Versatzmaterial diskutierten Bentonit und zeigen die Wichtigkeit der geochemischen Genese des in den Messungen verwendeten Bentonits.
- Die Kantenladung der Febex-Bentonitkolloide wurde über die ζ -Potentiale von Silica und Alumina abgeschätzt. Die Variation der Alumina-Modifikationen sowie unterschiedliche Al-Anteile in der Bentonitstruktur zeigten lediglich eine Abweichung der abgeschätzten Kantenladung von maximal $\pm 10 \text{ mV}$ (Linien in Abbildung 4.12 a – d). Unter Beachtung des Messfehlers der ζ -Potential-Messung ist die modelltheoretische Beschreibung der Bentonit-Kantenladung unabhängig von der gewählten Modellsubstanz möglich.

- Das über die Höhe der Energiebarriere E_{\max} berechnete theoretische Stabilitätsverhältnis W_{DLVO} folgt den experimentell gemachten Beobachtungen höherer Kolloidstabilität mit steigendem pH-Wert. Wird die Basalflächenladung um maximal $\pm 15,9$ mV im NaCl-System und um maximal $\pm 4,1$ mV im CaCl_2 -System variiert, können die in den Experimenten gemessenen Stabilitätsverhältnisse reproduziert werden (Abbildung 4.15). Dies bedeutet, dass es aufgrund des analytischen Fehlers der ζ -Potential-Messungen nur bedingt möglich ist, über die Stabilitätsverhältnisse die Kolloidstabilität zu prognostizieren.
- Basierend auf der DLVO-Theorie berechnete Wechselwirkungsenergien in einer $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl-Elektrolytlösung sind für die Kante-Kante- und Kante-Fläche-Wechselwirkung anziehend, wobei eine Koagulation in den Kolloidstabilitätsmessungen nicht beobachtet wurde. Der Unterschied zwischen den experimentellen Beobachtungen und den theoretischen Berechnungen wird mit einem Überlappen der Basalflächen-EDL und einer damit verbundenen Abschirmung der Kantenladung bei niedriger Ionenstärke $\leq 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ erklärt [141, 142].
- Der Vergleich der berechneten Kontaktmodi (Gesamt, Kante-Kante, Kante-Fläche und Fläche-Fläche) lässt die Vermutung zu, dass im pH-Bereich ≤ 7 die Bentonitkolloide im KF-Kontaktmodus agglomerieren. Bei höheren pH-Werten wird die Kantenladung deprotoniert und es herrschen abstoßende Kräfte zwischen Kante und Fläche vor, was zu höheren Na-CCC-Werten im alkalischen Bereich führt. Betrachtet man die theoretisch berechnete Na-CCC der Kante-Fläche-Wechselwirkung, so liegt diese innerhalb der Schwankungsbreite der experimentell bestimmten Na-CCC-Werte und der aus der Literatur bekannten CCC-Werte (Abbildung 4.18).
- Bei der Berechnung der theoretischen Na-CCC basierend auf der Energiebarriere $|E_{\max}|$ werden zu große Konzentrationen für die Gesamtwechselwirkung vorhergesagt. Ursache hierfür könnte ein Überschätzen der kurzreichenden Hydratationskräfte in den Modellrechnungen sein. Allerdings zeigen die Berechnungen die Ausbildung eines sekundären Minimums von $|E_{\min}| \gg 5 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ auf, so dass eine Aggregation in diesem sekundären Minimum möglich ist [55, 56, 144–146].

4.2 Untersuchungen zur Kolloidgenerierung

Bei der Untersuchung der Kolloidgenerierung an der Grenzfläche zwischen Bentonitbarriere und umgebendem Grundwasser wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: a) Die mögliche Kolloidneubildung bei der Mischung von Granit-Grundwasser und Febex-Porenwasser und die damit verbundene mögliche Verschiebung chemischer Gleichgewichte und b) die Bildung von Bentonitkolloiden durch Erosion an der direkten Grenzfläche zwischen kompaktiertem Bentonit und Kontaktwasser unterschiedlicher geochemischer Zusammensetzung.

4.2.1 Mischzone von Febex-Porenwasser und Grimsel-Grundwasser

Um eine mögliche Kolloidbildung in der Mischzone zwischen synthetischem Febex-Porenwasser (FPW) und Grimsel-Grundwasser (GGW) zu untersuchen, wurden geochemische Modellrechnungen sowie Mischungsexperimente zwischen den beiden Endgliedern FPW und GGW durchgeführt.

PHREEQC-Modellierungen: Die Ergebnisse der Modellierung der Mischzone zwischen FPW und GGW mit PHREEQC sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Es fällt auf, dass der höchste chemische Konzentrationsgradient im Bereich niedriger FPW/GGW-Verhältnisse auftritt. Als Beispiel sei der pH-Wert-Gradient genannt, der nach einem FPW/GGW-Verhältnis von ca. 30 % stark abflacht. Die Mineralphasen Calcit und Fluorit sind in diesem Bereich übersättigt (Sättigungsindex > 0) und können hier theoretisch gebildet werden. Interessanterweise sollten sich diese beiden Mineralphasen in Lösungen mit hohem FPW/GGW-Verhältnis wieder auflösen, ein Phänomen, das auch in Schadstofffahnen real beobachtet wird [147]. Das FPW ist im Gleichgewicht mit Quarz, jedoch untersättigt bezüglich Chalzedon und übersättigt gegenüber Gibbsit. Die geochemischen Modellrechnungen zeigen, dass die Mischzone der beiden Wässer ein dynamisches System darstellt, in dem die Bildung von Kolloiden, aber auch deren Auflösung, nicht ausgeschlossen werden kann. Unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit bestimmten Ca-CCC von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Abbildung 4.5) für Febex-Bentonitkolloide übersteigt die Ca-Konzentration

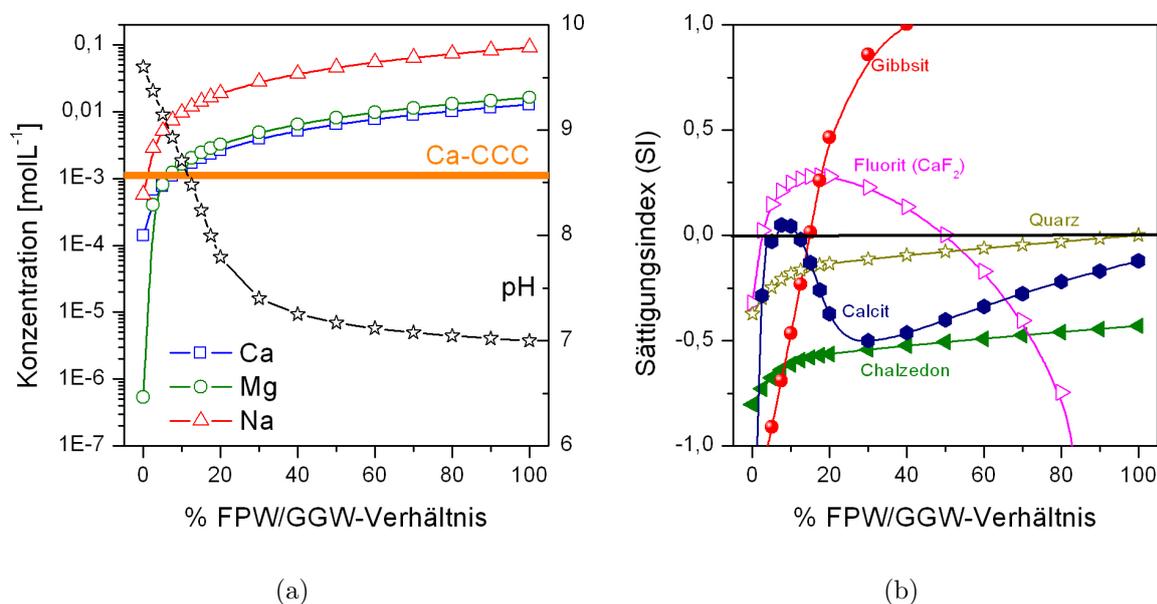


Abbildung 4.19: Geochemische Modellrechnungen der Mischzone mit PHREEQC als Funktion des FPW/GGW-Verhältnisses. In (a) ist die Entwicklung des pH-Wertes sowie der Konzentration von Ca, Mg und Na dargestellt. Die Daten der Ca-CCC sind aus Abbildung 4.5 übernommen. In (b) ist der Sättigungsindex (Gleichung 2.16) verschiedener Mineralphasen abgebildet.

in der Mischzone diesen Wert bei einem FPW/GGW-Verhältnis von ≥ 15 %. Somit ist zu erwarten, dass Tonmineralkolloide oder ihre Vorläufer (Hydroxyaluminosilatkolloide, HAS) bei gleichem kolloidalen Verhalten bei hohen FPW/GGW-Verhältnissen nicht stabil sind und aggregieren.

LIBD-Messungen: Die LIBD-Messungen des zeitlichen Verlaufs der Kolloid-Konzentration und -Größe bei verschiedenen FPW/GGW-Verhältnissen sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Bei einem FPW/GGW-Verhältnis von 10 % bleibt die Kolloid-Konzentration und -Größe über den gesamten Zeitraum von 136 Tagen konstant bei $\sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. einem Kolloiddurchmesser von 152 ± 18 nm. Diese Kolloid-Konzentration liegt etwa doppelt so hoch wie die in GGW gemessene Kolloid-Konzentration von $4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Abbildung 4.20, schraffierte Fläche). Diese zusätzliche Kolloidmasse entspricht einem Anstieg der Oberflächenplätze von $8 \cdot 10^{-10} - 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für die Sorption von Metalionen, wenn man 2,3 – 11,3 Sorptionsplätze pro nm² Kolloidoberfläche [148] annimmt. Die höchste Kolloid-Konzentration und -Größe ist im reinen FPW mit $360 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. ~ 660 nm zu finden. In allen FPW/GGW-Verhältnissen > 10 % nimmt die Konzentration

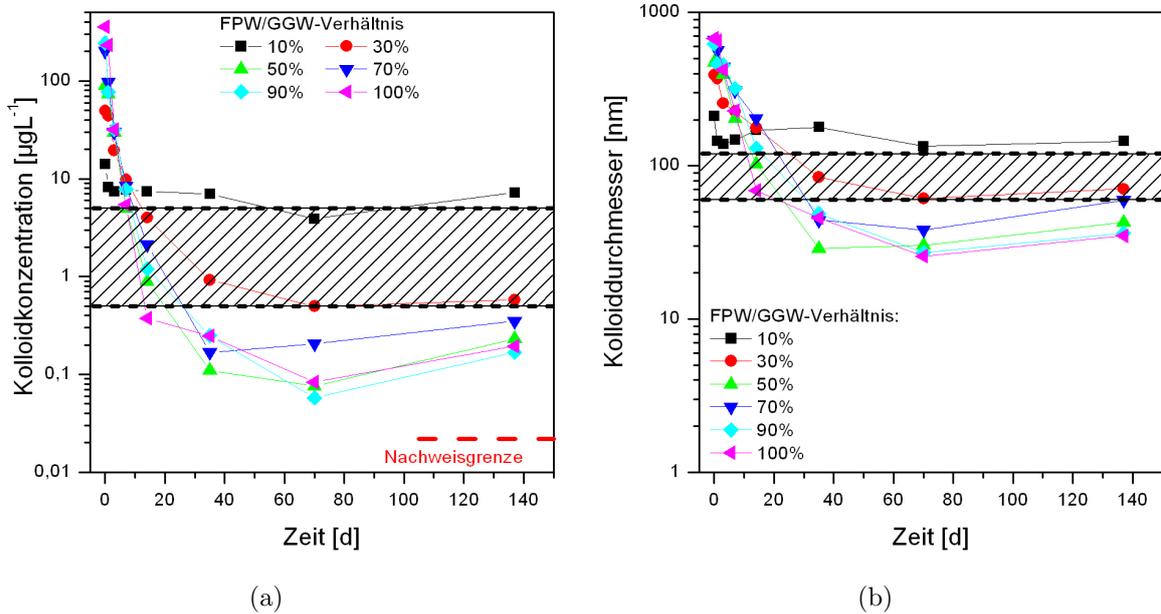


Abbildung 4.20: Zeitlicher Verlauf der Kolloid-Konzentration (a) und Kolloidgröße (b) gemessen mit der mobilen LIBD für verschiedene Mischungen von Febex-Porenwasser mit Grimsel-Grundwasser. Die rot gestrichelte Linie zeigt die Nachweisgrenze an. Die schraffierte Fläche zeigt die minimalen und maximalen Kolloid-Konzentrationen in Grundwasserproben aus der Migrationsscherzone in der GTS gemessen in den Jahren 2002 bis 2008 ($n = 25$) an.

und Größe der Kolloide über den Beobachtungszeitraum des Versuches kontinuierlich bis in den Bereich der Detektionsgrenze der LIBD ab.

Der Einfluss der Kolloide auf die Speziation von Spurenelementen kann mittels LIBD-Quantifizierung der Kolloide grob abgeschätzt werden. Die Oberfläche von kugelförmigen Kolloiden mit 30 nm Durchmesser und einer Anzahlkonzentration von $1,8 \cdot 10^6 \pm 1,1 \cdot 10^6 \text{ Pt} \cdot \text{mL}^{-1}$ (gemessen mit LIBD) in einer Lösung mit hohem FPW/GGW-Verhältnis wird maximal $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$ erreichen. Nimmt man 2,31 Sorptionsplätze pro nm^2 für diese Kolloide in Analogie zu niedrig kristallinem Ferrihydrit [149] an, so stehen ungefähr $1,9 \cdot 10^{13}$ Plätze ($\sim 3 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) für die Metallkomplexierung zur Verfügung. Die hinzugegebene Metallionenkonzentration liegt um Größenordnungen über diesem Wert. Somit können nach dieser Abschätzung nur unwesentliche Anteile von U, Eu und Th als oberflächengebundene Spezies vorliegen. Größere Kolloidoberflächen können bei Anwesenheit von gelartigen Kolloiden entstehen. Solche Kolloidstrukturen können von der LIBD jedoch aufgrund ihrer starken Hydratation nicht detektiert werden und

ihre Konzentration wird daher unterschätzt [101].

Einfluss der Kolloide auf Radionuklidspeziation: Um den Einfluss von Kolloiden auf die Radionuklidspeziation durch direkte Messung abzuschätzen, wurden Proben direkt nach dem Mischen sequentiell ultrazentrifugiert und mit ICP-MS analysiert. Leider ließ die Probenmenge nur eine Filtration pro Porengröße zu, so dass keine Fehlerabschätzung möglich war. Die Ergebnisse der Filtration sind in Abbildung 4.21 dargestellt. U(VI) wird im Filtrat des 1-kD-Filters zu über 70 % gefunden und liegt somit primär als gelöste Spezies vor, was basierend auf den Speziationsrechnungen (siehe Kapitel 2.5) auch zu erwarten ist. Th(IV) dagegen wird von allen Ultrafiltern mit einer Porengröße ≤ 1000 kDa zu 90 % zurückgehalten und liegt daher im Wesentlichen an größere Kolloide gebunden vor. Bei Europium variiert der mit 1 kDa filtrierbare Anteil zwischen 20 % und 65 % und für einen 1000-kDa-Filter zwischen 40 % und 70 %. Ein Trend mit zunehmendem FPW/GGW-Verhältnis ist nicht festzustellen. Die Ergebnisse für die Lösung mit einem Anteil von 10 % FPW sind für Th(IV) und Eu(III) nicht dargestellt, da die Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze der Messmethode (ICP-MS) lagen. Durch die starken pH-Wert-Änderungen bei den verschiedenen FPW/GGW-Verhältnissen und die stark verdünnten Filtrationslösungen kann eine Wechselwirkung von Th(IV) und Eu(III) mit Sorptionsplätzen an der Filtermembran (Polyethersulfon) nicht ausgeschlossen werden. Dies wurde in früheren Untersuchungen bereits beobachtet [150]. Die Ergebnisse zeigen auf, dass große Anteile von Th(IV) und Eu(III) kolloidal gebunden vorliegen können. Diese Anteile können jedoch durch Sorption an Filtern überschätzt werden. Eu(III) ist nach den Speziationsrechnungen (siehe Kapitel 2.5) für das FPW sowie das GGW übersättigt. Eine Abhängigkeit der Kolloidassoziation in Abhängigkeit mit dem FPW/GGW-Verhältnis ist jedoch nicht zu erkennen. Th(IV) liegt nach den Speziationsrechnungen nur im FPW übersättigt vor, wird aber über alle gemessenen FPW/GGW-Verhältnisse kolloidgebunden beobachtet.

TRLFS-Untersuchungen: Zur detaillierten Untersuchung der Speziation dreiwertiger Actinide sind TRLFS-Untersuchungen mit Cm^{3+} als Fluoreszenzsonde durchgeführt worden. Erste Untersuchungen wurden in GGW und in FPW unter Variation des pH-Wertes von 9.6 bis 7 durchgeführt (Abbildung 4.22). Im GGW ändert sich das Fluoreszenz-

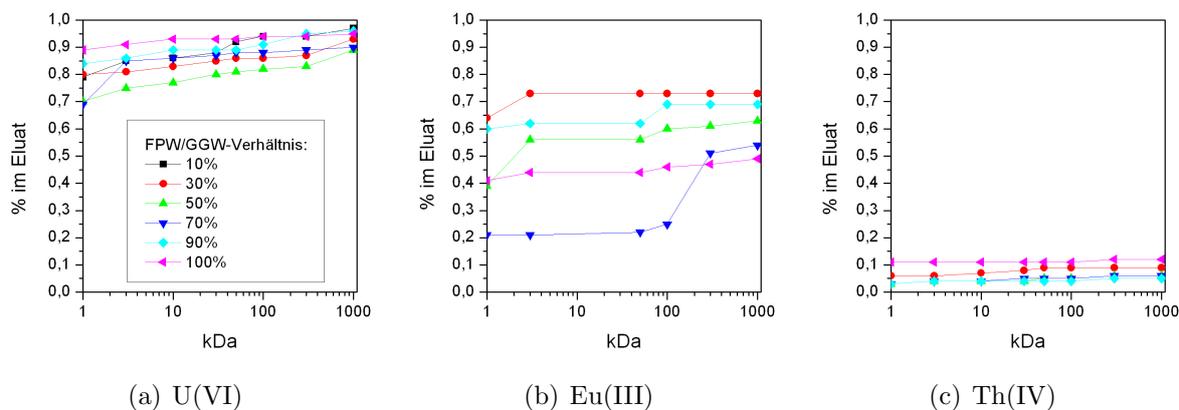


Abbildung 4.21: Elementkonzentration in % der Ausgangskonzentration von U(VI) (a), Eu(III) (b) und Th(IV) (c) im Eluat nach Filterdurchgang durch 1 kDa bis 1000 kDa Mikrosep-Filter.

Emissionsmaximum von 602,1 nm auf 602,6 nm minimal. Nach Speziationsrechnungen verändert sich die Speziation von 42 % $\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$, 37 % $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ und 16 % $\text{Cm}(\text{CO}_3)^+$ bei pH 9,6 auf 48 % Cm^{3+} , 27 % CmF^{2+} und 20 % $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ beim niedrigen pH-Wert. Das bei pH 7 vorhergesagte Aqua-Ion mit einer Peaklage von 593,8 nm [151] ist jedoch nicht zu erkennen. Die Spektren zeigen breite Emissionsbanden, was auf die Koexistenz verschiedener Spezies, unabhängig vom pH-Wert, hindeutet. Geckeis et al. [11] diskutierten bereits einen kolloidalen Charakter der Cm-Spezies im GGW, was in den Untersuchungen dieser Arbeit bestätigt wird. Offensichtlich reequilibriert die bei pH 9,6 gebildete, kolloidale Cm-Spezies bei der pH-Wert-Erniedrigung auf pH 7 nicht innerhalb von Stunden. Die beobachtete langsame Reaktionskinetik ist ebenfalls ein Hinweis auf kolloidale Spezies. Die gemessenen Fluoreszenz-Lebensdauern zeigen einen multi-exponentiellen Zerfall mit einer Lebensdauer von $\sim 150 \mu\text{s}$ (pH 9,6) bis $\sim 170 \mu\text{s}$ (pH 7) was einer Cm^{3+} -Spezies mit 3 H_2O -Molekülen in der ersten Koordinationsphäre entspricht. Diese langen Fluoreszenz-Lebensdauern sind nicht konsistent mit den berechneten Carbonato- und Hydroxospezies, jedoch charakteristisch für kolloidale Phasen vergleichbar mit den in Panak et al. [151] gefundenen Cm-Silicat(2)-Spezies.

TRLFS-Messungen in FPW zeigen eine Rotverschiebung der Fluoreszenz-Emissionsspektren mit zunehmendem pH-Wert. Das Spektrum bei pH 7 mit einer ausgebildeten Schulter bei niedriger Wellenlänge deutet auf das Vorhandensein von einigen Prozent an Aqua-Ion ($\lambda_{max} = 593,8 \text{ nm}$) hin, wie sie auch die Speziationsberechnungen prognostizie-

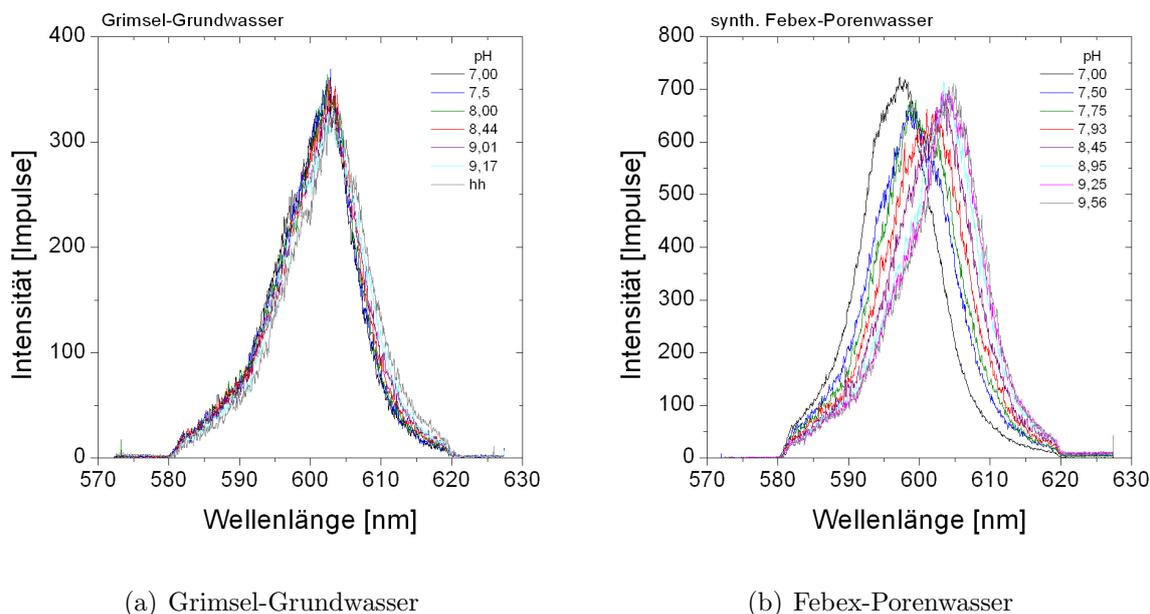
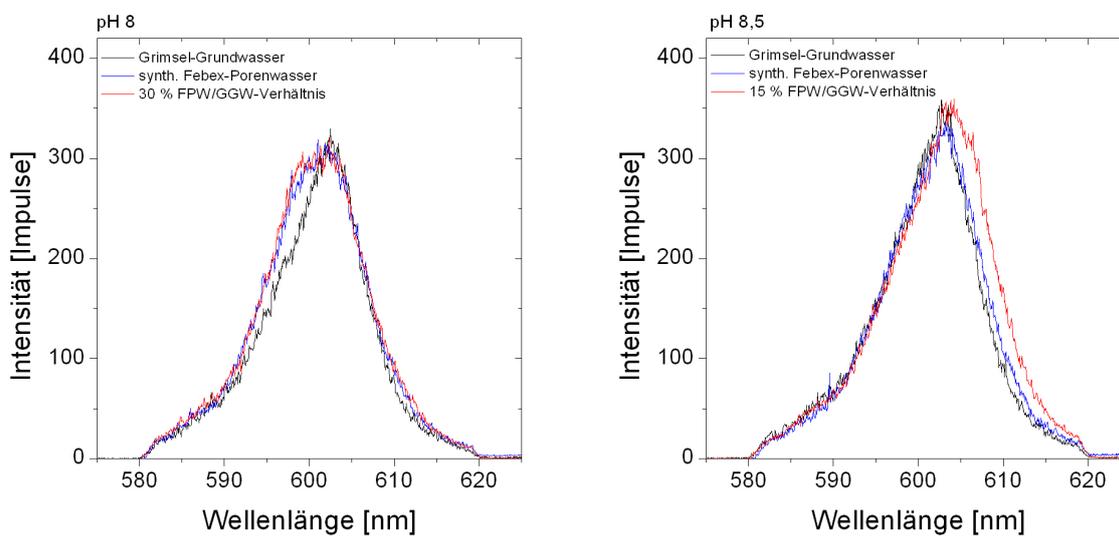


Abbildung 4.22: TRLFS Cm^{3+} -Fluoreszenzspektren für Grimsel-Grundwasser (a) und Febex-Porenwasser (b) unter Variation der pH-Werte.

ren. Die Rotverschiebung bei steigendem pH-Wert deutet an, dass zunehmend Carbonat-Komplexe gebildet werden. Jedoch deutet die Fluoreszenz-Lebensdauer erneut auf einen multi-exponentiellen Zerfall für hohe pH-Werte mit der Anwesenheit einer langsam zerfallenden Komponente mit einer Lebensdauer von $\sim 410 \mu\text{s}$ bei pH 9,6. Die Anwesenheit kolloidal gebundenen Curiums ist plausibel, kann aber nicht eindeutig anhand der TRLFS-Emissionsspektren identifiziert werden.

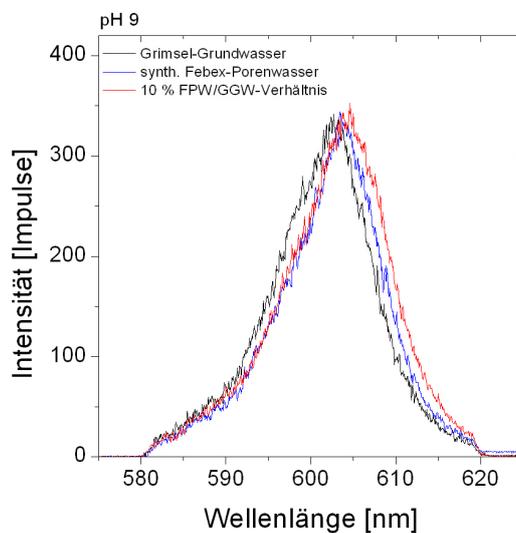
In einem zweiten Schritt wurden Fluoreszenz-Emissionsspektren für Cm in Lösung mit unterschiedlichen FPW/GGW-Verhältnissen gemessen und die erhaltenen Spektren mit denen in den beiden Endgliedern unter identischem pH-Wert verglichen (Abbildung 4.23). Bei FPW/GGW-Verhältnissen von $\geq 30\%$ sind die erhaltenen Spektren direkt mit dem Cm-Spektrum in reinem FPW vergleichbar. Bei niedrigeren FPW/GGW-Verhältnissen (10 – 15 %) unterscheiden sich die Spektren interessanterweise von denen der Endglieder bei entsprechendem pH-Wert. Die Fluoreszenzlebensdauer des Cm in den Lösungen mit niedrigem FPW/GGW-Verhältnis beträgt $\sim 200 \mu\text{s}$ im Vergleich zu $\tau = 80 \mu\text{s}$ gemessen in reinem FPW. Bei höheren FPW/GGW-Verhältnissen nehmen die Lebensdauern auf 140 – 170 μs ab (siehe Abbildung 4.24).

Bei Curium-Oberflächenkomplexen wie z. B. der $\text{Al-O-Cm}^{2 \pm x}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}$ -Spe-



(a) 30 % FPW/GGW-Verhältnis

(b) 15 % FPW/GGW-Verhältnis



(c) 10 % FPW/GGW-Verhältnis

Abbildung 4.23: Vergleich von TRFLS-Emissionsspektren von Cm^{3+} in Grimsel-Grundwasser (schwarz), Febex-Porenwasser (blau) und verschiedenen Mischungen (rot) mit (a) 30 %, (b) 15 % und (c) 10 % FPW/GGW-Verhältnis.

zies an der γ -Alumina-Kolloidoberfläche [152] (Peak-Maximum bei 601,2 nm bzw. 603,3 nm) und Cm^{3+} -Tonmineraloberflächenkomplexen [152, 153] sind Werte für die Fluoreszenzlebensdauer von ungefähr 110 μs bekannt. Curium, das an Hydroxyl-Aluminiumsilicat-(HAS-)Kolloide (in [109] Cm-HAS(2) genannt) gebunden ist, zeigt eine Lebensdauer von $88,3 \pm 5,2 \mu\text{s}$ mit einem Maximum der Fluoreszenzemission bei 601,8 nm. Die bei höheren pH-Werten vorkommende Cm-HAS(3)-Spezies ist durch ein Peak-Maximum bei 606,8 nm und eine wesentlich längere Lebensdauer von $518 \pm 25 \mu\text{s}$ gekennzeichnet. Sie deutet auf einen Einbau von Cm in die Kolloidmatrix mit nur $0,4 \pm 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ -Molekülen in der Cm-Hydrathülle hin. In reinen Silicatsystemen hat der kolloidale Cm-Silica(2)-Komplex bei pH-Werten > 7 ein Peak-Maximum von 603,2 nm und eine Lebensdauer von $198,2 \pm 7,2 \mu\text{s}$ (entsprechend $2,4 \pm 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ -Moleküle in der ersten Koordinationssphäre, siehe Gleichung 3.5), welche sehr gut zu der Cm-Spezies passt, die in den Lösungen mit einem FPW/GGW-Verhältnis von 10 - 15 % gefunden wurden. Diese Spezies bildet sich auch bei Silicatkonzentrationen unterhalb der Löslichkeit von amorphem Silica ($2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Si}$) bei $\text{pH} > 5$ [151]. Die Si-Konzentrationen in den hier verwendeten Lösungen liegen in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (siehe Tabelle 2.2).

Um die Assoziation des Cm mit den Kolloiden zu überprüfen, wurden Proben mit einem FPW/GGW-Verhältnis von 10 %, 15 % und 85 % nach der TRLFS-Messung ultrazentrifugiert und anschließend wurde der Überstand erneut gemessen (Abbildung 4.25). In den Lösungen mit einem FPW/GGW-Verhältnis von 10 % und 15 % verschwindet die Fluoreszenzintensität beinahe vollständig, was auf eine fast quantitative Assoziation des Cm^{3+} mit Kolloiden schließen lässt. Bei höheren FPW/GGW-Verhältnissen von 85 % kann eine teilweise Assoziation mit Kolloiden beobachtet werden. Die Cm-Fluoreszenzlebensdauern im Filtrat bei 85 % FPW/GGW-Verhältnis zeigen einen monoexponentiellen Zerfall mit relativ kurzen Lebensdauern von $65 \pm 5 \mu\text{s}$. Die berechnete, aquatische Cm-Speziation ist 10 % Cm^{3+} , 84 % $\text{Cm}(\text{CO}_3)^+$ und 4 % $\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$ mit den jeweiligen Lebensdauern von 64, 79 und 89 μs für die einzelnen Komplexe. Bei Carbonatkomplexen ist bekannt, dass sie eine schnellere Ligandenaustauschrate im Vergleich zur Fluoreszenzrelaxation besitzen, wodurch die beobachteten Emissions-Lebensdauern

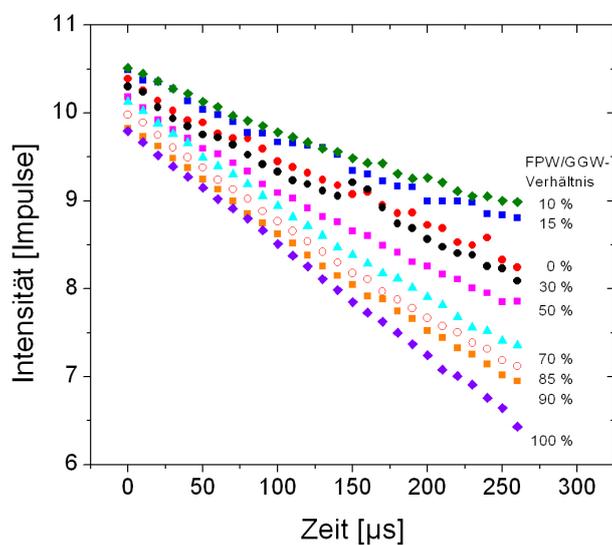
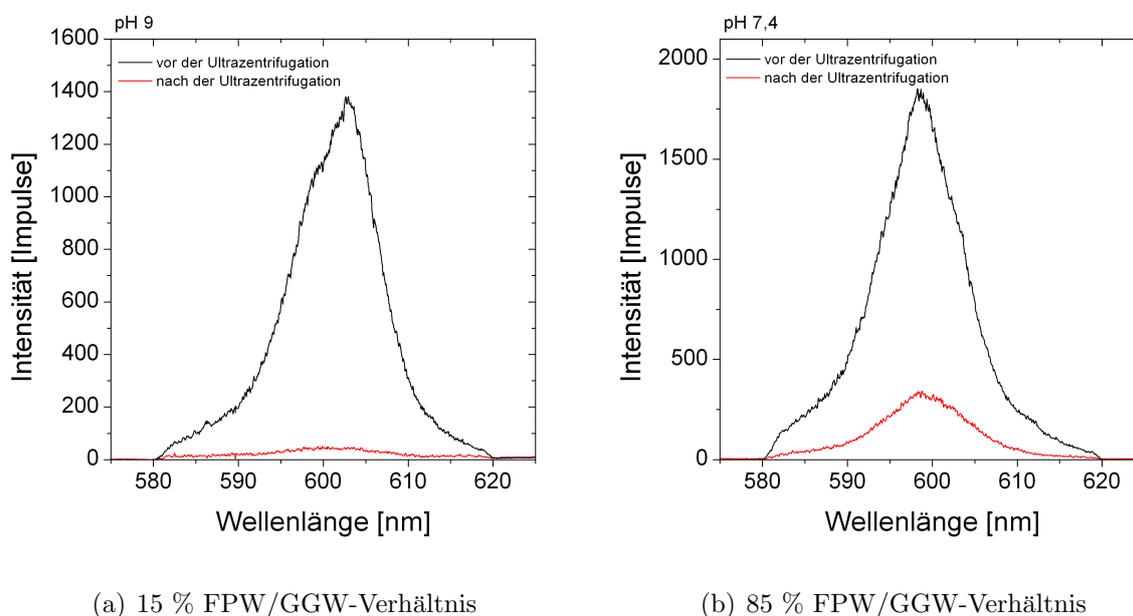


Abbildung 4.24: Lebensdauern der Cm^{3+} -Fluoreszenz-Emission als Funktion des FPW/GGW-Verhältnisses.



(a) 15 % FPW/GGW-Verhältnis

(b) 85 % FPW/GGW-Verhältnis

Abbildung 4.25: Vergleich von TRLFS-Emissionsspektren von Cm in (a) 15 % FPW/GGW-Verhältnis (pH 9) und (b) 85 % FPW/GGW-Verhältnis (pH 7.4) vor und nach der Ultrazentrifugation.

in aquatischen Carbonatlösungen immer einen monoexponentiellen Zerfall zeigen [107]. Die Emissionsbanden sind übereinstimmend mit der dominierenden $\text{Cm}(\text{CO}_3)^+$ -Spezies ($\lambda = 598,5 \text{ nm}$). Die Peaklagen und Lebensdauern weisen daher auf eine Mischung von Aqua-Ion, Monocarbonat-Komplex und möglicherweise Hydroxo-Komplexen hin.

4.2.2 Einfluss der Kontaktlösung

Für die Untersuchung der Kolloidgeneration an der Grenzfläche zwischen Bentonit und Elektrolytlösung wurden zwei unterschiedliche Versuchsaufbauten verwendet. Eine genaue Beschreibung beider Versuchsaufbauten (CIEMAT und FZK) ist in Kapitel 3.5.2 zu finden.

Durchgeführte Versuche: Die verwendeten Elektrolytlösungen und deren Konzentrationen sowie der pH-Wert zu Beginn und nach Beendigung des Versuches sind in Tabelle 4.4 gegeben. In den mit W bezeichneten Versuchen (V1 W, V3 W, V5 W, V6 W, V7 W und V8 W) wurde die Elektrolytlösung im Verlauf des Versuches gewechselt. In den Versuchen V1, V2, V4 und V9 ist zur Kompensation des pH-Drifts NaHCO_3 als Elektrolytlösung und als pH-Puffer verwendet worden ($\Delta\text{pH} \pm 0,3$). Die in Tabelle 4.4 angegebene LIBD-Kolloid-Konzentration ist auf einen Liter Kontaktvolumen und auf die Kontaktfläche des kompaktierten Bentonits mit der Elektrolytlösung normiert (siehe Kapitel 3.5.2).

Als Beispiel für die durchgeführten Versuche ist in Abbildung 4.26 die mit LIBD gemessene Kolloid-Konzentration und mittlere Kolloid-Größe der Versuche V1 und V2 mit NaHCO_3 als Kontaktelektrolyt abgebildet. Alle anderen Versuche (V3 – V9) sind im Anhang in den Abbildungen 6.3, 6.4 und 6.5 zu finden. Mit NaHCO_3 als Kontaktelektrolyt in einer Konzentration von $5 - 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und einem pH-Bereich von $8,7 - 9,6$ (Tabelle 4.4) steigt die gemessene Kolloid-Konzentration innerhalb von 17 Tagen auf einen Plateauwert von $166 \pm 46 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (V1) bzw. $366 \pm 90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (V2) an. Eine weitere Konzentrationserhöhung wird im Verlauf der Versuche nicht mehr festgestellt und in beiden Versuchen wird eine ähnliche mittlere Kolloid-Größe von $159 \pm 30 \text{ nm}$ gemessen.

Vergleichbare Beobachtungen zum NaHCO_3 -System wurden im GGW-System in den Versuchen V7 und V8 gemacht. Hier erhöht sich die Kolloid-Konzentration in V7 auf 390

Tabelle 4.4: pH-Werte zu Beginn und nach Beendigung der durchgeführten Versuche, die Kontaktzeit des Bentonit mit der Elektrolytlösung und die gemessenen LIBD-Konzentrationen im Plateauwert der Versuche. Die Versuche V4 und V9 haben noch keinen Plateauwert erreicht, daher sind die Werte hier in Klammern gesetzt.

Versuch	pH		Kontaktzeit [d]	Elektrolytlösung		LIBD-Konz. [g · L ⁻¹ · m ⁻²]	Kontaktvolumen [L]	Kontaktfläche [m ²]
	Start	Ende			[mmol · L ⁻¹]			
V1	8,7	8,9	414		10	166 ± 46	0,5	1,07 · 10 ⁻⁴
V1 W	8,7	8,9	52	NaHCO ₃	10	35 ± 10	0,5	
V2	9,5	9,6	188		5	366 ± 90	1,0	
V3	6,0	7,3	377	NaCl	10	6 ± 1	0,5	
V3 W	7,0	6,8	89		10	35 ± 10	0,5	
V4	8,6	8,9	188	CaCl ₂ & NaHCO ₃	1,66 5	(25 ± 5)	1,0	
V5	6,1	7,7	377	CaCl ₂	0,33	440 ± 100	0,5	
V5 W	6,9	6,5	113		0,33	2 ± 1	0,5	
V6	5,7	7,5	377		1,66	0,9 ± 0,3	0,5	
V6 W	6,9	6,5	89		1,66	2 ± 1	0,5	
V7	7,7	7,8	414	GGW	Tab. 2.2	390 ± 200	0,5	
V7 W	9,2	7,5	52			250 ± 20	0,5	
V8	9,5	7,9	210			160 ± 70	1,0	6,84 · 10 ⁻⁵
V8 W	9,5	7,8	316			22 ± 5	1,0	
V9	9,5	9,5	188	GGW & NaHCO ₃	Tab. 2.2 5	(6 ± 1)	1,0 1,0	7,98 · 10 ⁻⁵

± 200 g · L⁻¹ · m⁻² nach 30 Tagen und in V8 auf 160 ± 70 g · L⁻¹ · m⁻² nach 75 Tagen (Tabelle 4.4). Für die Versuche V3 (NaCl), V4 und V5 (CaCl₂) sowie V9 (GGW und NaHCO₃) wird nur ein langsamer Anstieg der Kolloid-Konzentration beobachtet. Lediglich in Versuch V5 bildet sich nach ca. 250 Tagen ein Plateauwert in der Kolloid-Konzentration von 440 ± 100 g · L⁻¹ · m⁻² aus (Tabelle 4.4). Der Anstieg der Kolloid-Konzentration der einzelnen Versuche wird ab Seite 149 diskutiert.

Nach dem Wechsel der Elektrolytlösung steigt in Versuch V1 W (Na-System) die Kolloid-Konzentration wieder auf 35 ± 10 g · L⁻¹ · m⁻² an (Abbildung 4.26). Die Konzentration in V3 W (Na-System) nimmt ebenfalls auf 35 ± 10 g · L⁻¹ · m⁻² zu (Tabelle 4.4). Die Versuche V5 W und V6 W (Ca-System) mit einem Plateauwert von 2 ± 1 g · L⁻¹ · m⁻²

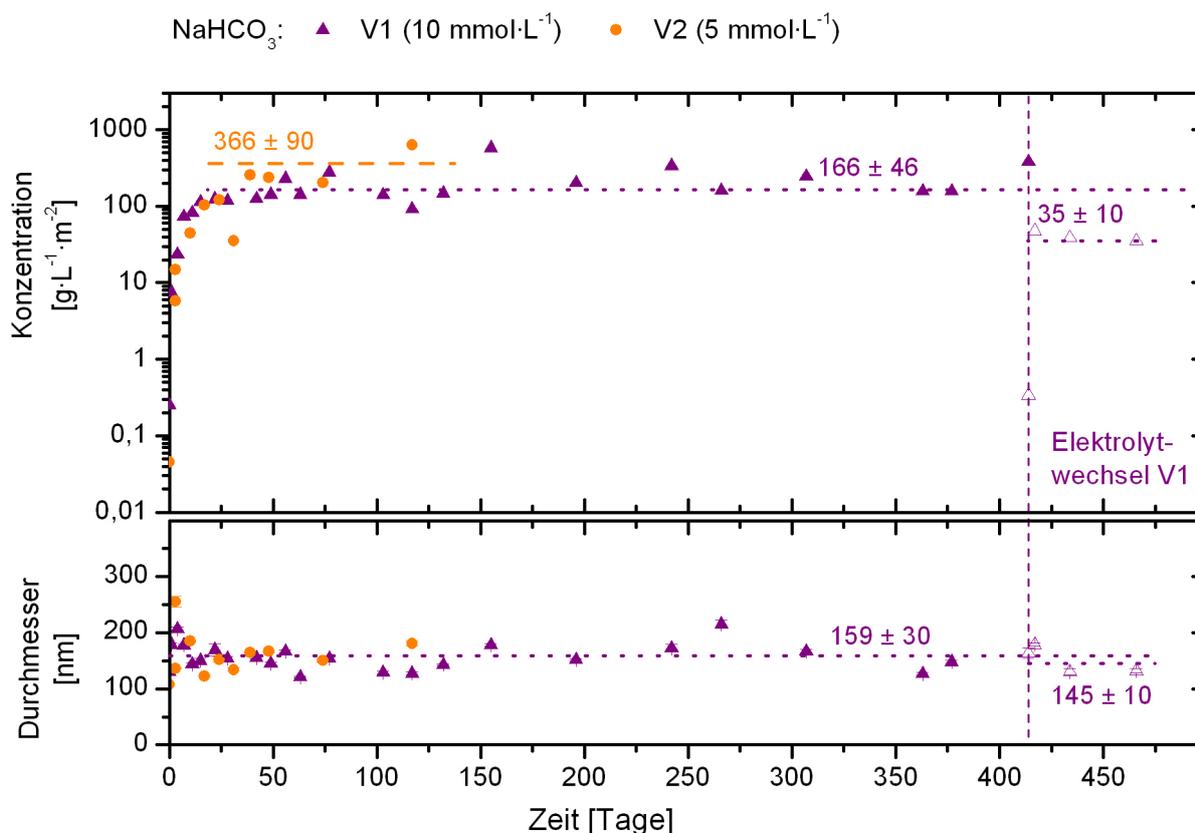


Abbildung 4.26: Kolloidgenerationsversuche im NaHCO_3 -System bei verschiedenen Konzentrationen.

und Versuch V8 W (GGW-System) mit $22 \pm 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ haben wie schon Versuch V1 W eine niedrigere Kolloid-Konzentration nach dem Wechsel der Elektrolytlösung. Lediglich in V7 W (GGW-System) wird mit $250 \pm 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ eine vergleichbare Kolloid-Konzentration wie vor dem Elektrolytwechsel gemessen (Tabelle 4.4).

Vergleich LIBD-/Al-Konzentration: Zur Charakterisierung der generierten Kolloide wurde in Abbildung 4.27 die gemessene Al-Konzentration (ICP-MS) gegen die mit der mobilen LIBD gemessene Kolloid-Konzentration aufgetragen. Zum Vergleich ist die Kalibration der LIBD-Konzentration mit der ICP-MS-Al-Konzentration von Febex-Bentonitkolloiden (siehe Abbildung 3.11) eingetragen. Es zeigt sich, dass die generierten Kolloide mit der Al/LIBD-Kalibrationskurve (Al/LIBD $r^2 = 0,97$) hinreichend gut beschrieben werden können ($r^2 = 0,52$). Somit kann davon ausgegangen werden, dass primär Bentonitkolloide in den durchgeführten Experimenten generiert wurden.

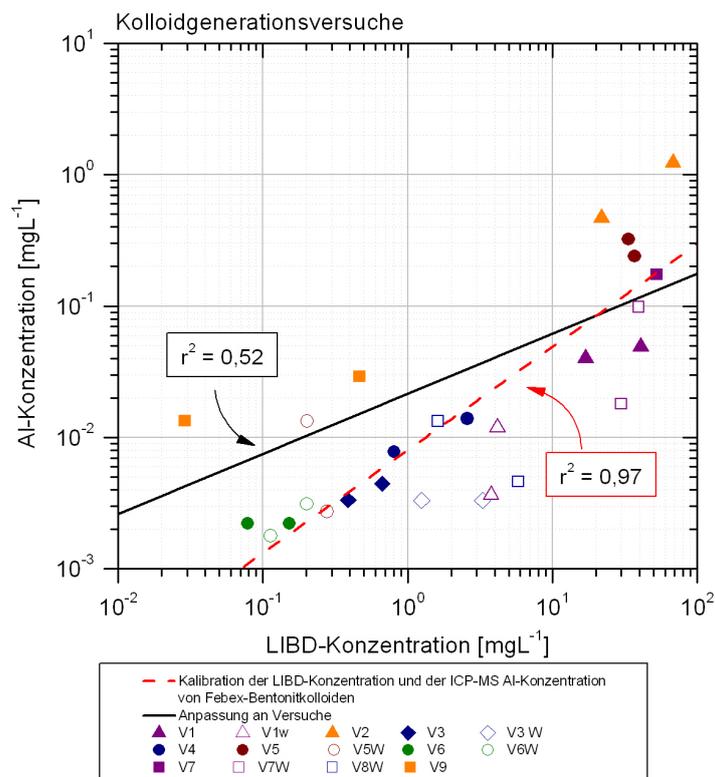


Abbildung 4.27: Vergleich der gemessenen LIBD-Konzentration mit der Al-Konzentration (ICP-MS) der durchgeführten Kolloidgenerationsexperimente. Die rote, gestrichelte Linie entspricht der Anpassung an die Kalibration der LIBD-Konzentration und der Al-Konzentration (ICP-MS) von Febex-Bentonitkolloiden ($r^2 = 0,97$, Abbildung 3.11) sowie die schwarze Linie der Anpassung ($r^2 = 0,52$) an die durchgeführte Generationsversuche.

Filterplatten: Um den Einfluss der Porengröße eines Kontaktmediums auf die Kolloidgeneration zu testen, wurden in den Versuchen unterschiedliche Filterplatten mit einer Porengröße von 100 μm (V7), 2 μm (V8) und 10 μm (V9) verwendet. Ein Einfluss der Porengröße der Filterplatten auf die Kolloidgenerierung konnte in den hier vorgestellten Versuchen nicht beobachtet werden. So ist die mittlere Kolloid-Größe der generierten Kolloide von $210 \pm 24 \text{ nm}$ in Versuch V7 vergleichbar zu einer mittleren Kolloid-Größe von $182 \pm 27 \text{ nm}$ in Versuch V8 (Abbildungen 6.5). Alle verwendeten Filterplatten haben mit 1,6 mm idente Filterdicken. Die Plateauwerte der Kolloid-Konzentration von $390 \pm 200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (V7) und $160 \pm 70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (V8) sind im Rahmen der Fehlergrenzen vergleichbar, weshalb eine Filterwirkung aufgrund unterschiedlicher Porengrößen der eingesetzten Filterplatten als vernachlässigbar angesehen werden kann.

In Versuch V9 ($\text{GGW} + 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$) wurde eine niedrigere Kolloid-Konzentration und -Größe bestimmt als in den Versuchen V7 und V8 (beide GGW). Da in den Versuchen V7 und V8 kein Einfluss der Filterplatten auf die Kolloidgeneration gefunden werden konnte, muss die geringere Kolloid-Konzentration und -Größe in Versuch V9 durch einen anderen Einfluss verursacht sein (siehe Diskussion zur Kontaktlösung ab S. 144).

Einfluss der Bentonit-Oberfläche: Zur Berechnung des Kationenaustauschs in den Versuchen wurde die Konzentration der Hauptkationen in der Kontaktlösung vor und nach den Versuchen bestimmt. Hierzu wurden die Kolloide aus den Lösungen mittels Ultrazentrifugation ($\sim 5 \cdot 10^5 \text{ g}$) entfernt. Alle Versuche zeigen eine Konzentrationsveränderung um maximal $4 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ (Versuch V2, Na-System) (Abbildung 4.28). Lediglich in den Versuche V5, V5 W, V6 und V6 W (Ca-System) wurde eine Erniedrigung der Elektrolytkonzentrationen um maximal $2,6 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ (Versuch V6) gemessen. Die Veränderung in der jeweiligen Konzentration von K^+ , Na^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} über die Versuchsdauer ist in Abbildung 4.29 dargestellt. In den Kolloidgenerationsexperimenten wurde ein Na-getauschter (Versuche V1 – V7) sowie ein unbehandelter (Versuche V8 und V9) Febex-Bentonit verwendet. Die initiale Kationenbelegung der verwendeten Febex-Bentonite ist in Tabelle 6.1 im Anhang zu finden.

Eine Quantifizierung der Gesamtmasse des am Kationenaustausch beteiligten Febex-Bentonits ist nicht möglich. Nach der Demontage des Versuchsreaktors von Versuch V6 (Abbildung 4.32 b) ist zu erkennen, dass ca. $1/6$ des verwendeten Febex-Bentonits hydratisiert war und in den Ringspalt zwischen Filterplatte und Reaktorwand gequollen ist. Diese Beobachtung ermöglicht eine grobe Abschätzung des Kationenaustauschs: Pro Gramm Na-getauschten Febex-Bentonits stehen ca. $60 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ und im unbehandelten Febex-Bentonit ca. $30 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ Kationen zum Austausch zur Verfügung (Kationenbelegung siehe Abbildung 3.1). Unter der Annahme der oben gemachten Beobachtung, dass $1/6$ des verwendeten Febex-Bentonits (Gesamtmasse ca. 6 g) aufgrund des Hydratationsprofils zum Austausch zur Verfügung stehen, entspricht dies einer Gesamtkonzentration von $60 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ (Na-getauscht) bzw. $30 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ (unbehandelt). Wie in Abbildung 4.28 zu erkennen ist, beträgt die Konzentration der maximal ausgetauschten Ionen $4 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ (Versuch V8, GGW-System). In Anbetracht der zum Austausch zur Verfügung stehenden

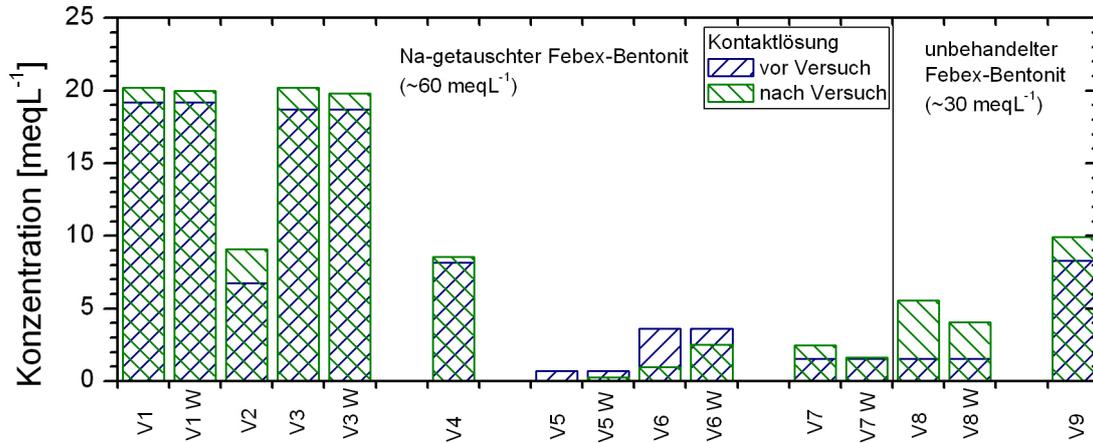
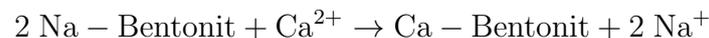


Abbildung 4.28: Konzentrationen in [meq·L⁻¹] der Kontaktlösungen vor und nach den Versuchen. Im Na-getauschten Febex-Bentonit stehen ca. 60 meq·L⁻¹ und im unbehandelten Febex-Bentonit ca. 30 meq·L⁻¹ für den Kationenaustausch zur Verfügung (siehe Text). Die der Berechnung zugrunde liegenden Konzentrationen der kolloidfremen Kontaktlösungen sind in Tabelle 6.12 im Anhang zu finden.

Gesamtkonzentration von 30 meq·L⁻¹ in Versuch V8, kann der Kationenaustausch mit dem hydratisierten Febex-Bentonit als sehr gering eingestuft werden.

Der beobachtete Austausch der Kationen in den durchgeführten Generationsexperimenten wird nach der Theorie so erwartet (siehe Kapitel 2.2.2). In Na-getauschtem Febex-Bentonit (Versuche V1 bis V7) werden K⁺-, Na⁺- und Ca²⁺-Ionen bevorzugt gegen die Na⁺-Ionen auf dem Febex-Bentonit ausgetauscht (Abbildung 4.29). In Versuch V4 (Ca-System & NaHCO₃) liegen Ca²⁺-Ionen im Überschuss vor. Da sich die Ca-Konzentration in der Kontaktlösung erniedrigt, sind somit die Ca²⁺-Ionen verstärkt am Austauschprozess beteiligt, was durch eine Austauschreaktion wie



der Ca²⁺-Ionen in Lösung gegen Na⁺-Ionen aus dem Bentonit möglich ist. Diese Austauschreaktion ist nach Missana und García-Gutiérrez [154] innerhalb von Stunden abgeschlossen. In den Versuchen V5 und V6 (Ca-System) konnte keine Na-Konzentration in den Kontaktlösungen bestimmt werden. Somit muss davon ausgegangen werden, dass die Ca²⁺-Ionen gegen ein anderes, nicht gemessenes Kation ausgetauscht werden oder es zu einem Fehler bei der Bestimmung der Na-Konzentration kam. Während in den Versuchen

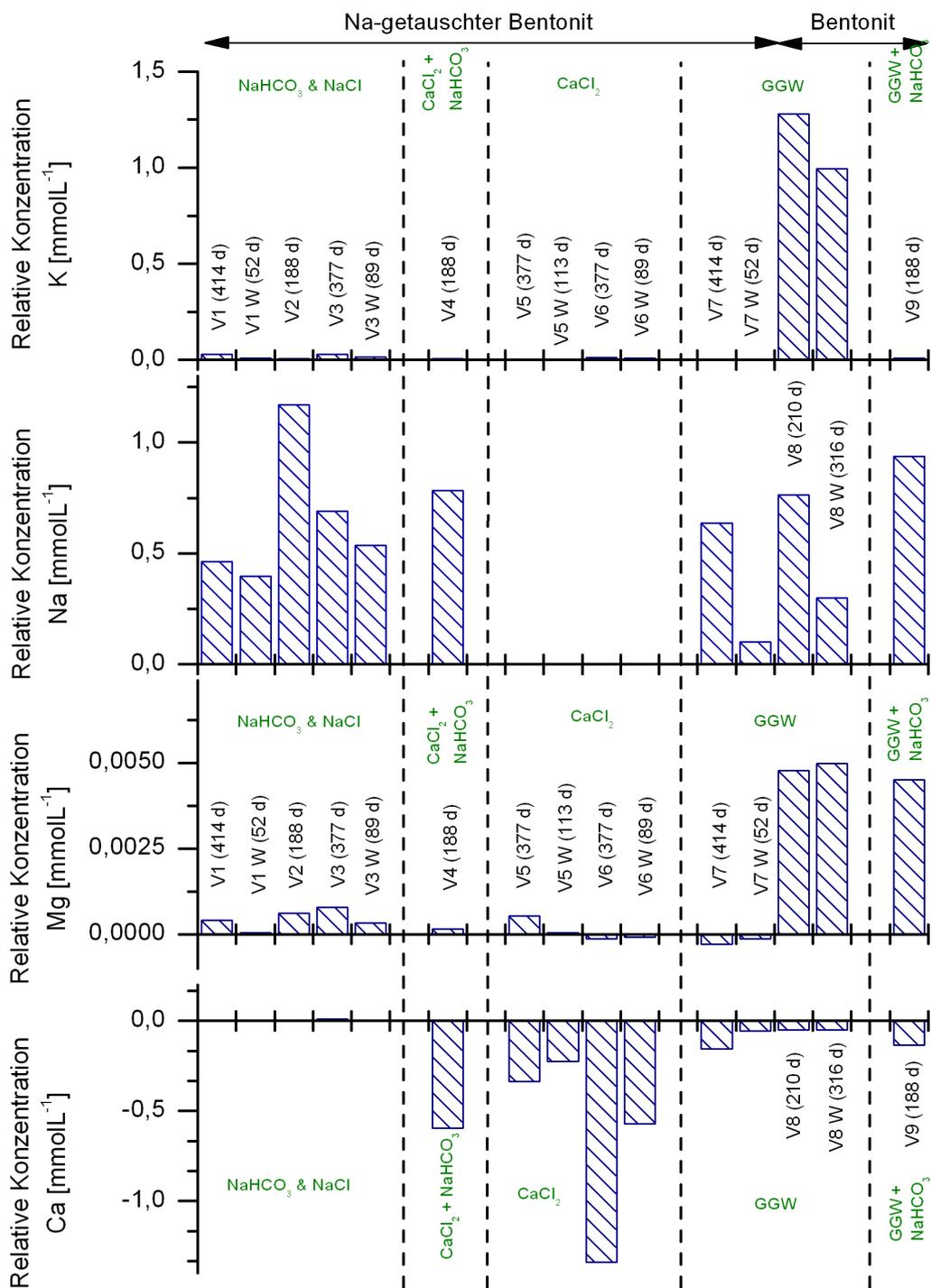


Abbildung 4.29: Relative Konzentration der Zu- oder Abnahme der Hauptkationen K^+ , Na^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} im Vergleich mit der Konzentration zu Beginn der Versuche. Angaben in der Klammer geben die Kontaktzeit mit dem kompaktierten Bentonit an. Werte > 0 : Kation geht in Lösung, < 0 : Kation geht auf die Oberfläche. Die gemessenen Konzentrationen der Kontaktlösungen, die der Berechnung zugrunde liegen, sind in Tabelle 6.12 im Anhang zu finden.

V1 bis V7 ein Na-getauschter Febex-Bentonit verwendet wurde, wurde in den Versuchen V8 und V9 ein unbehandelter Febex-Bentonit eingesetzt. Deutlich ist in Abbildung 4.29 zu erkennen, dass beim unbehandelten Febex-Bentonit nicht nur die Na^+ -Ionen verstärkt in Lösung gehen, sondern auch K^+ - und Mg^{2+} -Ionen im gleichen Maß an den Austauschprozessen beteiligt sind.

Nach dem beobachteten Kationenaustausch in den Generationsexperimenten kann die Affinität des Febex-Bentonits für die verwendeten Kationen mit

$$\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} \quad (4.3)$$

angegeben werden. Der generelle Trend, dass Ca^{2+} -Ionen eher als Mg^{2+} -Ionen ausgetauscht werden, kann in den durchgeführten Experimenten ebenfalls beobachtet werden. Dies ist in Übereinstimmung mit bekannten Daten aus der Literatur (Kapitel 2.2.2).

Der Austausch für K^+ -Ionen findet hauptsächlich an den Tetraeder-Austauschplätzen bei niedriger K-Belegung statt. Hier werden inner-sphärische Komplexe der K^+ -Ionen gebildet, während auf den Oktaeder-Tauscherplätzen außer-sphärische Komplexierung (Abbildung 2.3) mit Na^+ -, Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen favorisiert wird [26, 57]. Die K^+ -Ionen können auch inner-sphärische Komplexe auf den Oktaeder-Tauscherplätzen bilden [57]. Die zwei unterschiedlichen Austauschplätze zeigen sich in einer Abhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten mit der Belegung des ausgetauschten Kations. Bei niedrigen Molanteilen eines Ions i (E_i) werden zuerst die Tetraeder-Austauschplätze belegt. Dadurch ist der Selektivitätskoeffizient von Kalium bei niedrigen E_K -Werten von 0,2 – 0,3 am höchsten. Bei höheren E_K -Werten nimmt dagegen der Selektivitätskoeffizient ab, da hier eine außer-sphärische Komplexierung an den Oktaeder-Tauscherplätzen stattfindet (Abbildung 2.3). Somit wird beim Austausch von Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen ein anderer Verlauf der Selektivitätskoeffizienten beobachtet. Bei niedrigen E_{Mg} - und E_{Ca} -Werten findet kaum ein Austausch mit den Tetraeder-Austauschplätzen statt, während für hohe E_{Mg} - und E_{Ca} -Werte von $\geq 0,8$ die Selektivitätskoeffizienten zunehmen und schließlich bei voller Belegung durch das jeweilige Kation am größten sind [26].

Einfluss der Kontaktlösung: Für ein System, in dem Ca^{2+} - und Na^+ -Ionen in Lösung vorliegen, kann nach der empirischen Gleichung 2.46 die Misch-CCC berechnet

werden [49]. Für die durchgeführten Versuche sind in Abbildung 4.30 die berechneten Misch-CCC-Werte in Abhängigkeit der Na- und Ca-Konzentration dargestellt. Bei einer Elektrolytkonzentration unterhalb der Misch-CCC ist laut Definition (Kapitel 2.3.3) keine Energiebarriere vorhanden und eine Kolloidbildung durch rein diffusiven Transport von der Bentonitoberfläche möglich. In Abbildung 4.30 (a) und (b) wird die Misch-CCC für einen Versuch unterschritten, wenn dieser oberhalb der grünen Linie (Linie der Gleichgewichtskonzentration der Misch-CCC und der Na- bzw. Ca-Konzentration) liegt. Je weiter entfernt (links im Diagramm in Abbildung 4.30) von der Linie der Gleichgewichtskonzentration (Isohaline) sich ein Datenpunkt befindet, desto stabiler sind die Kolloide in diesem Versuch (siehe Pfeile in Abbildung 4.30).

Versuche V1 und V2 liegen mit ihren NaHCO_3 -Konzentrationen von $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ unterhalb der in den Kolloidstabilitätsuntersuchungen (Kapitel 4.1) gemessenen Na-CCC bei pH 9 von $250 \pm 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Außerdem unterschreiten beide Versuche V1 und V2 vor Beginn und nach dem Ende der Versuche mit der gemessenen Na- und Ca-Konzentration (Tabelle 6.12) die Isohaline (Abbildung 4.30). Der schnelle Anstieg der Kolloid-Konzentration in den Versuchen V1 und V2 kann somit auf die diffusionskontrollierte Ablösung der Kolloide von der Bentonitoberfläche erklärt werden. Die mittlere Kolloid-Größe in den Versuchen V1 und V2 verändert sich während des ganzen Versuchszeitraumes nicht. Eine Agglomeration der generierten Kolloide ist unterhalb der CCC auch nicht zu erwarten.

Da in den Kolloidstabilitätsuntersuchungen eine stark pH-abhängige Na-CCC bestimmt wurde, ist in einem weiteren Versuch die Kolloidgeneration in einer $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl-Elektrolytlösung bei niedrigen pH-Werten von 6,0 – 7,3 untersucht worden (Tabelle 4.4). Wie bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert, findet eine Koagulation durch die Kanten- und Flächenwechselwirkung der Bentonitplättchen bei pH 6 statt. Erst durch die Erhöhung des pH-Wertes wird in Versuch V3 die Kolloidgeneration gestartet. Eine Kolloidgeneration sollte erwartet werden, da Versuch V3 mit der Na-Konzentration und der Ca-Konzentration unterhalb der Na-CCC bei pH 6 und 7 sowie unterhalb der Isohaline liegt (Abbildung 4.30). Für eine $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl-Elektrolytlösung wurde die Kolloidgeneration mit dem gleichen Versuchsaufbau bereits von Alonso et al. [64] gezeigt.

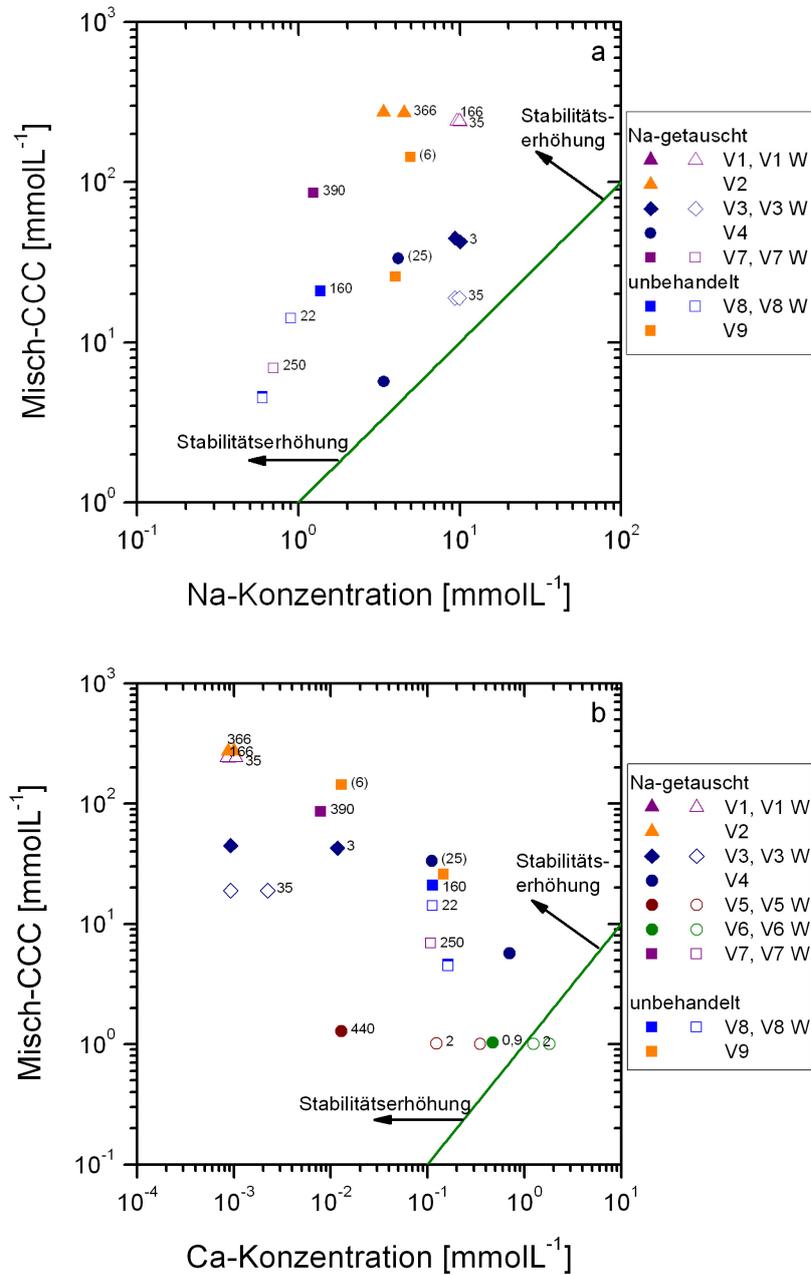


Abbildung 4.30: Berechnete Misch-CCC der durchgeführten Versuche nach Grolimund et al. [49] mit den in Abbildung 4.5 gegebenen Na-CCC- und Ca-CCC-Werten in Abhängigkeit von der Na-Konzentration (a) sowie der Ca-Konzentration (b). Die Na- und Ca-Konzentrationen wurden nach dem Zentrifugieren ($\sim 5 \cdot 10^6$ g) der Kontaktlösungen gemessen. Der Wert hinter den Symbolen ist die LIBD-Kolloid-Konzentration im Plateauwert, das Symbol ohne Wert ist die berechnete Misch-CCC zu Beginn des Versuches. Die Versuche V4 und V9 haben noch keinen Plateauwert erreicht, daher sind diese Versuche in Klammern gesetzt. Die Linie in (a) und (b) gibt die Gleichgewichtskonzentration zwischen der Na- bzw. Ca-Konzentration und der Misch-CCC an (Isohaline).

Bei einer geringeren Dichte des Bentonitpresslings von $1,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ wurde die Bildung eines Plateauwerts nach 50 Tagen Versuchszeit beobachtet. Der pH-Wert des Versuches von Alonso et al. [64] ist jedoch nicht bekannt. In Versuch V3 sollte sich somit ebenfalls, wie in den Versuchen V1 und V2, ein Plateauwert ausbilden. Versuch V3 wurde nach 376 Tagen abgebrochen, um die Kolloidgeneration an einer bereits existierenden Gelschicht zu untersuchen, der Plateauwert konnte dadurch noch nicht erreicht werden.

Es zeigt sich, wie in den Versuchen V5 und V6 (Ca-System) beobachtet, dass die Anwesenheit der Ca^{2+} -Ionen die Kolloidgeneration verlangsamt. SKB [5] gibt im Konzentrationsbereich zwischen Versuch V5 und V6 sein sogenanntes „safety function indicator criterium“ für die Bentoniterosion von $[M^{2+}] > 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ an. Dies ist die Konzentration von zweiwertigen Kationen, bei der eine chemische Erosion von Kolloiden an der Bentonitbarriere nicht mehr stattfindet. Dieses Kriterium konnte in den Kolloidstabilitätsuntersuchungen bereits durch die Ca-CCC bestätigt werden (Kapitel 4.1.1) und wird durch die Kolloidgenerationsversuche ebenfalls bestätigt.

Das mit NaHCO_3 gepufferte GGW verändert seinen pH-Wert nicht und hat konstante Versuchsbedingungen von pH 9,5 (Versuch V9, Tabelle 4.4). Durch die Zugabe der $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 ist bei diesem hohen pH-Wert die Na-CCC von $250 \pm 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ immer noch nicht erreicht und auch die Isohaline wird nicht überschritten. Die kinetische Hemmung der Kolloidgeneration ist mit dem Ansatz der CCC nicht zu erklären. Grolimund und Borkovec [155] geben eine Ca^{2+} -Belegung von $\geq 10 \%$ an, bei der keine Kolloide aus Bodenproben mehr freigesetzt werden können. Eine Aussage über eine Ca^{2+} -Belegung des Febex-Bentonits, bei der keine Kolloide generiert werden oder die Kolloidgenerierung kinetisch gehemmt ist, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gemacht werden. Eine Kolloidgeneration wurde jedoch beim unbehandelten Febex-Bentonit mit einer Ca^{2+} -Belegung von 20,8 % (Tabelle 6.1) in Versuch V8 (GGW-System) beobachtet. Die Aussage von Grolimund und Borkovec [155] kann für den Febex-Bentonit nicht bestätigt werden.

Wechsel der Elektrolytlösung: In den bisher diskutierten Ergebnissen konnte eine Zunahme der Kolloid-Konzentration gemessen werden. Um sicherzugehen, dass die Kolloidgeneration nicht nur auf den ersten Kontakt der Elektrolytlösung mit dem kom-

paktierten Bentonit zurückzuführen ist, wurde in den Versuchen V1, V5, V6, V7 und V8 die Kontaktlösung nach Einstellung einer konstanten Kolloid-Konzentration gegen eine frische Kontaktlösung mit identem Chemismus ausgetauscht. In den vom kompaktierten Bentonit separierten Lösungen wurden der pH-Wert, die Kolloid-Größen mit PCS und die Kolloid-Konzentration mit Hilfe des ICP-MS-Al-Signals gemessen.

In den Versuchen V1 W (Na-System, Abbildung 6.3), V7 W und V8 W (GGW-System, Abbildung 6.5) wurde ein sofortiger Wiederanstieg der Kolloid-Konzentration auf einen erneuten Plateauwert beobachtet. Alle drei Versuche liegen wie bereits diskutiert unterhalb der Na-CCC und der Isohaline. Somit ist hier eine Kolloidbildung zu erwarten. Die sich durch den Kontakt mit der Elektrolytlösung ausbildende Gelschicht (siehe Kapitel 2.4) erlaubt somit auch eine Freisetzung von Kolloiden aus dem kompaktierten Bentonit, nachdem die Elektrolytlösung getauscht wurde.

In den Versuchen V5 W und V6 W konnte ebenfalls ein Plateauwert der Kolloid-Konzentration gemessen werden (Ca-System, Abbildung 6.4). Allerdings ist dieser Plateauwert mit $2 \pm 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ niedriger als der gemessene Plateauwert von Versuch V5 von $440 \pm 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ vor dem Elektrolytwechsel. Der pH-Wert von beiden Versuchen V5 W und V6 W ist mit 6,9 bis 6,5 niedriger als in Versuch V5 (6,1 bis 7,7) und in V6 (5,7 bis 7,5). Im niedrigen pH-Bereich ist die Kantenladung noch positiv und die Basalflächen-Oberflächenladung permanent negativ. Durch die Anziehung der Kantenladung und der Basalflächen-Oberflächenladung ist somit eine erniedrigte Kolloidgeneration zu beobachten (Kapitel 2.3.1).

Die Hydratisierung des kompaktierten Bentonits setzt durch den Kontakt mit der Elektrolytlösung ein. Es kommt zur kristallinen Quellung, bei der je nach Kation unterschiedlich viele Wasserschichten in die Zwischenschicht eingelagert werden können. XRD-Untersuchungen zeigen, dass dies mit Na^+ -Ionen drei bis vier Wasserschichten sind, während mit K^+ - und Ca^{2+} -Ionen jeweils nur ein bis zwei Wasserschichten eingelagert werden können [22, 57, 58]. Während mit K^+ - und Ca^{2+} -Ionen keine weitere kristalline Quellung mehr beobachtet wird, kann es bei einer höheren Konzentration von Na^+ -Ionen in der Zwischenschicht oder bei einer niedrigen Ionenstärke der Kontaktlösung zu einer osmotischen Quellung kommen. Die einzelnen Bentonitplättchen entfernen sich durch das

Einlagern von mehreren Wassermolekülen immer weiter voneinander und es bildet sich ein irreguläres Netzwerk zwischen den einzelnen Bentonitplättchen aus, das nach Lagaly et al. [37] und Pusch [6] als Gelschicht bezeichnet wird (Abbildung 2.21). Der osmotische Quellvorgang geht solange vonstatten, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Quelldruck und der Reibung an den Wänden der Kluft des Versuchsaufbaus oder an den Filterplatten einstellt [6, 37]. An der äußeren Grenze der Gelschicht können durch Scherkräfte (z. B. Reibung durch fließendes Wasser oder Abstoßung durch elektrostatische Kräfte) einzelne Tonmineralplättchen abgelöst werden. Der umgekehrte Vorgang, die Bildung eines Gels aus einer Kolloiddispersion (Sol), wird in der Literatur als Sol/Gel-Übergang beschrieben und ist von der Ionenstärke und dem Feststoffgehalt abhängig [57, 58, 61]. Wird durch das Ablösen der Kolloide das Gleichgewicht zwischen Quelldruck und Reibung gestört, können so lange neue Kolloide nachgeliefert werden wie es zur Bildung der Gelschicht kommt. Dieser Vorgang kann auch abgeschlossen sein, wenn kein Kationenüberschuss mehr in der Bentonit-Zwischenschicht vorhanden ist und somit keine Wassermoleküle mehr zum Konzentrationsausgleich in die Zwischenschicht eingelagert werden können [6, 57, 58].

Beim Quellen von Bentonit wurde eine Anreicherung von z. B. Zeolithen durch eine Separierung der Gemengteile des quellenden Bentonits beobachtet [156]. Diese Anreicherungshorizonte können eine erosionsbeständige Schicht ausbilden, an der keine Kolloide mehr abgelöst werden können. In diesem Fall käme die Bentonitquelle und damit die Bentoniterosion zum Erliegen. Die erneute Ausbildung eines Plateauwertes in den Versuchen mit den gewechselten Elektrolytlösungen zeigt, dass immer noch Kolloide von der Oberfläche des kompaktierten Bentonits abgelöst werden können. Das Versiegen der Bentonitquelle, wie es aus Experimenten zur Kolloidfreisetzung, z. B. aus Säulenversuchen mit Bodenproben [155, 157] oder aus Versuchen mit auf Quarz sedimentierten Kolloiden [158] bekannt ist, wird somit nicht beobachtet.

Aus der Literatur ist die Bildung eines Plateauwertes bei der Kolloidgenerierung unter diffusiven Bedingungen bekannt. So wurde von Alonso et al. [64] und Missana et al. [65] mit dem gleichen Versuchsaufbau (CIEMAT-Versuchsaufbau) der Plateauwert in de-ionisiertem Wasser nach 50 Tagen, in GGW nach 150 Tagen und in $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl nach ca. 75 Tagen erreicht. Alle erwähnten Versuche sind unter stagnanten, diffusi-

onskontrollierten Bedingungen durchgeführt worden. Der in dieser Arbeit durchgeführte Wechsel der Kontaktlösung bewirkt eine erneute Zunahme der Kolloid-Konzentration auf einen Plateauwert. Die Kinetik der Kolloidbildung ist dabei deutlich erhöht (z. B. 3 Tage, Versuch V1 W, Na-System). Das Nichterreichen des vorherigen Plateauwertes der Kolloid-Konzentration könnte ein Hinweis darauf sein, dass der initiale kristalline Quellvorgang zusätzlich, vom osmotischen Quellvorgang unabhängig, Bentonitkolloide generieren kann. Während Missana et al. [65] eine Abhängigkeit des Plateauwertes der Kolloid-Konzentration von der Trockendichte des eingebrachten Bentonits beobachten, kann in dieser Arbeit aufgrund des Versuchsaufbaus und der vorliegenden Daten keine Aussage bezüglich einer unterschiedlichen Generationsrate der beiden Quellvorgänge gemacht werden.

Betrachtet man die Kolloidfreisetzung an einem kompaktierten Bentonit in einer künstlichen Kluft, so kann eine stetige Kolloidfreisetzung bei einer Kontaktlösung von $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ und pH 8,5 beobachtet werden [159]. Diese Versuche wurden jedoch unter advektiven Bedingungen durchgeführt und die stetige Kolloidgeneration kann ein Effekt der Bentonit-Erosion durch Scherkräfte sein [159]. Die Abnahme der Kolloidgenerierung unter diffusiven [64, 65] und advektiven [159] Bedingungen lässt die Vermutung zu, dass sich an der Grenzfläche zwischen Gelschicht und Grundwasser ein Gleichgewicht zwischen Kolloidgenerierung und Aggregation der Kolloide einstellt (Sedimentation bzw. Wiederanlagerung der Kolloide an die Gelschicht).

Um ein mögliches Gleichgewicht zu quantifizieren, wurde versucht, die Raten der Kolloidgeneration und -sedimentation zu bestimmen. Die Ratenkonstante k_r der Freisetzung von Kolloiden in Säulenversuchen kann nach [157] mit einer Reaktion erster Ordnung beschrieben werden:

$$[A]_t = [A]_0 \exp(-k_r \cdot t) \quad (4.4)$$

wobei $[A]_t$ die Konzentration der Kolloide zum Zeitpunkt t ist. Für die durchgeführten Kolloidgenerationsversuche wurde die Rate der Kolloidgeneration nach Gleichung 4.4 an die initiale Steigung der mit der mobilen LIBD gemessenen Kolloid-Konzentration angepasst. Die so bestimmten Ratenkonstanten sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Für

Tabelle 4.5: Initiale Ratenkonstanten für die Kolloidgenerationsexperimente, berechnet nach Gleichung 4.4 für die initiale Steigung (Generierung) der durchgeführten Versuche.

Versuch	System	Generationsrate [d ⁻¹]
V1	NaHCO ₃	0,682 ± 0,262
V1 W		1,606
V2		1,777 ± 0,275
V3	NaCl	0,013 ± 0,001
V4	CaCl ₂ & NaHCO ₃	0,028 ± 7,1 · 10 ⁻⁴
V5	CaCl ₂	0,029 ± 0,001
V6		0,020 ± 0,003
V7	GGW Na ⁺ & Ca ²⁺	0,230 ± 0,042
V7 W		2,057
V8		0,277 ± 0,038
V8 W		0,175 ± 0,072
V9	GGW & NaHCO ₃	0,037 ± 0,007

die Versuche V3 W, V5 W und V6 W konnten keine Ratenkonstanten bestimmt werden, da hier die mobile LIBD zu Beginn der Versuche durch einen technischen Defekt nicht zur Verfügung stand. Die höchsten Kolloidgenerationsraten konnten im Kontakt mit NaHCO₃-Elektrolytlösung beobachtet werden. Der Wiederanstieg nach dem Wechsel der Kontaktlösung konnte nur in den Versuchen V1 W, V7 W und V8 W gemessen werden.

Die bestimmten Generationsraten verringern sich bei zunehmender Ca-Konzentration der Kontaktlösungen:

$$\text{NaHCO}_3 > \text{GGW} > \text{CaCO}_2 \sim \text{CaCO}_2 \ \& \ \text{NaHCO}_3 \sim \text{GGW} \ \& \ \text{NaHCO}_3 \quad (4.5)$$

Zusätzlich ist auch eine Abhängigkeit vom pH-Wert zu erkennen (V3 und V9). Lediglich die hohe Generationsrate in Versuch V7 W ist mit dieser Parameteränderung nicht zu erklären. Ein Grund für den sofortigen Wiederanstieg könnten Artefakte aus der in Versuch V7 über der Filterplatte vorhandenen Gelschicht sein (vergleiche Abbildung 4.31), die beim Wiederbefüllen abgelöst wurden.

Zur Bestimmung der Sedimentationsrate wurde die zeitliche Entwicklung der Kolloid-Größe (PCS) und der Kolloid-Konzentration (Al-Signal ICP-MS) in der von der Bentonitquelle getrennten Kontaktlösungen gemessen (V1, V3, V5, V6 und V7). Die Streu-

lichtintensität der PCS-Messung als Maß für die Kolloid-Konzentration nahm in allen Versuchen über den Beobachtungszeitraum von einem Monat ab und eine Anpassung der Autokorrelationsfunktion war nach einem Monat nicht mehr möglich. Die Abnahme der Al-Konzentration sowie der Streulichtintensität deutet auf eine Sedimentation der Kolloide und somit einem dynamischen Gleichgewicht zwischen der Kolloidgeneration sowie der Aggregation der Kolloide und der damit verbundenen Sedimentation hin. Die vorliegenden Daten erlauben jedoch keine exakte Quantifizierung der Sedimentationsraten.

Ein Gleichgewicht zwischen der bestimmten Kolloidgeneration und der beobachteten Sedimentation kann die Ausbildung der Plateauwerte der Kolloid-Konzentration erklären.

Charakterisierung der Gelschicht: Die Entstehung einer Gelschicht ist in Kapitel 2.4 und im Abschnitt Wechsel der Elektrolytlösung ab Seite 147 beschrieben.

Nur in Versuch V7 W (GGW-System) wurde auf der Oberfläche der Filterplatten makroskopisch ein Überzug aus einem gallertartigen Material gefunden. Außerdem weist die Filterplatte (Porengröße 100 μm) braune Stellen auf (Abbildung 4.31 a und b). Das gallertartige Material wurde nach dem Abpumpen der Elektrolytlösung aufgefangen (Abbildung 4.31 c) und mit REM-EDX weiter untersucht.

Die REM-Aufnahme der entnommenen Probe (Abbildung 4.31 d) zeigt deutlich die plättchenförmige Struktur von Tonmineralen. Die EDX-Analyse dieser Probe zeigt einen vergleichbaren Al-Anteil von 7,2 Gew.-% gegenüber 9,1 Gew.-% der in den Kolloidgenerationsexperimenten verwendeten Febex-Bentonitkolloide (Tabelle 4.6). Die braunen Stellen in der Filterplatte von Versuch V7 W und der durch die REM-Aufnahmen und EDX-Analysen bestätigte Bentonit deuten somit darauf hin, dass hier der Febex-Bentonit durch die Filterplatte hindurch gequollen ist. Durch das Trocknen während der Probenvorbereitung kann eine mögliche Struktur des gequollenen Bentonits, wie sie von Pusch [6] oder Abend und Lagaly [61] für eine Gelschicht beschrieben wird, nicht mehr gefunden werden.

Als Vergleich ist in Abbildung 4.32 (a) die Oberfläche der Filterplatte von Versuch V6 W (Ca-System) abgebildet. Hier konnte makroskopisch keine Gelschicht oder braune Stellen auf der Filterplatte, wie in Versuch V7 W beobachtet, nachgewiesen werden.

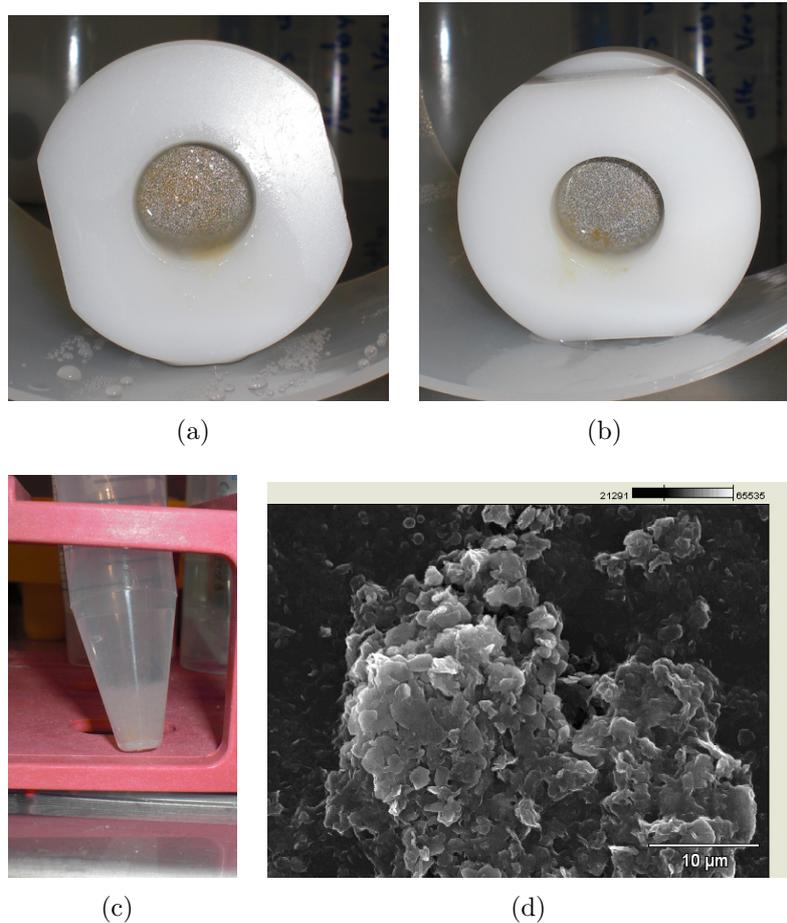


Abbildung 4.31: Reaktor von V7 W mit GGW als Kontaktelektrolyt nach der Entnahme aus dem Vorratsbehälter (a, b). Gut zu erkennen sind die braunen Stellen auf den Filterplatten, durch die Bentonit gequollen ist. Die auf den Filterplatten (100 µm) vorgefundene Gelschicht wurde aufgefangen (c) und es wurden REM-Aufnahmen (d) davon erstellt. Das Ergebnis der EDX-Analyse ist in Tabelle 4.6 gegeben.

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, findet eine Hydratisierung des Febex-Bentonits auch bei einer Ca-Belegung durch kristallines Quellen statt. Durch das kristalline Quellen ist der Febex-Bentonit in den Ringspalt zwischen der Filterplatte und der Wand des Reaktors eingedrungen und somit die Filterplatte umgangen worden (Abbildung 4.32 a). Nach der Entnahme des Bentonitpresslings aus dem Versuchsaufbau ist der durch die Hydratisierung gequollene Febex-Bentonit durch eine hellere Farbe gut zu erkennen (Abbildung 4.32 b). Die Filterplatte wurde in Abbildung 4.32 (b) nicht entfernt. Sie befindet sich unter einer dünnen Schicht hydratisierten Febex-Bentonits. Von dieser dünnen, gequollenen Schicht wurden ebenfalls REM-Aufnahmen gemacht (Abbildung 4.32 c). Die einzel-

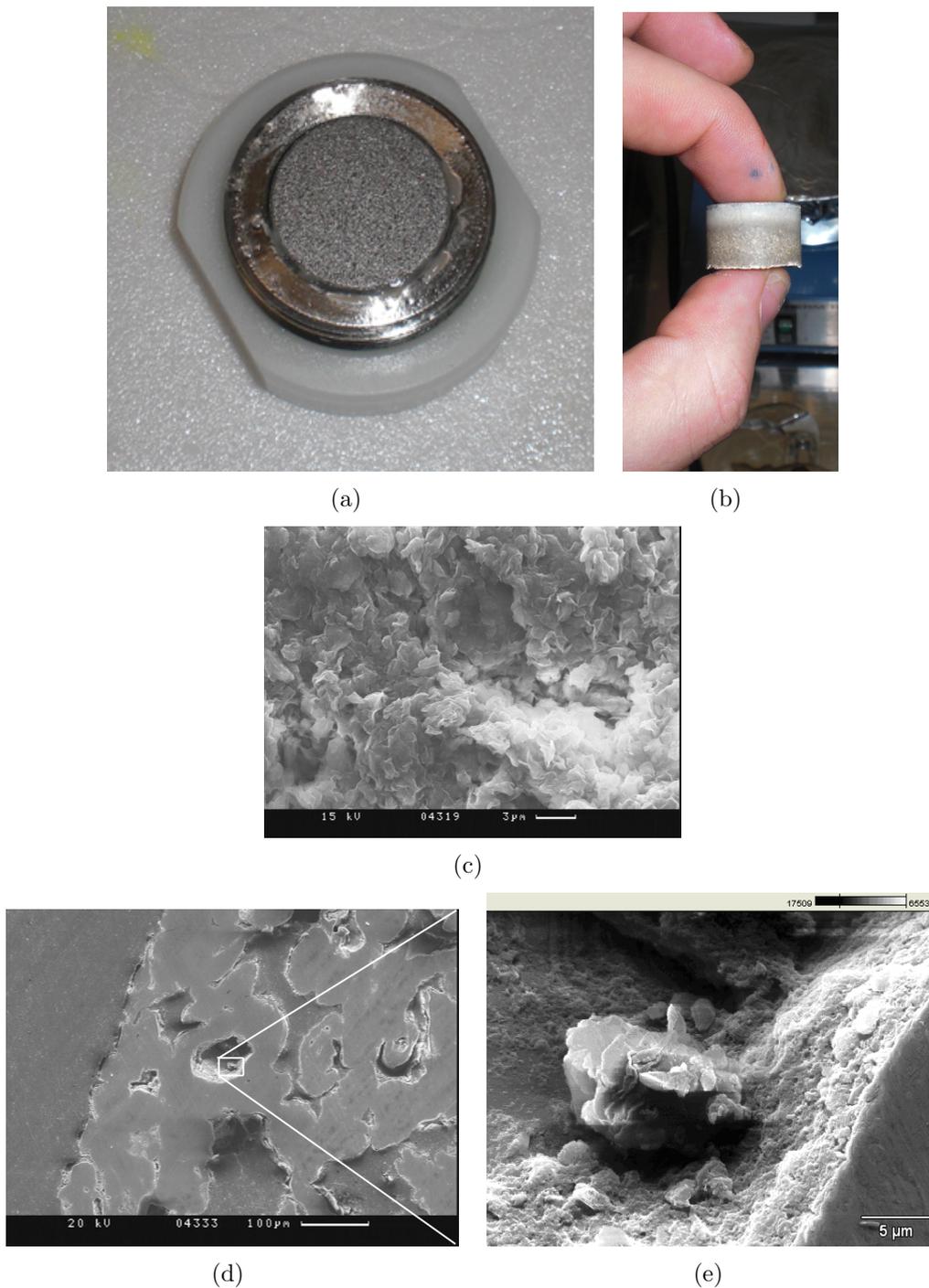


Abbildung 4.32: Reaktor von Versuch V6 W ($1,66 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$) mit abgeschraubtem Deckel (a). Nach der Entnahme aus dem Metallring (b) ist anhand der helleren Farbe deutlich der hydratisierte Bereich des Bentonits zu erkennen. Die Filterplatte wurde nicht entfernt, sondern befindet sich hinter einer dünnen Schicht gequollenen Bentonits. Aus diesem hellen Bereich wurde eine Probe entnommen und mit REM analysiert (c). Die Filterplatte wurde aufgeschnitten und von der Querschnittsfläche wurden ebenfalls REM-Aufnahmen gemacht (d). In der Vergrößerung von (d) sind auch größere Bentonitaggregate zu finden (e).

Tabelle 4.6: EDX-Analysen aus den Abbildungen 4.31 (d) und 4.32 (e) im Vergleich zu Febex-Bentonitkolloiden aus den Kolloidstabilitätsuntersuchungen (Kapitel 3.1.1).

Element	Gewichts-%		Febex-Bentonit- kolloide
	Abb. 4.31 (d) (V7 W)	Abb. 4.32 (e) (V6 W)	
O	50,9	45,6	63,4
Na	n.a. ¹	8,4	5,1
Mg	7,4	3,5	0,3
Al	7,2	8,7	9,1
Si	24,3	31,2	19,4
K	2,6	n.a.	0,2
Ca	1,1	2,6	2,3
Fe	6,5	n.a.	0,2
Gesamt	100,0 ²	100,0 ²	100,0 ²

¹ n.a. = Bei der EDX-Analyse nicht angegeben.

² bezogen auf die gemessenen Elemente.

nen Tonmineralplättchen sind wieder gut zu erkennen. Weitere REM-Untersuchungen an Dünnschnitten der mit Epoxyharz imprägnierten Filterplatte zeigen Epoxy-gefüllte Poren sowie Poren, in denen Bentonitagglomerate zu finden sind (Abbildung 4.32 e). Die EDX-Analyse (Tabelle 4.6) der Agglomerate in den Poren zeigt einen Al-Anteil von 8,7 Gew.-%, in guter Übereinstimmung mit den bereits erwähnten EDX-Analysen.

Transfer der Erkenntnisse auf die Stabilität der geotechnischen Barriere:

Bentonit als geotechnische Barriere des Multibarrierensystems eines Endlagers ist u.a. aufgrund seines Quellvermögens und der damit verbundenen Schließung von Hohlräumen favorisiert. Das Quellen des in einem Endlager eingesetzten Bentonits kann durch die Zusammensetzung der Zwischenschichtkationen beeinflusst werden. Durch die Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen in der Zwischenschicht kann eine osmotische Quellung und damit verbundene mögliche Kolloidbildung zunächst ver- bzw. behindert werden. Eine kristalline Quellung des Bentonits wird aber stattfinden (siehe Versuch V6 W, Ca-System).

Das sogenannte „Zero Order“-Modell von Liu und Neretnieks [160] beschreibt im Modell die Freisetzung von Kolloiden am Kontakt zwischen der Bentonitbarriere und einem Grundwasser mit niedriger Ionenstärke. Das niedrig mineralisierte Grundwasser verursacht mit der Zeit eine Auflösung der Ca-haltigen Minerale (z. B. Gips) und es bildet sich ein Gradient der Ca-Konzentration zum Grundwasser hin aus. Erst bei einer Un-

terschreitung der Ca-Konzentration unter die Ca-CCC kann eine Kolloidbildung aus der Gelschicht (chemischen Erosion) stattfinden [160]. Das „Zero Order“-Modell konnte im Rahmen dieser Arbeit für homoionische Kontaktlösungen (z. B. Na^+) bestätigt werden (Versuch V1, V2 und V3). Beobachtete Einflüsse des pH-Wertes (elektrostatische Effekte aufgrund von Kante-Fläche-Wechselwirkungen) und fehlende Kolloidgeneration unterhalb der CCC (Versuch V3) sind in diesem Modell nicht berücksichtigt.

Sobald Ca^{2+} -Ionen im Kontaktelektrolyt vorhanden sind, werden sie durch den Bentonit ausgetauscht und verlangsamen die Kolloidgeneration (Versuch V5, Ca-System). Ein reiner Ca-getauschter Bentonit wurde in den Kolloidgenerationsuntersuchungen jedoch nicht verwendet.

Die in den Kolloidstabilitätsuntersuchungen bestimmten Na-CCC- und Ca-CCC-Werte (Kapitel 4.1) konnten als Grenzwert für Kontaktlösungen bei der chemisch verursachten Kolloidgeneration an einem kompaktierten Bentonit bestätigt werden. Steht eine Elektrolytlösung mit verschiedenen Kationen in Kontakt mit kompaktiertem Bentonit, kann die Misch-CCC von Grolimund et al. [49] zur Erklärung der Kolloidgeneration ebenfalls verwendet werden. Für ein Endlager für hochradioaktive Stoffe in einer granitischen Gesteinsformation gibt es damit eine gute Vorhersagbarkeit der chemischen Bildung von Kolloiden aus der Bentonitbarriere, wie es bereits von SKB [5] für das „safety function indicator criterium“ für die Bentoniterosion von $[M^{2+}] > 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ angegeben wurde.

4.2.3 Zusammenfassung der Kolloidgenerationsuntersuchungen

- Die Untersuchung zur Kolloidgeneration in der Mischzone zwischen synthetischem Febex-Porenwasser (FPW) und Grimsel-Grundwasser (GGW) zeigen deutlich eine Bildung von neuen kolloidalen Spezies unter den gegebenen Bedingungen. Trotz ihrer niedrigen LIBD-Kolloid-Konzentration ($< 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) beeinflussen diese Spezies die Speziation von trivalenten und tetravalenten Metallionen. Dies gilt auch für die beiden Endglieder der Mischzone (FPW und GGW), in denen Cm bzw. Eu teilweise mit Kolloiden assoziiert vorliegen. In Mischlösungen werden bei geringem FPW/GGW-Verhältnis durch die starke pH-Wert-Verschiebung neue kolloidale Festphasen gebildet, was durch die LIBD-Messungen bestätigt wird. TRLFS-

Untersuchungen zeigen, dass sich in den Lösungen der Mischzone die Cm-Speziation von jener der Endglieder deutlich unterscheidet: In der Mischzone ist das Cm hauptsächlich mit neu gebildeten Kolloiden assoziiert. Die Emissionsspektren und Fluoreszenzlebensdauern von Cm im GGW deuten auf eine Cm-Assoziation mit Polykieselsäure-Spezies hin. Im FPW dagegen bilden sich bei einer pH-Wert-Erhöhung zunehmend Carbonato-Komplexe. Es wird in den Fluoreszenz-Lebensdauern ein multi-exponentieller Zerfall mit einer sehr langsam zerfallenden Komponente ($\sim 410 \mu\text{s}$) gefunden. Ein kolloidassoziiertes Cm ist plausibel, kann anhand der Emissionsspektren aber nicht identifiziert werden.

- Die beobachtete Kolloidgeneration in den verschiedenen Elektrolytlösungen (NaHCO_3 , NaCl , CaCl_2 und GGW) kann mit den in den Kolloidstabilitätsmessungen bestimmten Na-CCC- und Ca-CCC-Werten für Kontaktlösungen mit einem dominierenden Kation (Na^+ oder Ca^{2+}) erklärt werden. Auch das Konzept der Misch-CCC von Grolimund et al. [49] konnte zur Erklärung der Kolloidgeneration verwendet werden.
- Die chemische Bildung von Kolloiden aus der Bentonitbarriere kann mit den CCC-Werten gut vorhergesagt werden. Divalente Kationen haben einen deutlichen Einfluss auf die Kolloidgeneration. So wurden in allen Versuchen Ca^{2+} -Ionen gegen Ionen aus dem verwendeten Febex-Bentonit, unabhängig von der Vorbehandlung des Bentonits (Na-getauscht oder unbehandelt), getauscht. Außerdem verlangsamten z. B. in Versuch V4 die anwesenden Ca^{2+} -Ionen die Kolloidgeneration gegenüber den Versuchen im Na- oder GGW-System.
- Der beobachtete Plateauwert in der Kolloid-Konzentration kann durch ein Gleichgewicht zwischen Kolloidgeneration und Agglomeration/Sedimentation erklärt werden. Die Generationsraten wurden im initialen Anstieg der Kolloid-Konzentration nach einer Reaktion erster Ordnung angepasst. Eine Abnahme der Generationsrate mit steigender Ca-Konzentration konnte mit



beobachtet werden.

- Das kristalline Quellen des Febex-Bentonits konnte in post-mortem-Analysen im CaCl_2 -System (Versuch V6, V6 W) und GGW-System (Versuch V7 W) durch mikroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden. Die Hydratisierung und die damit verbundene Aufweitung des Zwischenschichtabstandes des verwendeten Febex-Bentonits ist durch eine Farbveränderung gut zu erkennen. Im CaCl_2 -System konnte durch eine höhere Ca-Belegung keine osmotische Quellung mit einer Ausbildung einer Gelschicht stattfinden, was im Einklang mit Literaturdaten ist [57, 58, 61]. Eine mögliche Struktur des osmotisch gequollenen Bentonits, wie sie von Pusch [6] oder Abend und Lagaly [61] für eine Gelschicht beschrieben wird, konnte in den REM-EDX-Analysen nicht gefunden werden.

4.3 Untersuchungen zum Kolloidtransport

Die Mobilität von Febex-Bentonitkolloiden unter den geochemischen *in-situ*-Bedingungen des Grimsel-Felslabors (GTS) ist bereits in vielen Studien untersucht worden [11, 12, 14, 88]. Im Rahmen des CFM-Projekts soll mit *in-situ*-Experimenten die Kolloidgeneration an der Bentonit/Grundwasser-Kontaktfläche und die Kolloidmigration über längere Zeiträume quantifiziert werden (siehe Kapitel 2.6.2). Zur Dimensionierung des integralen *in-situ*-Experiments werden Mock-up-Tests im Labor durchgeführt. Vor dem Einbau eines Bentonitpresslings in den Bohrkern des Mock-up-Tests wurden im Rahmen dieser Arbeit Radionuklidmigrationsexperimente in Gegenwart von Bentonitkolloiden durchgeführt. Zur Variation der Verweilzeit in dieser natürlichen Kluft wurde die Grundwasserfließgeschwindigkeit variiert.

Entsprechend den durchgeführten Speziationberechnungen liegen die eingestellten Metallionenkonzentrationen im Grimsel-Grundwasser (GGW) unterhalb der Löslichkeitsgrenzen bezüglich der relevanten Festphasen (siehe Kapitel 2.5). Um lokale Übersättigungen zu minimieren, erfolgte bei der Präparation des Tracercocktails die Metallionenzugabe zum GGW nach jener der Bentonitkolloide, so dass eine Sorption der Metallionen (Eu(III), Tb(III), Th(IV) und Hf(IV)) an der Oberfläche der Bentonitkolloide angenom-

Tabelle 4.7: Injektionsvolumen und ICP-MS-Analysen der Injektionscocktails der durchgeführten Transportversuche im Grimsel-Bohrkern.

Versuch		Tr1	Tr2	Tr3	CFM-0801
Injektionsvolumen [mL]		1	2	2	900,01
Eu	Konz. [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	$14,4 \pm 0,3$	$15,6 \pm 0,2$	$11,3 \pm 0,1$	n.v. ¹
	Koll. assoz. [%]	94,8	93,5	98,9	0
Tb	Konz. [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	$15,3 \pm 0,3$	$16,5 \pm 0,06$	$11,9 \pm 0,2$	$14,3 \pm 1,2$
	Koll. assoz. [%]	95,9	94,8	99,1	89
Th	Konz. [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	$22,6 \pm 0,4$	$25,1 \pm 0,3$	$22,4 \pm 0,1$	$19,8 \pm 6$
	Koll. assoz. [%]	99,6	99,5	99,4	97
U	Konz. [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	$24,6 \pm 0,4$	$27,5 \pm 0,2$	$24,6 \pm 0,04$	n.v.
	Koll. assoz. [%]	5,8	4,4	11,7	0
Hf	Konz. [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	n.v.	n.v.	n.v.	$23,4 \pm 1,4$
	Koll. assoz. [%]	0	0	0	98
mob. LIBD	Konz. [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]	$65,9 \pm 3,5$	$40,0 \pm 2,1$	$46,1 \pm 4,3$	$12,2 \pm 0,1$
akust. LIBD	Konz. [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]	n.g. ²	n.g.	$44,1 \pm 4$	n.g.

¹ n.v. = Element nicht verwendet. ² n.g. = nicht gemessen.

men werden kann. Die in dieser Arbeit verwendeten Tracercocktails zeigen nach ICP-MS-Analysen von ultrazentrifugierten ($\sim 5 \cdot 10^5$ g) Aliquoten (Tabellen 4.7), dass 88 – 96 % des zugegebenen U(VI) als gelöste Spezies vorliegt, übereinstimmend mit Daten der Mischzone zwischen Febex-Porenwasser (FPW) und GGW (Abbildung 4.21 a). Eu(III), Tb(III), Hf(IV) und Th(IV) sind zu 95 – 100 % kolloidal assoziiert, was vergleichbar zu Literaturdaten von Missana et al. [88] mit einem Kolloid-assoziierten Eu(III)- und Pu(IV)-Anteil von > 75 % und Schäfer et al. [12] mit ~ 80 % Kolloid gebundenem Th(IV)- und Eu(III)-Anteil ist.

In den geochemischen Modellrechnungen mit PHREEQC (Abbildung 4.19 b) sind die Sättigungsindizes verschiedener Mineralphasen (Gibbsit, Fluorit, Quarz, Calcit und Chalcedon) im GGW durchweg negativ. Eine Fällung dieser Phasen – und eine damit verbundene Kolloidbildung – kann in reinem GGW somit ausgeschlossen werden.

4.3.1 Laborexperimente

Eine nähere Beschreibung des verwendeten Versuchsaufbaus ist in Kapitel 3.2 zu finden.

Durchbruchkurven: Die gemessenen Durchbruchkurven von NaBr und den Bentonitkolloiden sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Das Peak-Maximum der Bentonitkolloide

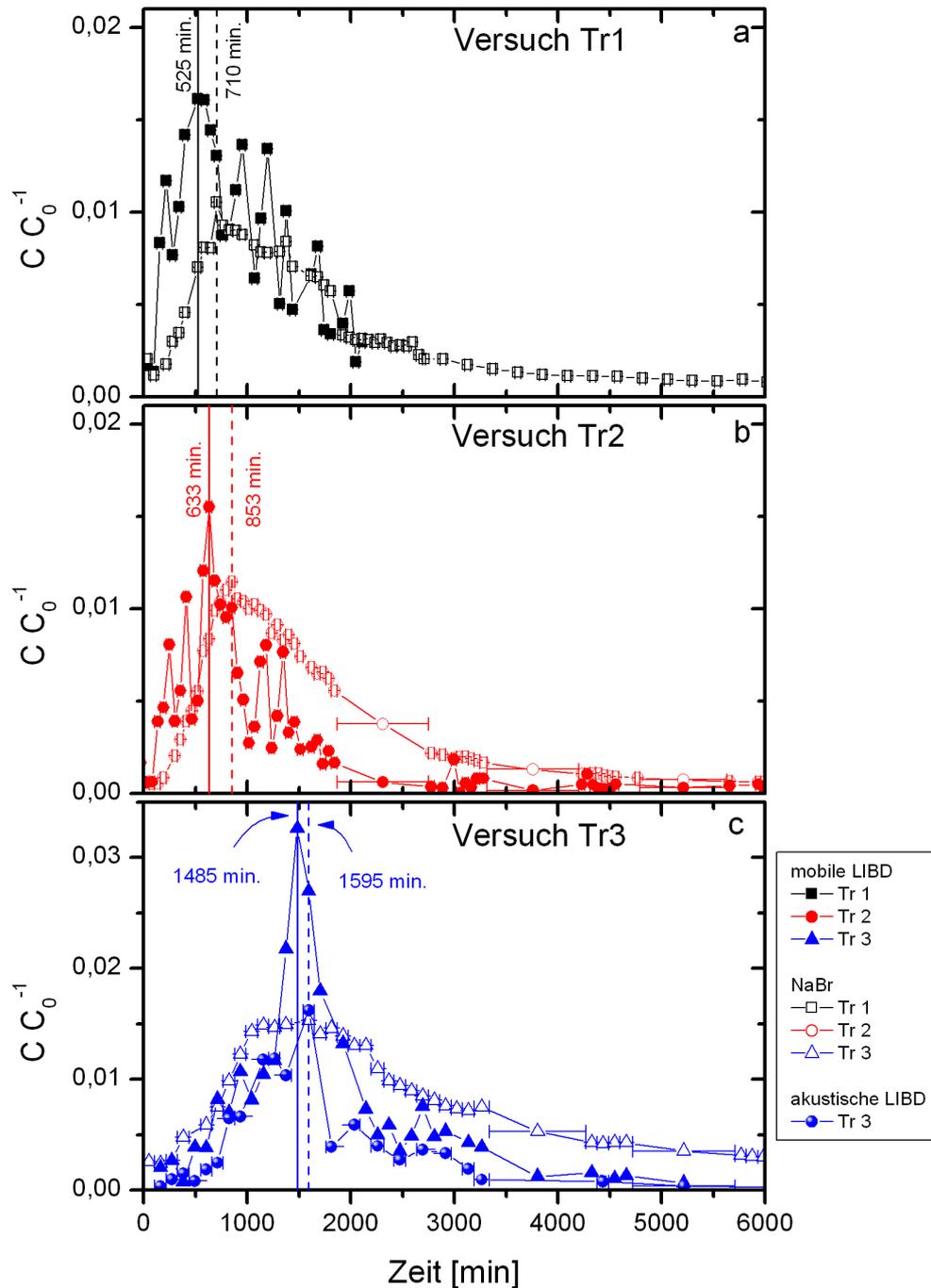


Abbildung 4.33: Durchbruchkurven von Febex-Bentonitkolloiden und NaBr für Versuch Tr1 (a), Tr2 (b) und Tr3 (c). Mit C_0 wird die Ausgangskonzentration im Tracercocktail bezeichnet, diese ist $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für NaBr und für die Bentonitkolloide $65,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Tr1), $40,0 \pm 2,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Tr2) sowie $46,1 \pm 4,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Tr3), gemessen mit der mobilen LIBD, und $44,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in Tr3, gemessen mit der akustischen LIBD.

konnte in den Versuchen Tr1 und Tr2 zeitlich immer vor dem Peak-Maximum des konservativen Tracers NaCl und in Versuch Tr3 mit diesem beobachtet werden. Die dominierende Abstandsgeschwindigkeit der Bentonitkolloide kann in Versuch Tr1 auf $120 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$, in Versuch Tr2 auf $99,7 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ und in Versuch Tr3 auf $42,5 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ berechnet werden (Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Zeitpunkte der Peak-Maxima der Durchbruchkurven von NaBr und den Bentonitkolloiden gemessen mit der mobilen und der akustischen LIBD sowie für Th(IV) gemessen mit ICP-MS. Die dominierende Abstandsgeschwindigkeit $v_{a, \text{dom}}$ wird ebenfalls angegeben.

Versuch	Tr1	Tr2	Tr3
Peak-Max. NaBr [min]	710	853	1595
$v_{a, \text{dom}}$ [$\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$]	88,8	73,9	39,5
Peak-Max. mobile LIBD [min]	525	633	1485
$v_{a, \text{dom}}$ [$\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$]	120	99,7	42,5
Peak-Max. akust. LIBD [min]	n.g. ¹	n.g.	1595
$v_{a, \text{dom}}$ [$\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$]			39,5
Peak-Max. Th(IV) [min]	404 - 651	688	1595

¹ n.g. = nicht gemessen.

Der Durchbruch der Bentonitkolloide kann neben der LIBD auch anhand von ICP-MS-Messungen der Al-Konzentration nachverfolgt werden. In Abbildung 4.34 (a) ist die Erhöhung der Al-Konzentration während des Durchbruchs der Bentonitkolloide in Versuch Tr1 zu erkennen. Für die Versuche Tr2 und Tr3 wurden ebenfalls ICP-MS-Messungen durchgeführt. Die gemessenen Al-Konzentrationen konnten aber nicht verwendet werden, da es bei der ICP-MS-Messung des Al-Referenzmaterials zu einer Abweichung der Count-Rate kam und deshalb eine Konzentrationsberechnung nicht möglich war. Die Probenmenge ließ eine weitere ICP-MS-Messung nicht zu.

Der Transport der verwendeten Metallionen wurde ebenfalls anhand von ICP-MS-Messungen verfolgt. In allen drei durchgeführten Versuchen sind die jeweiligen Durchbruchkurven von Tb(III) und Eu(III) vergleichbar (Abbildungen 4.35, 4.36 und 4.37). Lediglich in Versuch Tr3 sind Durchbruchkurven von Tb(III) und Eu(III) mit geringer Streuung der Datenpunkte gemessen worden. Die Breite der gemessenen Peaks deutet auf eine hohe Dispersion durch das große Totvolumen des eingebauten Packersystems im verwendeten Bohrkern hin. Durch diese Breite ist es nicht möglich, die genaue Lage eines

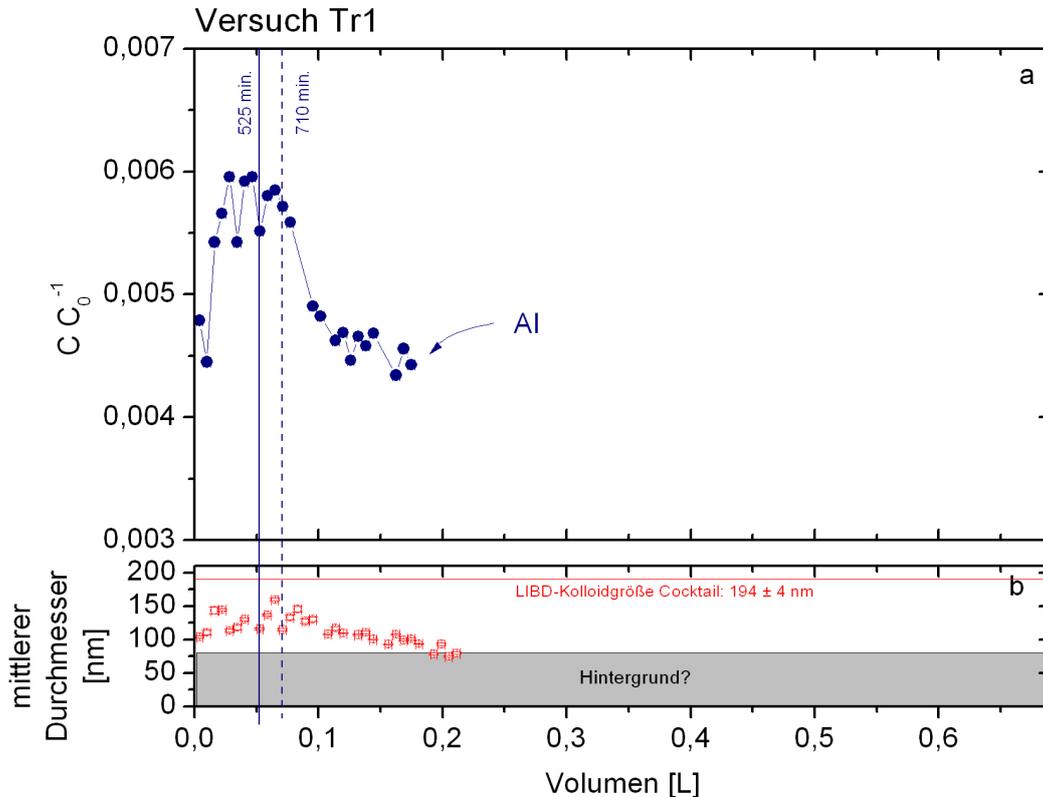


Abbildung 4.34: Durchbruchkurve von Aluminium (a) und die Kolloid-Größe (b) für den Versuch Tr1 mit einer Fließgeschwindigkeit von $120 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ und einem Injektionsvolumen von 1 mL. Die Kolloid-Größe nimmt während des Durchbruchs von $\sim 100 \text{ nm}$ auf maximal 160 nm zu. Als C_0 wurde die Al-Konzentration (Tabelle 3.4) im Tracercocktail verwendet.

Peak-Maximums für den Durchbruch von Tb(III) und Eu(III) zu bestimmen.

Im Gegensatz zu Tb(III) und Eu(III) konnte für Th(IV) in allen drei Versuchen ein Peak-Maximum erkannt werden. Die Th(IV)-Durchbruchkurven folgen denen der Bentonitkolloide und zeigen auch vergleichbare Peak-Maxima (Tabelle 4.8). Dies deutet auf die erwartete starke Assoziation von Th(IV) mit den Bentonitkolloiden hin.

Eine Durchbruchkurve von U(VI) konnte nur in den Versuchen Tr1 und Tr3 gemessen werden (Abbildung 4.35 c und 4.37 c). In beiden Versuchen erlauben es die gemessenen Daten nicht, die exakte Lage eines Peak-Maximums sowie einen Wiedererhalt anzugeben. Nachdem in Versuch Tr1 zwar die Durchbruchkurve der Bentonitkolloide gemessen wurde, aber z. B. eine Auswertung für das U(VI) nicht möglich war, wurde das Injektionsvolumen für die Versuche Tr2 und Tr3 von 1 mL auf 2 mL erhöht (Tabelle 4.7).

Die Kolloid-Größe zeigt ebenfalls den Durchbruch der Bentonitkolloide an. So nimmt

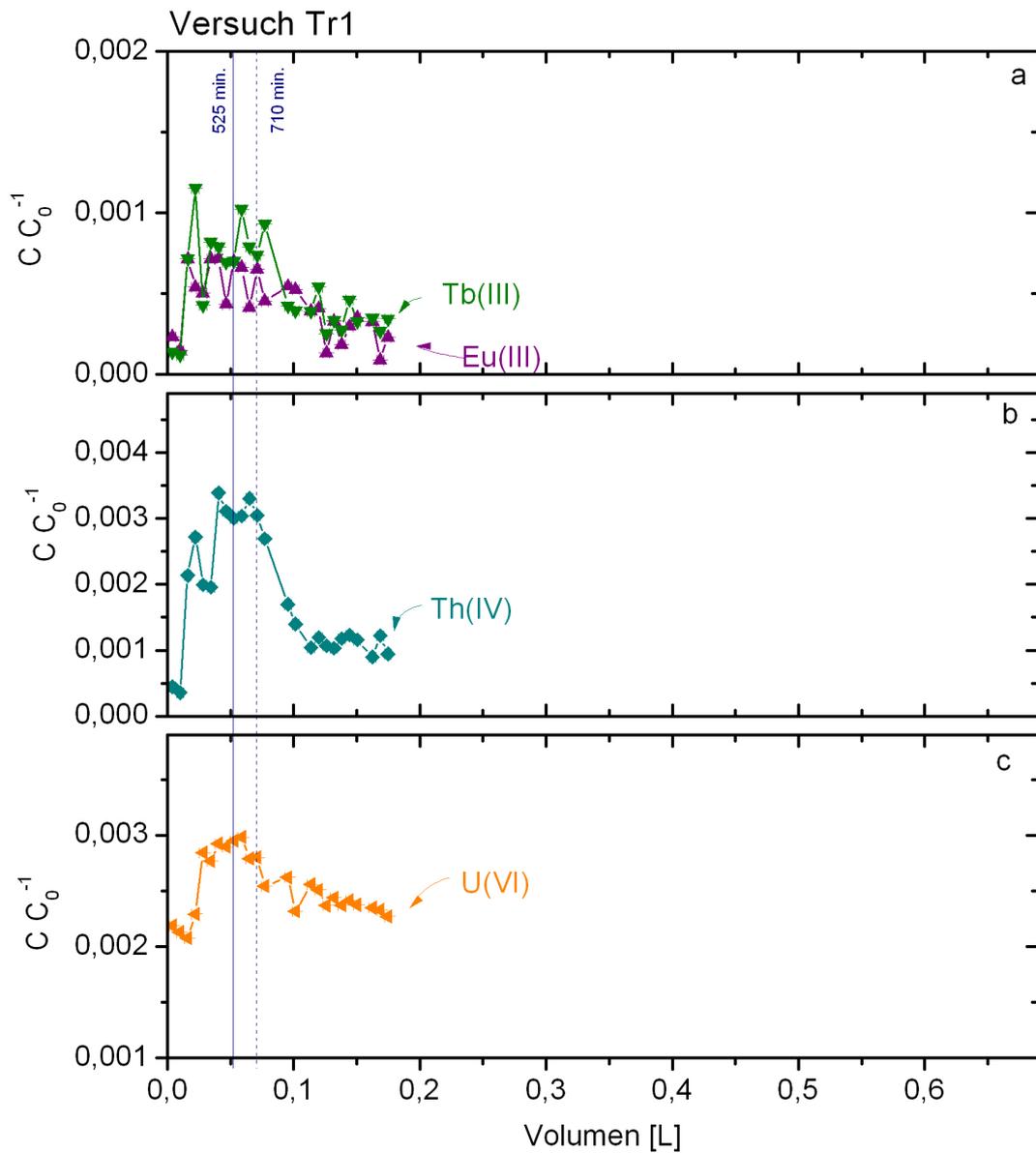


Abbildung 4.35: Durchbruchkurve von Tb(III) und Eu(III) (a), Th(IV) (b) sowie U(VI) (c) für den Versuch Tr1 mit einer Fließgeschwindigkeit von $120 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ und einem Injektionsvolumen von 1 mL. Als C_0 wird die jeweilige Konzentration im Tracercocktail verwendet (Tabelle 4.7).

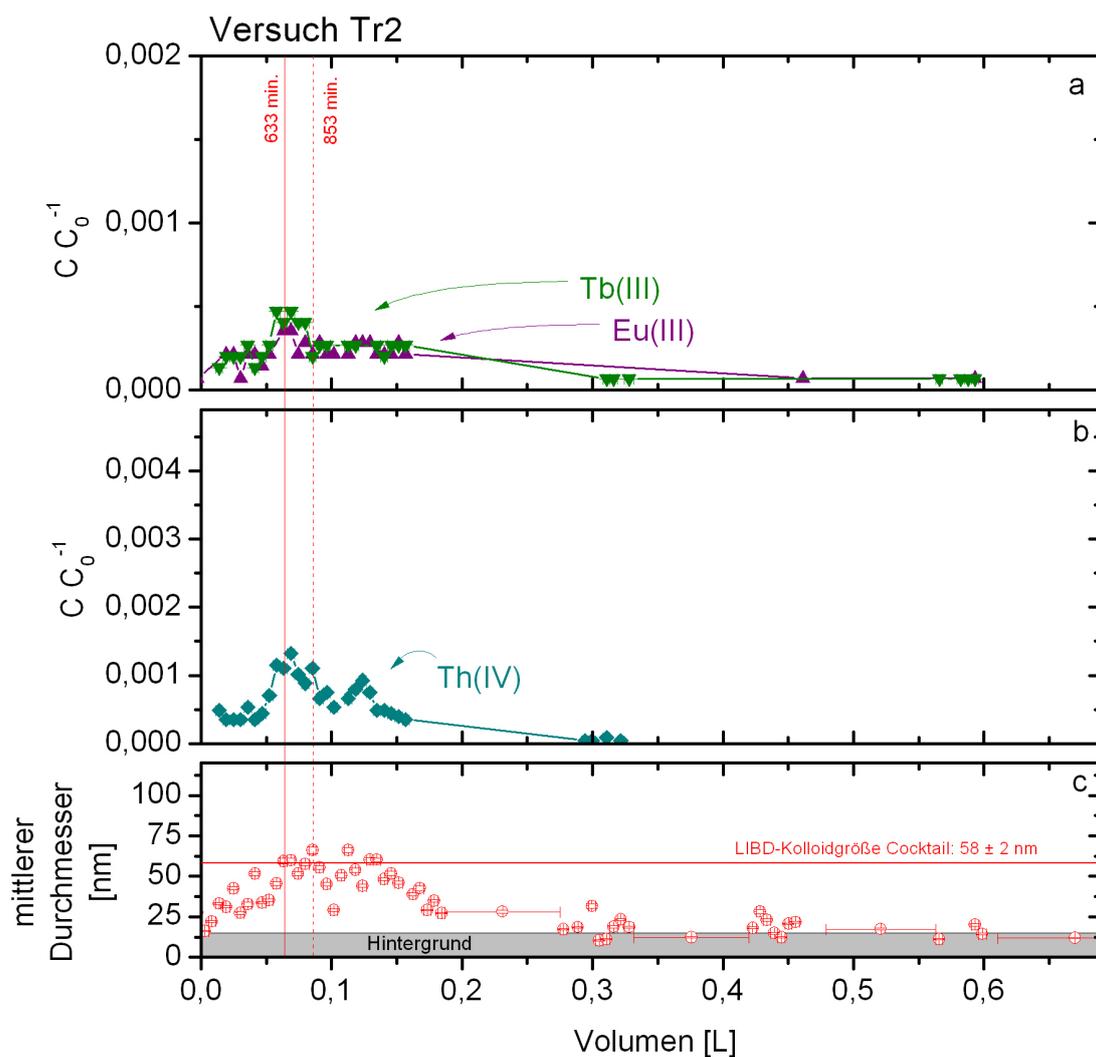


Abbildung 4.36: Durchbruchkurve für von Tb(III) und Eu(III) (a) sowie Th(IV) (b) für den Versuch Tr2 mit einer Fließgeschwindigkeit von $99,7 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ und einem Injektionsvolumen von 2 mL. Als C_0 wird die jeweilige Konzentration im Tracercocktail verwendet (Tabelle 4.7). Durchmesser der Kolloide in (c), die Kolloid-Größe im Injektionscocktail beträgt 58 ± 2 nm.

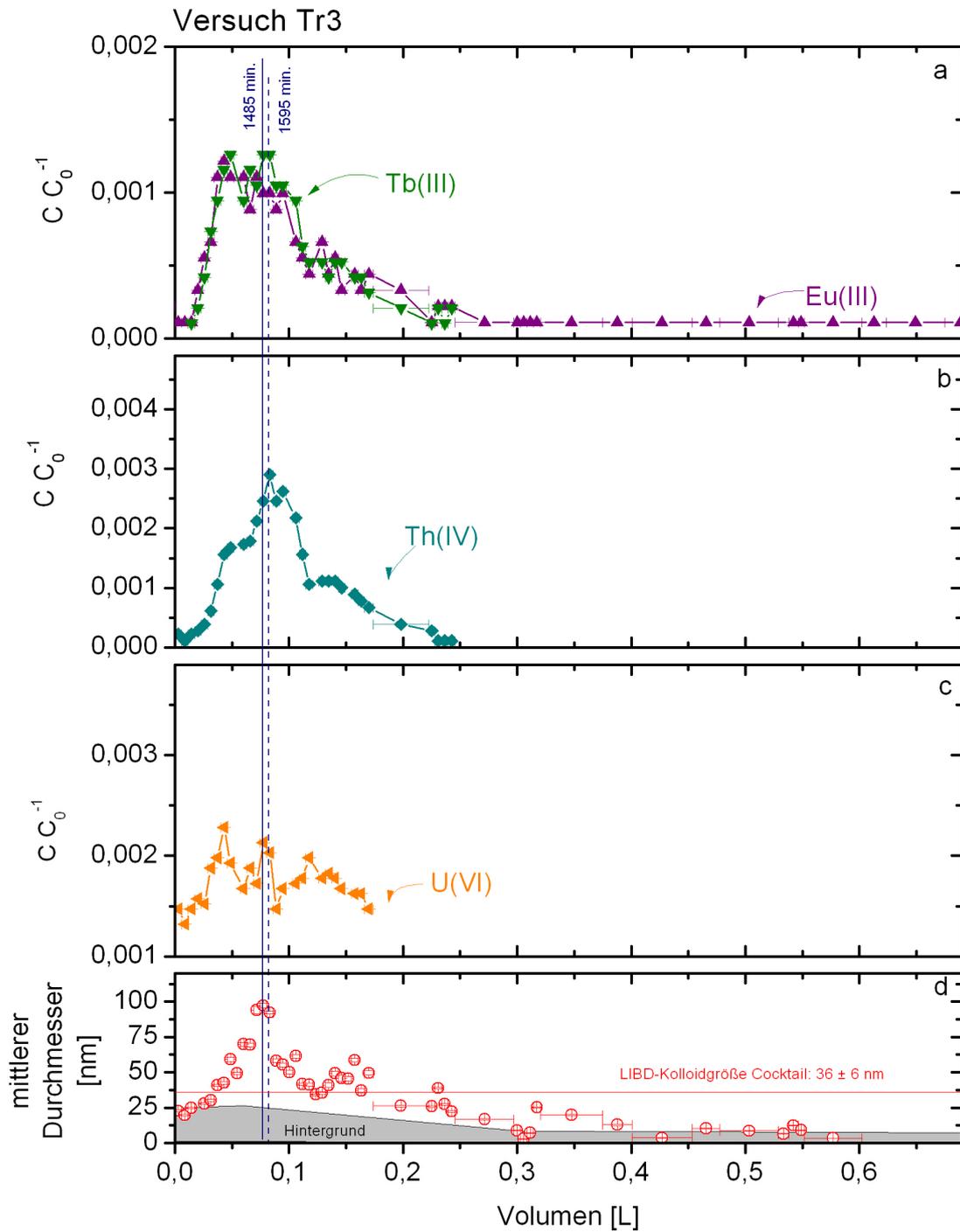


Abbildung 4.37: Durchbruchkurve von Tb(III) und Eu(III) (a), Th(IV) (b) sowie U(VI) (c) für den Versuch Tr3 mit einer Fließgeschwindigkeit von $42,5 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ und einem Injektionsvolumen von 2 mL. Als C_0 wird die jeweilige Konzentration im Tracercocktail verwendet (Tabelle 4.7). Durchmesser der Kolloide in (d), die Kolloid-Größe im Injektionscocktail beträgt $36 \pm 6 \text{ nm}$.

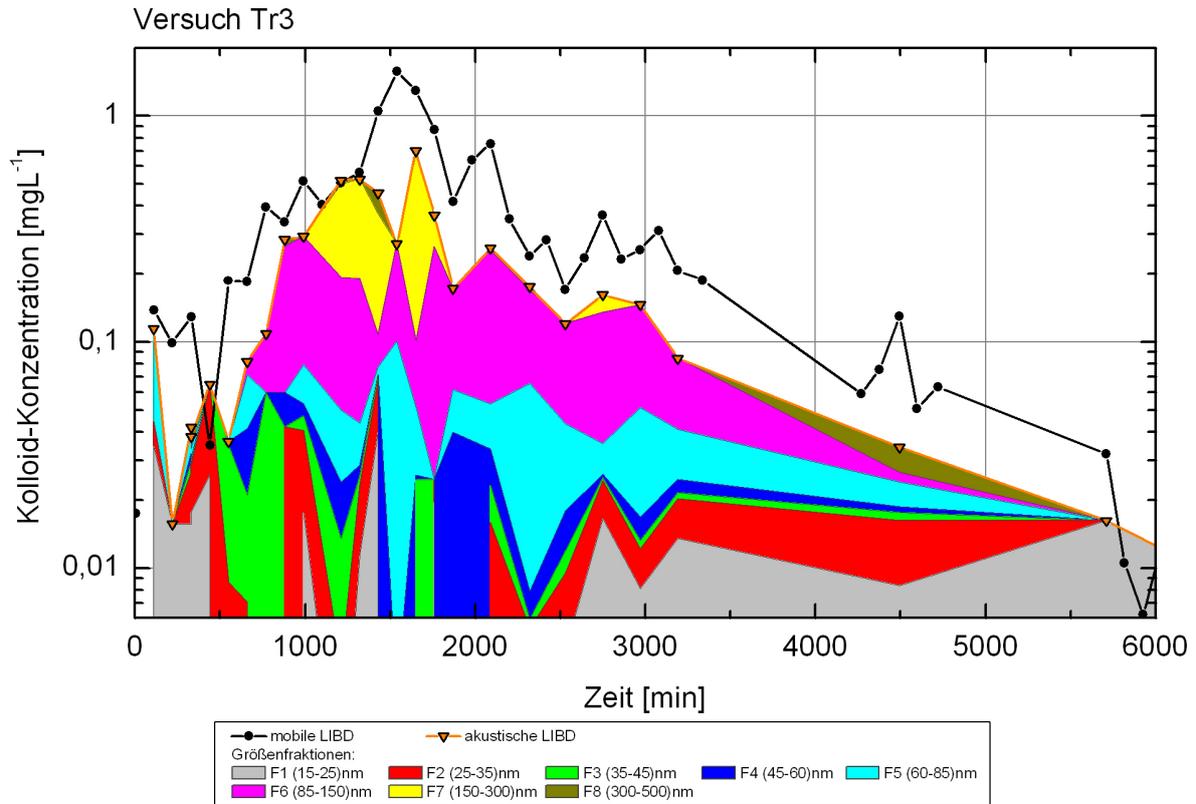


Abbildung 4.38: Vergleich der Kolloid-Konzentration von Versuch Tr3 gemessen mit der mobilen LIBD und nach den Konzentrationen der einzelnen Größenfraktionen der S-Kurven-Analyse.

die Kolloid-Größe in Versuch Tr1 von 100 nm auf maximal 160 nm zu. Diese Kolloid-Größe liegt etwas unterhalb der im Tracercocktail gemessenen mittleren Größe von 194 ± 4 nm (Abbildung 4.34 b). In Versuch Tr2 wird im Peak-Maximum eine Kolloid-Größe von maximal 67 nm gemessen. Diese Größe entspricht etwa der mittleren Kolloid-Größe im Injektionscocktail von 58 ± 2 nm (Abbildung 4.36 c). Für Versuch Tr3 wurde im Peak-Maximum ein mittlerer Kolloiddurchmesser von 109 nm bestimmt (Abbildung 4.37 d). Im Gegensatz dazu wurden mittels S-Kurven-Analyse mit der akustischen LIBD während des Durchbruchs der Bentonitkolloide Kolloide in der Fraktion F6 (85 – 150 nm), F7 (150 – 300 nm) und F8 (300 – 500 nm) gefunden (Abbildung 4.38). Der Injektionscocktail in Versuch Tr3 weist mit der mobilen LIBD eine Größe von 36 ± 6 nm auf, während er in der S-Kurven-Analyse aus den Fraktionen F4 (45 – 60 nm) und F6 (85 – 150 nm) besteht. Die Diskrepanz zwischen der mittleren Kolloid-Größe der Versuche Tr2 und Tr3 im Vergleich zu Versuch Tr1 und der S-Kurven-Analyse von Versuch Tr3 sind auf einen tech-

nischen Defekt der mobilen LIBD zurückzuführen und werden in Kapitel 4.3.3 diskutiert. Ein Chromatographieeffekt der Kolloid-Größe kann mit der akustischen LIBD nach der S-Kurven-Analyse nicht aufgelöst werden (Abbildung 4.38).

Um sicherzugehen, dass es zu keiner Koagulation der Bentonitkolloide im Injektionscocktail kommt, wurde die Kolloid-Größe im Versuchszeitraum mittels PCS überwacht. Die Kolloid-Größe blieb in Versuch Tr2 während des Versuchszeitraums konstant bei 250 ± 50 nm. Die Kolloid-Größe in Versuch Tr3 blieb ebenfalls konstant bei 300 ± 50 nm. Somit kann eine Koagulation der Bentonitkolloide im Versuchszeitraum ausgeschlossen werden. Die unterschiedliche Kolloid-Größe des Injektionscocktails und der Kolloide in den Durchbruchkurven sind durch die unterschiedlichen Messmethoden verursacht. Die PCS-Kolloid-Größe ist erhöht gegenüber LIBD-Kolloid-Größe, da die PCS mittels größenabhängiger Streulichtintensität die Kolloid-Konzentration und -Größe bestimmt (Kapitel 3.7.1), während die LIBD mittels dielektrischer Zusammenbrüche die Anzahlkonzentration und mittlere Kolloid-Größe bestimmt (Kapitel 3.7.3).

4.3.2 *In-situ-Experiment*

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Grimsel-Felslabor (GTS) der CFM-Feldversuch 08-01 mit Febex-Bentonitkolloiden und den Metallionen Hf(IV), Th(IV) und Tb(III) durchgeführt (Tabelle 4.7). Als Dipol wurden die Bohrung CFM 06.002 und der „Pinkel“-Oberflächenpacker mit einem Abstand von 6,08 m in der MI-Scherzone im AU-Tunnel der GTS gewählt (siehe Abbildung 2.26). Im Anschluss an den CFM-Feldversuch 08-01 wurde der CFM-Feldversuch 08-02 nur mit Uranin als konservativem Tracer durchgeführt, um eine mögliche Komplexierung der Metallionen mit dem Uranintracer zu verhindern. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Feldversuchen ist, dass die Injektion im CFM-Feldversuch 08-01 direkt erfolgte und im CFM-Feldversuch 08-02 die Injektionslösung rezirkuliert wurde.

In Abbildung 4.39 sind die Durchbruchkurven der Bentonitkolloide, gemessen mit der mobilen LIBD, sowie die Durchbruchkurven von Th(IV) und Al, gemessen mit ICP-MS, dargestellt. Die Peak-Maxima der Al- und Kolloid-Konzentrationen liegen bei 303 Minuten, während das Maximum für Th(IV), die am stärksten mit den Kolloiden assoziiert

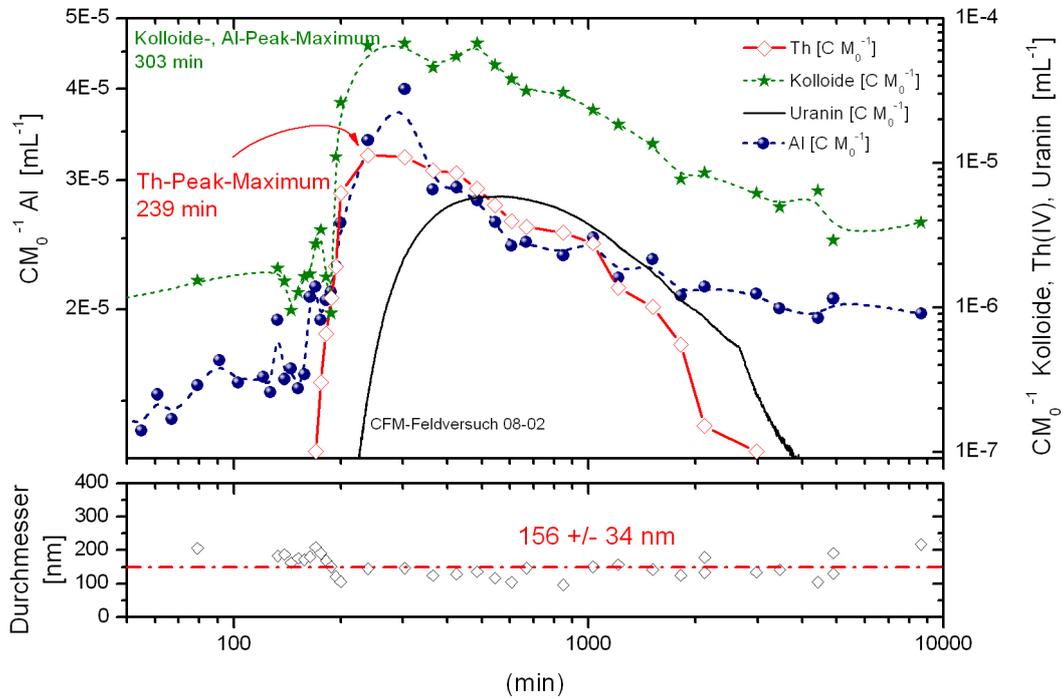


Abbildung 4.39: Durchbruchkurve für Febex-Bentonitkolloide, bestimmt mit der mobilen LIBD, sowie die Th(IV)- und Al-Konzentrationen, bestimmt mit ICP-MS des CFM-Feldversuchs 08-01. Der Uranindurchbruch im CFM-Feldversuch 08-02 wurde mit Rezirkulation des Injektionstracers im gleichen Dipol wie der CFM-Feldversuch 08-01 gemessen.

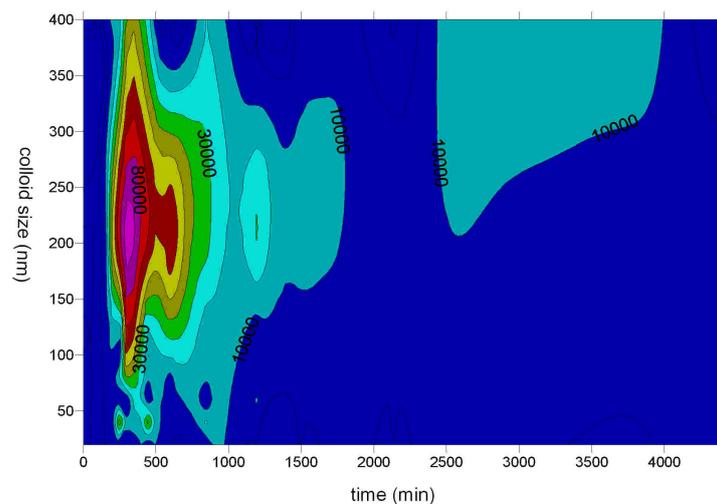


Abbildung 4.40: Konturplot der S-Kurven-Analyse des CFM-Feldversuchs 08-01. Ein Chromatographieeffekt kann nicht beobachtet werden. Die Konturlinien geben die Konzentration in $ng \cdot L^{-1}$ an.

te Spezies, bei 239 Minuten liegt. Die mit der mobilen LIBD bestimmte Kolloid-Größe verändert sich während des gesamten Versuchszeitraums nicht und liegt bei 156 ± 34 nm, identisch zur mittleren Kolloid-Größe im Injektionscocktail. Für den Kolloiddurchbruch wurde ebenfalls eine S-Kurven-Analyse mit der akustischen LIBD durchgeführt (Abbildung 4.40). Ein Chromatographieeffekt ist nicht zu erkennen und der Durchbruch der Kolloide erfolgt über alle Größenfraktionen gleichzeitig. Diese Daten wurden durch unabhängige Messungen mittels Single Particle Counting (SPC) von PSI-LES bestätigt [161].

Der Uranindurchbruch des CFM-Feldversuchs 08-02 ist in Abbildung 4.39 mit eingetragen. Aufgrund der unterschiedlichen Injektion in den CFM-Versuchen 08-01 und 08-02 kann das Peak-Maximum der beiden CFM-Feldversuche nicht für die Berechnung des Retardierungsfaktors R_f verwendet werden. Hierzu müssen die Zeitpunkte des Tracerersteinsatzes ($v_{a, \max}$) der Metallionen und des Uranins verwendet werden, da dieser Zeitpunkt von der Rezirkulation des Tracers noch nicht beeinflusst ist (siehe nächsten Abschnitt).

4.3.3 Auswertung der durchgeführten Transportversuche

Die mittels mobiler LIBD bestimmten Kolloid-Konzentrationen und -Größen in den einzelnen Transportversuchen sind sehr unterschiedlich und bedürfen der Diskussion. Nach Versuch Tr1 und dem CFM-Feldversuch 08-01 hatte die mobile LIBD einen technischen Defekt. Durch den Austausch der Elektronik im Laser der mobilen LIBD wurde diese noch sensitiver auf kleine Kolloide. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine Veränderung im Laserprofil. Die Auswertung der Messung der mobilen LIBD ist eine statistische Methode (Kapitel 3.7.3). Die gemessene mittlere Kolloid-Größe sinkt, wenn der Anteil der kleinen Kolloide zunimmt. In der S-Kurven-Analyse von Versuch Tr3 wurde ein großer Anteil an Hintergrundkolloiden aus den Größenfraktionen < 85 nm (F1 – F5, Abbildung 4.38) gemessen, während im Peak-Maximum der Bentonitkolloide die größeren Fraktionen > 85 nm (F6 – F8, Abbildung 4.38) vorhanden sind. Durch die hohe Anzahlkonzentration der Kolloide < 85 nm und die hohe Sensitivität der mobilen LIBD auf diese Kolloid-Größen sinkt die mittlere Kolloid-Größe auf 36 ± 6 nm gegenüber 58 ± 2 nm in Versuch Tr2 (Abbildung 4.36 und 4.37). Nur im Peak-Maximum von Versuch Tr3 werden

größere Kolloid-Größen von > 85 nm gemessen.

In Abbildung 4.33 sind die Konzentrationen der Bentonitkolloide relativ zur Konzentration im Injektionscocktail dargestellt. Da jeder Injektionscocktail für den jeweiligen Versuch mit der gleichen Kalibrierung ausgewertet wurde, hat diese keinen Einfluss auf die Berechnung der Wiedererhalte. Die relativen $C \cdot C_0^{-1}$ -Konzentrationen der Versuche Tr1, Tr2 und in der S-Kurven-Analyse von Tr3 sind vergleichbar. Lediglich die $C \cdot C_0^{-1}$ -Konzentration von Tr3 ist erhöht. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Konzentration im Injektionscocktail von Versuch Tr3 durch die sehr kleine mittlere Kolloid-Größe unterschätzt wird. In Abbildung 4.38 ist zu erkennen, dass die Kolloid-Konzentration der mobilen LIBD ebenfalls höher ist als die mit der akustischen LIBD nach der S-Kurven-Analyse. Die S-Kurven-Analyse liefert hier die genauere Kolloidmassenkonzentration, da hier jede Größenfraktion entsprechend ihrer Anzahl-Konzentration berücksichtigt wird. Bei der Konzentrationsbestimmung mit der mobilen LIBD wird dagegen die mittlere Kolloid-Größe verwendet.

Kolloidhintergrund: Im Kolloidhintergrund kommt es durch den bereits diskutierten technischen Defekt der mobilen LIBD ebenfalls zu Unterschieden in der Kolloid-Größe. So werden in Versuch Tr1 Hintergrundkolloide zwischen 80 und 100 nm bestimmt (Tabelle 4.9). In den beiden Versuchen Tr2 und Tr3 ist die mittlere Kolloid-Größe des Kolloidhintergrundes dagegen < 20 nm. Dies ist die kleinste Kolloid-Größe, bei der die Kalibrierung der mobilen LIBD noch gültig ist. Die mittlere Kolloid-Größe im CFM-Feldversuch 08-01 liegt vor und nach dem Versuch bei ~ 200 nm (Abbildung 4.39 unten), während sie im gesamten Versuchszeitraums konstant bei 156 ± 34 nm liegt, was auch der mittleren Größe der Kolloide im Injektionscocktail entspricht.

Tabelle 4.9: Kolloidhintergrundkonzentration und -größe vor Beginn und nach Ende der durchgeführten Laborexperimente gemessen mit der mobilen LIBD.

Versuch	Kolloid-Konz. [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]		Kolloid-Größe [nm]	
	Beginn	Ende	Beginn	Ende
Tr1	98 ± 10	114 ± 20	~ 100	~ 80
Tr2	69 ± 7	10 ± 9	< 20	
Tr3	94 ± 9	15 ± 12	~ 25	< 20
CFM 08-01	22 ± 4	20 ± 5	~ 150	

Durchbruchkurven: Die mit der mobilen LIBD gemessenen mittleren Kolloid-Konzentrationen, speziell in Versuch Tr1, schwanken sehr stark im Bereich der Kolloiddurchbruchkurve. Da die mobile LIBD besonders sensitiv auf Kolloide < 150 nm [93] ist, sind die beobachteten Kontaminationen vermutlich durch Aerosolpartikel-Eintrag in die offenen Probenahmeröhrchen des für den Versuch Tr1 verwendeten Autosamplers eingebracht worden. In den weiteren Versuchen Tr2 und Tr3 wurde auf eine in-line-Probenahme in geschlossene Probenröhrchen umgestellt. Die in Versuch Tr2 immer noch auftretenden Schwankungen sind vermutlich auf Verunreinigungen der Probenröhrchen oder auch auf natürliche Schwankungen im Kolloid-Austrag aus dem Bohrkern zurückzuführen. Für den Versuch Tr3 konnten die Kontaminationen jedoch erfolgreich minimiert werden.

Die $C \cdot C_0^{-1}$ -Konzentrationen von Versuch Tr1, Tr2 und der S-Kurven-Analyse von Versuch Tr3 sind identisch. Die hohe $C \cdot C_0^{-1}$ -Konzentration in Versuch Tr3 ist durch die sehr starke Erhöhung der mittleren Kolloid-Größe während des Kolloiddurchbruchs erklärbar. Das ausgeprägte Tailing der Durchbruchkurven wird durch die Dispersion im großen Totvolumen des Packersystems des verwendeten Bohrkerns (Kapitel 3.2) verursacht.

Retardierungsfaktor: Die nach Gleichung 2.60 berechneten Retardierungsfaktoren (R_f) der hier vorgestellten Versuche sind in Tabelle 4.10 gegeben. Der R_f -Wert einer Spezies ist < 1 , wenn dessen Peak-Maximum zeitlich vor, und > 1 , wenn es nach dem Peak-Maximum des konservativen Tracers liegt und somit retardiert wird. Die berechneten R_f -Werte nehmen mit zunehmender Verweilzeit in der Kluft für die Bentonitkolloide und die Metallionen zu. Die Peak-Maxima der Bentonitkolloide und Metallionen liegen immer zeitlich vor oder zusammen mit dem Peak-Maximum des konservativen Tracers (siehe Abbildungen 4.33, 4.35, 4.36 und 4.37), daher sind die berechneten R_f -Werte immer ≤ 1 . Die Reduktion der Fließgeschwindigkeit im Bohrkern ($120 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ in Versuch Tr1 auf $42,5 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ in Versuch Tr3) führt dazu, dass die Kolloide und Metallionen sich der Durchbruchkurve des konservativen Tracers angleichen. Die Kolloide gelangen mit erhöhter Verweilzeit durch die Brownsche Bewegung in andere Bereiche des Fließkanals. Ein Kolloid kann nach Gleichung 2.57 $0,4 \text{ mm}$ bei einer Fließgeschwindigkeit von $120 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ und $0,67 \text{ mm}$ bei $42,5 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ durch die Brownsche Bewegung diffundieren. Ein durchschnittlicher Fließpfad in der MI-Scherzone ist $4,2 \text{ mm}$ breit [71]. Es kann davon ausgegangen werden, dass die

Kluft im Bohrkern zu 43 % mit Kluftfüllmaterial verschiedener Größen gefüllt ist [71]. Dadurch kann ein längerer Diffusionsweg von zusätzlichen 0,27 mm dazu führen, dass die Kolloide in Versuch Tr3 einen vergleichbaren Porenraum zum konservativen Tracer sehen. An der Kluftwand ist die Fließgeschwindigkeit bei Annahme eines laminaren Fließfeldes im Vergleich zur Mitte des Fließkanals verringert (siehe Abbildung 2.25). Mögliche Ausschlusseffekte (Kapitel 2.6.2) haben keine Wirkung mehr und der konservative Tracer sowie die Bentonitkolloide werden gleich schnell durch die Kluft transportiert [76–78, 81].

Tabelle 4.10: Retardierungsfaktoren berechnet nach Gleichung 2.60 für die Bentonitkolloide sowie die verwendeten Metallionen in den Transportversuchen. Zur Berechnung wurde der Zeitpunkt des Peak-Maximums des konservativen Tracers verwendet.

Versuch	Tr1	Tr2	Tr3	CFM 08-01
Kolloide mobile LIBD	0,66	0,74	0,93	0,82 ± 0,07
Kolloide akust. LIBD	n.g. ¹	n.g.	1,0	
Eu(III)	0,61 ± 0,39	0,68	0,78 ± 0,26	n.e. ²
Tb(III)	0,70 ± 0,39	0,74 ± 0,06	0,78 ± 0,26	0,78
Th(IV)	0,74 ± 0,17	0,81	1,0	
Hf(IV)	n.e.	n.e.	n.e.	
Peak-Max. konserv. Tracer [min]	710	853	1595	n.b. ³

¹ n.g. = nicht gemessen, ² n.e. = nicht eingesetzt,

³ n.b. = nicht berechenbar (siehe Text).

Da die Injektion des Tracercocktails im CFM-Feldversuch 08-01 direkt erfolgte und im CFM-Feldversuch 08-02 mit einer Rezirkulation durchgeführt wurde, kann das Peak-Maximum der Metallionen und des konservativen Tracers (Uranin) aus beiden Feldversuchen nicht für die Berechnung der R_F -Werte verwendet werden. Vergleicht man den Konzentrations-Ersteinsatz der Metallionen und der Bentonitkolloide des CFM-Feldversuchs 08-01 mit dem des Uranins des CFM-Feldversuchs 08-02 kann ein R_F -Wert von 0,78 für die Metallionen und von 0,82 ± 0,07 für die Bentonitkolloide berechnet werden (Tabelle 4.10).

Wiedererhalte: In allen in dieser Arbeit durchgeführten Migrationsversuchen konnte ein Durchbruch von Eu(III), Tb(III), Hf(IV) und Th(IV) gefunden werden (Abbildungen 4.35, 4.36, 4.37 und 4.39). Die gemessenen Konzentrationen erlauben es auch, einen Wiedererhalt für die Metallionen zu berechnen (Tabelle 4.11). Für U(VI) konnte zwar

Tabelle 4.11: Tracer-Wiedererhalte der Migrationsexperimente bei unterschiedlichen Beprobungszeiträumen. Die Konzentrationen der Kolloide sind mit der mobilen und akustischen LIBD, Metallionen mit ICP-MS und Br^- mit einer ionenselektiven Elektrode gemessen worden. Der jeweilige Wiedererhalt wurde auf die mit der gleichen Methode gemessene Konzentration im jeweiligen Tracercocktail bezogen.

Versuch	Tr1	Tr2	Tr3	CFM 08-01
Versuchsdauer [d]	5	7	9,5	13
NaBr [%]	100 ± 8	97 ± 4	$>85 \pm 2$	n.e. ¹
Kolloide [%] mobile LIBD	155 ± 50	59 ± 16	83 ± 23	$89,5 \pm 6,5$
Kolloide [%] akust. LIBD	n.g. ²	n.g.	40 ± 10	105 ± 2
Eu(III) [%]	6 ± 1	$1,2 \pm 0,5$	$5,4 \pm 2$	n.e.
Tb(III) [%]	7 ± 2	$1,7 \pm 0,7$	$5,5 \pm 2$	56 ± 9
Th(IV) [%]	25 ± 2	$4,3 \pm 2$	$11,4 \pm 2$	93 ± 6
Hf(IV) [%]	n.e.	n.e.	n.e.	78 ± 6

¹ n.e. = nicht eingesetzt, ² n.g. = nicht gemessen.

eine Durchbruchkurve in Versuch Tr1 und Tr3 gemessen werden, die Daten erlauben aber keine quantitative Auswertung. Die Konzentrationen der Metallionen in den Proben liegen nahe der Nachweisgrenze der ICP-MS. Dies führte insbesondere bei Versuch Tr2 zu den niedrigen Wiedererhalten.

In Abbildung 4.41 sind die Wiedererhalte der vorgestellten Laborexperimente und des CFM-Feldversuchs 08-01 (Tabelle 4.11) gegen die Verweilzeit aufgetragen. Als Vergleich dazu sind exemplarisch die Wiedererhalte von Bentonitkolloiden oder Th(IV)/Pu(IV) assoziiert mit Bentonitkolloiden aus den Untersuchungen des CRR-Projekts (Abbildung 2.28) mit dargestellt. Die durchgeführten Laborexperimente und der CFM-Feldversuch 08-01 zeigen ebenso wie die Untersuchungen des CRR-Projekts den empirischen Zusammenhang, dass der Wiedererhalt mit der Verweilzeit abnimmt. Trotz der höheren Verweilzeit von Tr3 ist keine weitere Erniedrigung der Wiedererhalte im Rahmen der analytischen Fehler gegenüber Versuch Tr2 zu beobachten.

Die U(VI)-Bentonitkolloid-Assoziation in den Tracercocktails beträgt 4 - 12 % nach einer Quantifizierung mittels Ultrazentrifugation (Tabelle 4.7). Nach Tracerversuchen von Eikenberg et al. [162] in der MI-Scherzone der GTS konnten in überbohrten Bohrkernen mittels Laserablation eine Diffusion von U(VI) in das poröse Netzwerk des Grimsel-Granodiorits sowie eine Sorption auf den Mylonit in der Kluft gefunden werden [163].

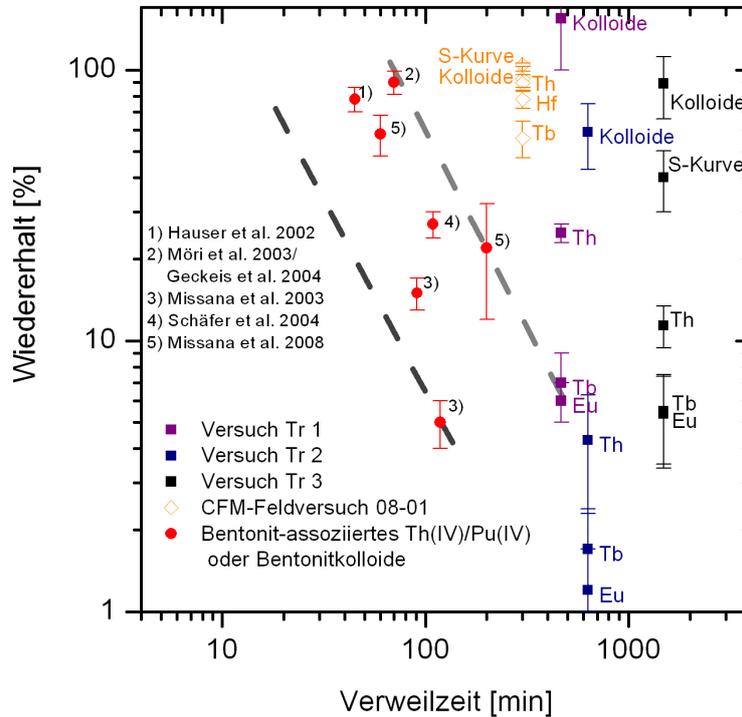


Abbildung 4.41: Tracerwiedererhalt gegen die Verweilzeit aufgetragen für die im Grimsel-Bohrkern durchgeführten Versuche Tr1, Tr2, Tr3 und den CFM-Feldversuch 08-01. Zum Vergleich sind außerdem die Wiedererhalte von *in-situ*-Experimenten aus der GTS und von Laboruntersuchungen aus Hauser et al. 2002 [87], Möri et al. 2003 [14], Missana et al. 2003 [7], Geckeis et al. 2004 [11], Schäfer et al. 2004 [12] sowie Missana et al. 2008 [88] eingezeichnet.

Andere Arbeiten zum Migrationsverhalten von U(VI) in einer natürlichen Kluft aus der GTS unter vergleichbaren geochemischen Versuchsbedingungen zeigen keine Mobilitätserhöhung durch Bentonitkolloide. So beträgt der Wiedererhalt 14 % ohne und 11 % mit Bentonitkolloiden bei einer Verweilzeit von 300 Minuten, einer Bohrkernlänge von 2 cm und einer Fließgeschwindigkeit von $94,9 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ [12]. In einem 31 cm langen Bohrkern konnte der U(VI)-Durchbruch bei einer Fließgeschwindigkeit von $46,7 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ mit einem Wiedererhalt von 7 % erst nach 80 Tagen gefunden werden [12]. Durch die zu erwartende hohe Retardierung des gelösten Urans im Bohrkern ist der U(VI)-Durchbruch erst nach dem Beobachtungszeitraum der Versuche zu erwarten. Die Sorption von U(VI) an Febex-Bentonitkolloiden ist nach Untersuchungen von Missana et al. [164] jedoch nicht vollständig reversibel. Der beobachtete U(VI)-Durchbruch ist daher nur der Anteil des mit Bentonitkolloid assoziierten U(VI). Da keine Quantifizierung des U(VI)-Durchbruchs

möglich war, ist eine mögliche Desorption des U(VI) von den Bentonitkolloiden, wie sie bei den anderen eingesetzten Metallionen beobachtet wird, nicht auszuschließen, aber nicht nachweisbar.

Für den CFM-Feldversuch 08-01 konnten die Kolloide quantitativ mit der mobilen und der akustischen LIBD bestimmt werden (Tabelle 4.11). Der konservative Tracer (NaBr) wurde in den Versuchen Tr1 und Tr2 ebenfalls quantitativ wiedergefunden, liegt aber für Versuch Tr3 mit $> 85 \pm 2 \%$ niedriger. Dies ist auf den Abbruch der Beprobung im Tailing trotz Detektion des Bromids zurückzuführen. Die Bentonitkolloid-Wiedererhalte sind mit 30 – 50 % aufgrund der Streuung in der Hintergrundkonzentration hoch. Die Ergebnisse der Migrationsversuche zeigen eine grundsätzliche Mobilität der Bentonitkolloide, allerdings ist eine Aussage über den verweilzeitabhängigen Wiedererhalt nur bedingt möglich.

Sowohl die Bentonitkolloide als auch die Oberfläche der Kluft und das Kluftfüllmaterial des Bohrkerns sind unter den geochemischen Bedingungen des GGW (niedrig mineralisiert, pH 9,6, Tabelle 2.2) negativ geladen [88]. Die Anlagerungs-/Haftwahrscheinlichkeit wird für das GGW-System von Degueudre et al. [73] mit $\alpha_k = 2 \cdot 10^{-4}$ angegeben. Das GGW-System ist demnach als ungünstig („unfavorable“) für die Anlagerung von Bentonitkolloiden auf dem Kluftfüllmaterial anzusehen. Für solch ein System ungünstiger Haftwahrscheinlichkeit konnte bereits von Ryan und Elimelech [165] ein Unterschied zwischen theoretisch berechneter und experimentell gemessener Haftwahrscheinlichkeit beobachtet werden. So werden für 46 nm und 378 nm große Kolloide bei einer Ionenstärke von $I \sim 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Haftwahrscheinlichkeiten von $\alpha_K < 10^{-2}$ gemessen, während nach theoretischen Berechnungen diese Haftwahrscheinlichkeiten bereits bei einer Ionenstärke von $I \sim 75 - 120 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ vorhanden sein sollten [165]. Ryan und Elimelech [165] führen diese Diskrepanz auf Heterogenitäten der Oberflächenladung und/oder Oberflächenrauigkeiten zurück. Missana et al. [88] fanden unter vergleichbaren geochemischen Bedingungen zu den Untersuchungen dieser Arbeit, allerdings bei geringeren Verweilzeiten, ebenfalls eine Verringerung des Kolloid-Wiedererhalts mit Reduktion der Fließgeschwindigkeit und einen Plateauwert von $26 \pm 2 \%$. Missana et al. [88] führen den niedrigen Wiedererhalt ebenfalls auf die Oberflächenladung oder Unebenheiten der Kluftoberfläche zurück.

Eine weitere Möglichkeit für die Abnahme des Wiedererhalts der Bentonitkolloide

ist eine Filtration der Kolloide im Bohrkern. Nach der Filtertheorie von Yao et al. [72] an einem Kollektor kann eine Filtrationsrate K_2 (Gleichung 2.65) für die geochemischen Versuchsbedingungen berechnet werden. Schäfer und Noseck [74] geben für K_2 im GGW einen Wert von $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ an. Berechnet man die Filtrationsrate nach den Wiedererhalten der durchgeführten Versuche, erhält man eine Rate von $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, welche unter der Berücksichtigung der Fehler der LIBD-Kolloid-Messungen eine gute Übereinstimmung darstellt.

Die gemessenen Wiedererhalte im CFM-Feldversuch 08-01 und in den Laboruntersuchungen am GTS-Bohrkern unterscheiden sich von denen des CRR-Experiments. Es werden höhere Kolloid-Wiedererhalte trotz der höheren Verweilzeiten gemessen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche sind im Vergleich zu den CRR-Experimenten in einem unterschiedlichen Dipol in der MI-Scherzone und an einem anderen Bohrkern durchgeführt worden. Der Fließpfad der MI-Scherzone ist heterogen aufgebaut und weist eine Breite von wenigen mm bis zwei cm auf und wird durch 1 bis 3 wasserführende Kanäle gebildet [71, 166]. Im Bohrkern, der für diese Arbeit verwendet wurde, und im Dipol des CFM-Feldversuchs 08-01 scheint eine größere Apertur der Scherzone vorzuliegen, die durch Auswaschung des Kluffüllmaterials entstanden ist oder ihren Ursprung in der Heterogenität der MI-Scherzone hat [71, 166]. Die fehlende Größenchromatographie der Kolloid-Durchbruchkurven und der hohe Kolloid-Wiedererhalt weisen auf solch eine Variation der Apertur hin und zeigen die Sensitivität des Kolloidtransports als Funktion der Klufftgeometrie auf.

Ein Unterschied im Wiedererhalt von Eu(III) und Tb(III) kann unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler nicht beobachtet werden. Für Th(IV) wird in allen Versuchen ein höherer Wiedererhalt im Vergleich zu Eu(III) und Tb(III) beobachtet. In den *in-situ*-Experimenten des CRR-Experiments [11, 14] wurde für kolloidgebundenes Pu(IV), dem chemischen Homologen zu Th(IV), ebenfalls ein höherer Wiedererhalt von 86 % im Vergleich zu 70 % für Am(III), dem chemischen Homologen von Eu(III) und Tb(III), beobachtet. Nimmt der Wiedererhalt der Bentonitkolloide in den Versuchen ab, sinkt auch der zu erwartende Wiedererhalt der kolloidassoziierten Metallionen. Die initiale Kolloidassoziation $> 93 \%$ ist für Eu(III), Tb(III) und Th(IV) aus den ICP-MS-Untersuchungen

der Injektionscocktails bekannt (Tabelle 4.7). Da der Wiedererhalt der Metallionen deutlich unter dem Wiedererhalt der Kolloide in allen Versuchen liegt, kann davon ausgegangen werden, dass die Abnahme des Wiedererhalts der Metallionen nur durch Desorption von den Bentonitkolloiden verursacht wird. Viele der bereits besprochenen Studien [11, 12, 88, 130] haben gezeigt, dass die Sorption der Metallionen auf die Bentonitkolloide reversibel ist und eine Desorptionskinetik beobachtet werden kann.

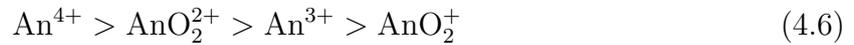
Desorptionskinetik: Betrachtet man die Desorption der Metallionen von den Bentonitkolloiden als kinetische Reaktion erster Ordnung (Gleichung 4.4), ist durch den exponentiellen Zusammenhang zu Beginn des Versuches die Abnahme der Konzentration der an der Oberfläche sorbierten Spezies am größten. Mit zunehmender Verweilzeit dauert es entsprechend länger, um die Konzentration auf der Oberfläche zu verringern. Somit ist bei längerer Verweilzeit eine langsame Abnahme des Wiedererhalts, wie in den Versuchen Tr2 und Tr3 beobachtet, zu erwarten.

Es ist auffällig, dass für Th(IV) der Wiedererhalt im Vergleich zu Eu(III) und Tb(III) deutlich höher ist (Abbildung 4.41). In Anwesenheit eines Konkurrenzliganden (Huminsäure, HA) konnten Bosbach et al. [130] zeigen, dass die Desorption von Eu(III) von Bentonitkolloiden im Laufe von 3 Jahren vollständig erfolgt. Im Gegensatz dazu ist ein Th(IV)-Anteil von $\sim 30\%$ weiterhin Bentonitkolloid-gebunden [130].

Unter den Bedingungen des GGW liegt Th(IV) als $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ und $\text{Th}(\text{OH})_{4,\text{aq}}$ sowie Eu(III) als $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$ und $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$ vor (Kapitel 2.5). Die Sorption von Eu(III) und Th(IV) kann durch Ionenaustausch, Komplexierung oder durch Einbau in die Struktur der Bentonitkolloide erfolgen. Ein Einbau in die Struktur der Bentonitkolloide kann ausgeschlossen werden, da in den TRLFS-Fluoreszenzuntersuchungen keine Lebensdauern gefunden wurden, die auf einen Einbau von Cm(III) in die Bentonitstruktur hinweisen (Kapitel 4.2.1). Durch den hohen pH-Wert im GGW findet kein Kationenaustausch in die Zwischenschicht der Bentonitkolloide mehr statt. Die Oberflächenkomplexierung bleibt somit als einziger Mechanismus übrig, um den Unterschied in der Desorption von Eu(III)/Tb(III) und Th(IV) zu erklären.

Die Hydrolyse dominiert die wässrige Chemie der Actiniden (An) und Lanthaniden und stellt bei einem pH-Wert > 6 eine mögliche Konkurrenz zur Sorption da. Von den

Actiniden ist bekannt, dass die effektive Ladung die Tendenz zur Hydrolyse beeinflusst. Daraus ergibt sich die Reihenfolge [167]:



Die Tendenz zur Hydrolyse ist von AnO_2^{2+} höher als von An^{3+} , da es durch seinen linearen Molekülaufbau eine größere Ladung als An^{3+} besitzt. Die effektive Ladung gibt die Stärke der Komplexbildung an. Da die Hydrolyse-Spezies in Lösung sehr instabil sind, zeigen sie eine starke Komplexbildung an den (OH)-Gruppen von Oberflächen. Bradbury und Baeyens [168] geben für die Komplexbildung von Eu(III) und Th(IV) die Komplexbildungskonstanten $\log {}^S K_{x-1} = 7,2$ für $\equiv \text{SOTh}^{4+}$ und $\log {}^S K_{x-1} = 1,6$ für $\equiv \text{SOEu}^{3+}$ an. Dähn und Kollegen [169] fanden für die Sorption von Th(IV) auf Montmorillonit mittels EXAFS zwei Th-O-Bindungen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass das Th(IV) im Gegensatz zu Eu(III) eine bidentate Bindung mit der Oberfläche eingeht. Die genaue Ermittlung des Th(IV)-Sorptionsmechanismus muss in spektroskopischen Arbeiten weiter untersucht werden (siehe Kapitel 5). Aufgrund der niedrigen Konzentrationen ist dies eine besondere Herausforderung.

Die Komplexbildungskonstanten K_K von $\equiv \text{SOTh}(\text{OH})_3^0$ ist mit $\log {}^S K_{x-1} = -9,1$ [168] niedriger als für $\equiv \text{SOEu}(\text{OH})_1^+$ mit $\log {}^S K_{x-1} = -6,4$ [168]. Dies würde bedeuten, dass das Th(IV) schneller desorbiert als Eu(III), was der Beobachtung in den Transportuntersuchungen widerspricht. Die Komplexbildungskonstanten für $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ und $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$ auf Montmorillonit sind nicht in der Literatur angegeben. Es ist jedoch bekannt, dass CO_3^{2-} ein stärkerer Komplexbildner ist als OH^- [24]. Somit könnte die unterschiedliche Desorption auch mit der stärkeren Komplexbildung des Th(IV)-Carbonato-Komplexes gegenüber der des Eu(III)-Carbonato-Komplexes erklärt werden.

Aufgrund der Beobachtungen von Missana et al. [88] mit einem Plateauwert des Kolloid-Wiedererhalts in Transportversuchen und in den Batch-Experimenten von Bosbach et al. [130] mit einem langsam reversibel gebundenen Th(IV)-Anteil von 30 % auf den Bentonitkolloiden nach 3 Jahren Versuchsdauer stellt sich die Frage, ob sich ein Plateauwert für den Wiedererhalt der Metallionen bei noch höheren Verweilzeiten einstellt. Die bisherigen Beobachtungen in den Transportversuchen lassen darauf schließen, dass der

Plateauwert mit einem Wiedererhalt von $11,4 \pm 2$ % mit einer Verweilzeit von einem Tag noch nicht erreicht ist. Nach den Untersuchungen von Bosbach et al. [130] ist die Sorption von Eu(III) vollständig reversibel. Für einen noch längeren Versuch im Bohrkern müsste somit kein Wiedererhalt für Eu(III) und Tb(III) zu messen sein. Um zu überprüfen, ob die Sorption wirklich komplett reversibel ist oder sich doch ein Plateauwert ausbildet, wären weitere Untersuchungen im Bohrkern wünschenswert (siehe Kapitel 5), da diese Frage in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden kann.

Der kolloidgetragene Transport von Radionukliden in einem Endlager für hochradioaktive Stoffe in einer kristallinen Gesteinsformation spielt für die Langzeitsicherheit nur eine Rolle, wenn die Sorption der Radionuklide auf den vorhandenen, mobilen und stabilen Kolloiden nicht reversibel ist [13]. Die Transportuntersuchungen zeigen aber deutlich, dass eine Desorption der Metallionen stattfindet.

Durch die Transportuntersuchungen konnte die Mobilität der Febex-Bentonitkolloide in der natürlichen Kluft des Bohrkerns aus dem Felslabor Grimsel gezeigt werden. Somit ist dieser zur Durchführung des geplanten Mock-up-Tests geeignet.

4.3.4 Zusammenfassung der Transportversuche

- Die Mobilität von Febex-Bentonitkolloiden konnte mittels akustischer und mobiler LIBD in einem Bohrkern aus dem Felslabor Grimsel (GTS, Schweiz) nachgewiesen werden.
- Der Wiedererhalt der Febex-Bentonitkolloide aus den Messungen mit der mobilen LIBD schwankt zwischen 155 ± 50 % bei $120 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$, 59 ± 16 % bei $99,7 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ und 83 ± 23 % bei einer Fließgeschwindigkeit von $42,5 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$. Mit der akustischen LIBD konnte für Versuch Tr3 ein Wiedererhalt von 40 ± 10 % gemessen werden. Der Kolloid-Wiedererhalt im CFM-Feldversuch 08-01 wurde mit der mobilen LIBD auf $89,5 \pm 6,5$ % und mit der akustischen auf $104,5 \pm 1,5$ % bestimmt. Ein Chromatographieeffekt in der Kolloid-Größe trat in keinem der durchgeführten Versuche auf.

- Die Peak-Maxima der Febex-Bentonitkolloide und des konservativen Tracers NaBr gleichen sich in den Laboruntersuchungen am GTS-Bohrkern mit abnehmender Fließgeschwindigkeit an. Der Ausschlusseffekt ist nicht mehr wirksam und die Febex-Bentonitkolloide werden gleich schnell wie der konservative Tracer transportiert.
- Die aus der Literatur bekannte Desorption von Metallionen von den Bentonitkolloiden konnte in den Laboruntersuchungen bestätigt werden. Der Wiedererhalt von Tb(III), Eu(III) und Th(IV) nimmt mit zunehmender Verweilzeit ab. Th(IV) zeigt einen höheren Wiedererhalt als Tb(III)/Eu(III), was auf eine kinetische Hemmung der Th(IV)-Desorption hindeutet. Eine Erhöhung der U(VI)-Konzentration konnte im Durchbruch der Febex-Bentonitkolloide zwar gezeigt werden, aber ein Wiedererhalt konnte nicht berechnet werden. Der Durchbruch von U(VI) wird aufgrund der großen Retardierung nach dem Beobachtungszeitraum der Laboruntersuchungen erwartet [12].
- Im CFM-Feldversuch 08-01 wurden höhere Wiedererhalte der Bentonitkolloide sowie der verwendeten Metallionen Tb(III), Th(IV) und Hf(IV) im Vergleich zu den *in-situ*-Experimenten des CRR-Projekts gemessen. Dies könnte auf eine andere Kluftgeometrie mit großen Aperturweiten im Dipol des CFM-Feldversuches 08-01 zurückzuführen sein.

Kapitel 5

Offene Fragen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen werfen noch Fragen auf, die zwar im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr beantwortet werden konnten, aber im Verlauf des Anschlussprojekts „Kolorado-2“ weiter untersucht werden können.

Kolloidstabilität

- Die für die erweiterten DLVO-Modellrechnungen verwendeten Konstanten wurden aus der Literatur übernommen und keiner genaueren Überprüfung unterzogen. Die Größe der Hydratationskraft, des Kollisionsdurchmessers und der Hamaker-Konstanten hat aber einen signifikanten Einfluss auf die Modellrechnungen. Es ist z. B. möglich, die Hamaker-Konstante für das Febex-Bentonit-System mittels Kontaktwinkelmessungen zu bestimmen [28].
- Die in den Modellrechnungen betrachteten Kontaktmodi (Kante-Kante, Kante-Fläche und Fläche-Fläche) müssen nicht dem realen System entsprechen, sondern sind Vereinfachungen. Die Stabilität bei einem „schrägen“ Aufeinandertreffen zweier Bentonitplättchen wurde nicht berechnet, da zuerst das vereinfachte System betrachtet wurde.
- In den Modellrechnungen wurde auf das sogenannte „spill over“ der Flächen-EDL eingegangen, um die hohen Stabilitäten der gemessenen Na-CCC im Vergleich zu den berechneten CCC-Daten zu erklären. Die Erfassung dieser Modellvorstellung in einem DLVO-theoretischem Ansatz ist nicht erfolgt.

- Die berechnete Energiebarriere hängt stark von den kurzreichenden Wechselwirkungen ab. Außerdem wurden in vielen der Modellrechnungen sekundäre Minima gefunden. Eine Erklärung für die zu hohe CCC könnte ebenfalls die Agglomeration im sekundären Minimum sein. Gezielte Untersuchungen zum Einfluss des sekundären Minimums sind nicht erfolgt.

Kolloidgeneration

- Die genaue Struktur der Gelschicht des Bentonits ist noch nicht bekannt. Es war im Rahmen dieser Arbeit ursprünglich angedacht, die Gelschicht mittels TEM genauer zu untersuchen. Jedoch konnten schließlich nur REM-Aufnahmen gemacht werden, da sich die in Epoxy eingebetteten TEM-Proben durch ein geringes Einziehen des Harzes nicht mit einem Mikrotom schneiden ließen.
- Der Einfluss der Scherkraft aufgrund von Strömung kann mit dem im FZK-Versuchsaufbau verwendeten Reaktor (siehe Kapitel 3.5.2) ebenfalls untersucht werden. In der hier vorliegenden Arbeit sollte zuerst die diffusionskontrollierte Kolloidgeneration untersucht werden, weshalb keine Scherströmung angelegt wurde.
- Der Einfluss von Kationenaustauschprozessen auf die Kolloidgeneration konnte mit Versuch V6 (siehe Abbildung 6.4) gezeigt werden. Weitergehende Untersuchungen zum Kationenaustausch in der entstehenden Gelschicht sowie zum Einbau in ein Erosionsmodell konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.
- In den Reaktoren wurde in den hier durchgeführten Kolloidgenerationsexperimenten nur eine Filterplatte verwendet. Der Einfluss der Filtertiefe auf die Kolloidgeneration wurde nicht weiter untersucht. Eine mögliche Rückhaltung der generierten Kolloide durch eine Filterwirkung mehrerer Filterplatten in einem zukünftigen Versuch könnte hier Aufschluss bringen.
- Eine modelltechnische Beschreibung der Kolloidgeneration an der Grenzfläche zwischen Gelschicht und Grundwasser ist nicht erfolgt. Grundlage hierfür kann die für die Stabilitätsuntersuchungen verwendete DLVO-Theorie liefern.

Kolloidtransport

- Zur Reversibilität der Sorption von Radionukliden und ihren Homologen auf die Bentonitkolloide wurden in dieser Arbeit keine näheren Untersuchungen durchgeführt. Es wurde die Beobachtung gemacht, dass Th(IV) eine andere Desorptionskinetik zeigt als z. B. Tb(III) und Eu(III), was in anderen Studien [11, 12] ebenfalls beobachtet wurde. Bosbach et al. [130] konnten zeigen, dass es bei Anwesenheit eines Konkurrenzliganden (Huminsäure) einen sehr langsam reversiblen Th(IV)-Anteil auf den Bentonitkolloiden gibt. Die genaue Form der Oberflächenassoziation/-speziation ist noch nicht geklärt, möglicherweise kann ein spektroskopischer Ansatz zur Bestimmung des Th(IV)-Sorptionmechanismus helfen.
- Der Einfluss der Kluftgeometrie auf den Transport von Bentonitkolloiden konnte in den Labor- und den *in-situ*-Experimenten bestätigt werden. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen der Kolloide mit dem Kluftfüllmaterial konnten nicht beschrieben werden. Lediglich eine Erniedrigung des Wiedererhalts als Funktion der Verweilzeiten konnte festgestellt werden. Die Kluftgeometrie des verwendeten Bohrkerns ist nicht bekannt. Sie kann über eine Computertomographie oder mit post-mortem-Untersuchungen bestimmt werden.
- Versuche unter noch längeren Verweilzeiten der Homologe und Bentonitkolloide im verwendeten Bohrkern wären wünschenswert. Damit könnte festgestellt werden, ob der Wiedererhalt wirklich auf einem Plateauwert bleibt oder zu noch niedrigeren Werten absinkt.
- Es konnte gezeigt werden, dass die Desorption der Metallionen von den Bentonitkolloiden auch mit der Geometrie des Fließpfades und der An- bzw. Abwesenheit von Kluftfüllmaterial abhängt (Variation der Kluftoberfläche). Die Kluftgeometrie des Bohrkerns könnte durch eine Computertomographie oder durch post-mortem-Untersuchungen bestimmt werden. Im Felslabor Grimsel ist allerdings eine Untersuchung der Kluftgeometrie nicht möglich.

Kapitel 6

Anhang

6.1 Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- Seher H., Geckeis H., Fanghänel Th., Schäfer Th. Effect of pH, ionic strength and fulvic acids on bentonite nanoparticle stability: experiments and modeling. To be submitted to Appl. Clay Sci.
- Seher H., Albarran N., Hauser W., Götz R., Missana T., Geckeis H., Fanghänel T., Schäfer T. 2009. Colloid generation by erosion of compacted bentonite under different geochemical conditions. Final Annual Workshop Proceedings of the Integrated Project “Fundamental Processes of Radionuclide Migration” - 6th EC FP IP FUNMIG. Forschungszentrum Karlsruhe, Germany. FZK Report 7461.
- Kunze, P., Seher, H., Hauser, W., Panak, P. J., Geckeis, H., Fanghänel, T., and Schäfer, T., 2008. The influence of colloid formation in a granite groundwater bentonite porewater mixing zone on radionuclide speciation. J. Cont. Hydrol. 102, 263-272.
- Seher, H.; Schäfer, Th.; Geckeis, H.; Fanghänel, Th., 2006. Febex bentonite colloid stability in ground water. 2nd Annual Workshop Proceedings of the Integrated Project “Fundamental Processes of Radionuclide Migration” - 6th EC FP IP FUNMIG. G. Buckau, B. Kienzler, L. Duro and V. Montoya. Stockholm, SKB. TR-07-05: 397-403.

6.1.1 Konferenzbeiträge

Vorträge

- Seher, H. et al. Bentonite colloid stability in granite groundwaters: experiments and modeling. 14th International Clay Conference (14th ICC), Castellana, Italy, 14-19 June, 2009.
- Seher, H. et al. Compacted Bentonite erosion under granite groundwater conditions. 14th International Clay Conference (14th ICC), Castellana, Italy, 14-19 June, 2009.

- Seher, H. et al. Bentonite colloid stability under geochemical conditions relevant for a deep geological repository in fractured rocks. 17th International Symposium on Surfactants in Solution (SIS 2008), Berlin, Germany, 17-22 August, 2008.

Poster

- Seher, H. et al. Bentonite colloid mediated radionuclide transport in a shear zone: laboratory investigations. Migration 2009, Kennewick, USA, 20 - 25 September 2009.
- Seher, H. et al. Bentonite colloid stability under geochemical conditions relevant for a deep geological repository in fractured rocks. 22nd Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2008), Cracow, Poland, 31 August - 5 September, 2008.
- Seher, H. et al. Febex bentonite colloid stability and radionuclide speciation in the groundwater/pore water mixing zone. Migration, Munich, Germany, 2007.
- Seher, H. et al. Febex bentonite colloid stability in ground water. IP FUNMIG 2nd annual Workshop, Stockholm, Sweden, 2006.

6.2 Auszeichnungen im Rahmen dieser Arbeit

„Best student oral presentation“, 4th International Clay Conference (14th ICC), Castellana, Italy, 14-19 June, 2009.

6.3 Notationen

6.3.1 Abkürzungen

AFM Rasterkraftmikroskopie (atomic forcemicroscopy)

An Actinid

AsFIFFF asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung

CFM Colloid Formation and Migration

CCC kritische Koagulationskonzentration (critical coagulation concentration)

CRR Colloid and Radionuclide Retardations

di dioktaedrische Anordnung der Oktaederschicht

DOC gelöster, organischer Kohlenstoff

EDL elektrische Doppelschicht (electric double layer)

ewG einschlußwirksamer Gebirgsbereich

FA Fulvinsäure

FPW Febex-Porenwasser

FZK Forschungszentrum Karlsruhe (seit 2009: KIT)

GGW Grimsel-Grundwasser

GTS Felslabor Grimsel (Grimsel Test Site)

HA Huminsäure

KIT Karlsruher Institut für Technologie

meq_I - x austauschbare Kationen [$\text{eq} \cdot \text{kg}^{-1}$]

PCS Photonenkorrelationspektroskopie

(i) Aktivität des Ions i []

[i] Konzentration des Ions i [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

IAP Ionen-Aktivitätsprodukt

ICP-MS Massenspektroskopie

IEP isoelektrischer Punkt

LIBD Laser-induzierte Breakdown-Detektion

MI-Scherzone Migrationsscherzone
MWG Massenwirkungsgesetz
PEEK Polyetheretherketon
PFA Perfluoro-alkoxyalkan
PZC Ladungsnulldpunkt (point of zero charge)
PZNPC Point of zero net proton condition
RN Radionuklid
SI Sättigungsindex
SKB Svensk Kärnbränslehantering AB
STXM Scannende Transmissionsröntgenspektroskopie
TRLFS Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie
tri trioktaedrische Anordnung der Oktaederschicht
XRD Röntgendiffraktometrie

6.3.2 Konstanten

A^H Hamaker-Konstante ($2,72 \cdot 10^{-20}$ J) [44]
N^A Avogadro-Zahl ($6,022045 \cdot 10^{23}$)
e Elementarladung ($1,602176487 \cdot 10^{-19}$ C)
g Gravitationskonstante ($9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)
h Dämpfungskonstante ($0,9 \cdot 10^{-9}$ m) [42]
k_B Boltzmann-Konstante ($1,3806504 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹)
K_H Hydratationskonstante ($1,6 \cdot 10^6$ N · m⁻²) [42]
R allgemeine Gaskonstante ($8,3145$ J · mol⁻¹ · K⁻¹)
σ₀ Kollisionsdurchmesser ($0,5 \cdot 10^{-9}$ m) [42]
ε₀ dielektrische Konstante im Vakuum ($8,854187817 \cdot 10^{-12}$ C V⁻¹ m⁻¹)
ε_r dielektrische Konstante von Wasser (78,25 [] bei 25°C)

6.3.3 Buchstaben

- a** Aktivität []
- a_j** Ionengrößenparameter []
- c** molare Konzentration [mol · L⁻¹]
- d_h** Hydrodynamischer Durchmesser [m]
- d_p** Stokes-Durchmesser [m]
- f** Molfraktion []
- i** Spezies i eines Stoffes
- k** Koagulationsrate []
- k_r** Ratenkonstante [d⁻¹]
- k₃** Desorptionsrate [d⁻¹]
- l** Länge des Zylinders [m]
- m** molale Konzentration [mol · kg⁻¹]
- n** Anzahl []
- q** Menge des adsorbierten Stoffes [g · kg⁻¹]
- r** Radius des Halbzylinders [m]
- r²** Korrelationskoeffizient []
- t** Zeit [s, min, d]
- v** Geschwindigkeit [m · s⁻¹]
- v_p** Partikelgeschwindigkeit [m · s⁻¹]
- x** Abstand [m]
- z** Abstand der Kolloide [m]
- A, B** Temperatur-abhängige Konstanten
- C_D** Davies-Faktor
- D_c** Diffusionskoeffizient [m² · s⁻¹]
- D_L** Dispersionskoeffizient [m² · s⁻¹]
- E** Wechselwirkungsenergie [J]

- E_i Molanteil des Ions i
- F Teilchenstromdichte [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]
- F_K Fläche der Kolloidoberfläche [m^2]
- G Gibbs'sche freie Enthalpie [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
- I molare Ionenstärke [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
- $I(\mathbf{E})$ Intensität []
- I_m molale Ionenstärke [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]
- K thermodynamische Gleichgewichtskonstante [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
- K_2 Filtrationsrate [s^{-1}]
- K_d, R_d Verteilungskoeffizient
- ${}^sK_{x-1}$ Komplexbildungskonstante
- K_L Löslichkeitsprodukt []
- K_S Selektivitätskoeffizient []
- M Molargewicht [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
- Q Ionen-Aktivitätsprodukt []
- R_f Retardierungsfaktor
- S_i Menge / Gewicht sorbierte Spezies i [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]
- T absolute Temperatur [K]
- W Stabilitätsverhältnis []

6.3.4 Griechische Buchstaben

- α_K Kollisionswahrscheinlichkeit []
- β Konzentrationsverhältnis
- γ Oberflächenspannung [$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$]
- γ_i Aktivitätskoeffizient []
- δ_P Partikeldicke [m]
- $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ Permittivität [$\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]
- ζ Zeta-Potential [V]

-
- η dynamische Viskosität [$\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$]
- $\Delta\theta$ Winkel zwischen den einzelnen Streifen des Halbzylinders
- κ Debye-Länge, Dicke der Doppelschicht [m^{-1}]
- λ Wellenlänge [nm]
- λ_f Filterkoeffizient []
- μ chemisches Potential []
- $\mu(\mathbf{E})$ Massenabsorptionskoeffizient []
- ξ Schichtladung [Ladung \cdot Formeleinheit $^{-1}$]
- ρ Dichte [$\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$]
- σ Kollisionsdurchmesser [m]
- σ_s Oberflächen-Ladungsdichte [$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$]
- τ Lebensdauer des angeregten Zustandes [μs]
- τ_f Scherkraft [N]
- v_i Valenz des Ions i []
- φ Oberflächenpotential [V]
- Φ Porosität [%]

6.4 Herleitung des DLVO-theoretischen Ansatzes

Die Wechselwirkungskräfte zwischen plättchenförmigen Kolloiden mit den einzelnen Kontaktmodi Kante-Kante, Kante-Fläche und Fläche-Fläche wurde von Mahmood et al. [42] am Beispiel von Kaolinit hergeleitet. Für die Rechnungen des DLVO-Ansatzes in dieser Arbeit werden allerdings die Wechselwirkungsenergien benötigt. Im Anschluss wird die Herleitung der Formeln aus dem Ansatz von Mahmood et al. [42] aufgezeigt.

6.4.1 Fläche-Fläche-Wechselwirkungsenergie

Die Wechselwirkung zwischen zwei geladenen Flächen ist aus der Literatur hinreichend bekannt. Die Wechselwirkungskräfte in den Kontaktmodi Kante-Kante und Kante-Fläche wurden von Mahmood et al.[42] aus den Fläche-Fläche-Wechselwirkungsenergien hergeleitet.

Hydratationsenergie

$$E_H^{FF} = K_H h F_K \exp\left(-\frac{z}{h}\right) \quad (6.1)$$

mit der Hydratationskonstante K_H , der Dämpfungskonstante h , der Oberfläche des Kolloids F_K und der Entfernung der beiden Oberflächen z .

Born-Abstoßung

$$E_B^{FF} = \frac{A_H F_K \sigma^6}{360\pi z^8} \quad (6.2)$$

mit der Hamaker-Konstanten A_H und dem Dämpfungsdurchmesser σ .

London-van-der-Waals-Anziehung

$$E_{VDW}^{FF} = -\frac{A_H F_K}{12\pi z^2} \quad (6.3)$$

Elektrische Doppelschicht-Rückstoßenergie

Die elektrische Doppelschicht-Rückstoßenergie wurde von Mahmood et al. [42] nicht vollständig nachvollziehbar zitiert. Daher wurde für die Herleitung in dieser Arbeit die Formel von Gregory [170] verwendet.

$$E_{EDL}^{FF} = \frac{64nF_Kk_B T}{\kappa} \tanh\left(\frac{ve\psi_1}{4k_B T}\right) \tanh\left(\frac{ve\psi_2}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa z) \quad (6.4)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k_B , der Temperatur T , der Debye-Hückel-Länge κ , der Valenz ν , der Elementarladung e , dem Oberflächenpotential ψ und der Anzahlkonzentration n . Die Anzahlkonzentration n_i eines Ions i wird durch die Umrechnung der Konzentration c_i mit der Avogadro-Konstante N_A in das SI-System mit

$$n_i = 1000 \cdot N_A \cdot c_i = 6.022 \cdot 10^{26} \cdot c_i \quad (6.5)$$

berechnet. Da es sich aber um die Wechselwirkung zwischen zwei identisch geladenen Kolloiden (Oberflächen) handelt, vereinfacht sich Gleichung 6.4 zu

$$E_{EDL}^{FF} = \frac{64nF_Kk_B T}{\kappa} \tanh^2\left(\frac{ve\psi_f}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa z) \quad (6.6)$$

6.4.2 Kante-Fläche-Wechselwirkungsenergie

Die Kante-Fläche-Wechselwirkung wird im Modell durch eine Fläche und einen Halbzylinder dargestellt. Aus Abbildung 6.1 sind die einzelnen Abstände und Winkel aus der Herleitung ersichtlich.

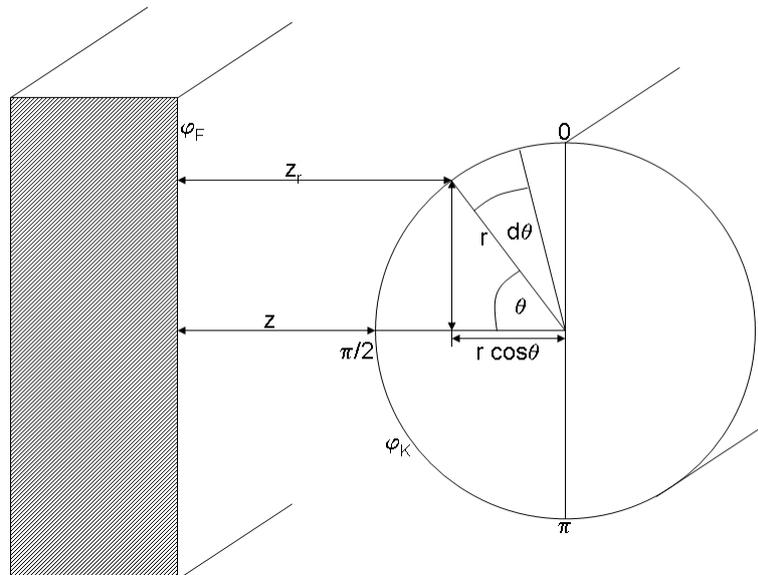


Abbildung 6.1: Schematische Skizze der Kante-Fläche-Wechselwirkung mit den entsprechenden Abständen und Winkeln.

Aus Abbildung 6.1 ergibt sich aus dem Radius r und dem Winkel θ :

$$z_r = z + r - r \cos \theta \quad \left(\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq 0 \right) \quad (6.7)$$

Mit der Länge des Zylinders l lässt sich die Fläche des Halbzylinders berechnen:

$$dA = lr \, d\theta \quad (6.8)$$

Hydratationsenergie

Die Änderung der Hydratationsenergie dE_H zwischen der Fläche und dem Halbzylinder wird mit der Zylinderfläche berechnet. Hierzu werden Gleichung 6.7 und Gleichung 6.8 in Gleichung 6.1 eingesetzt.

$$dE_H = K_H h \exp\left(-\frac{z_r}{h}\right) dA = K_H h \exp\left(-\frac{z + r - r \cos \theta}{h}\right) lr \, d\theta \quad (6.9)$$

Mit Gleichung 6.9 kann über die zwei Viertelzylinder ($\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq 0$), die den Halbzylinder der Kanten bilden, integriert werden:

$$\begin{aligned} E_H^{KF} &= 2K_H h l r \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\frac{z + r - r \cos \theta}{h}\right) d\theta \\ &= 2K_H h l r \exp\left(\frac{-z}{h}\right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{-r + r \cos \theta}{h}\right) d\theta \end{aligned} \quad (6.10)$$

Für die bessere Übersicht wird weiterhin nur der Integrationsteil aus Gleichung 6.10 betrachtet. Als Vereinfachung wird nach Mahmood et al. [42] $\cos \theta = 1 - \frac{\theta^2}{2}$ angenommen:

$$\begin{aligned}
\int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{-r + r \cos \theta}{h} \right) d\theta &= \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{-r + r \left(1 - \frac{\theta^2}{2}\right)}{h} \right) d\theta \\
&= \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp \left(\frac{-r}{h} \left(1 - 1 \left(1 - \frac{\theta^2}{2}\right)\right) \right) d\theta \\
&= \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp \left(\frac{-r}{h} \left(1 - 1 + \frac{\theta^2}{2}\right) \right) d\theta \\
&= \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp \left(\frac{-r\theta^2}{2h} \right) d\theta \tag{6.11}
\end{aligned}$$

Gleichung 6.11 lässt sich mit

$$\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0) \tag{6.12}$$

lösen und ergibt:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp \left(\frac{-r\theta^2}{2h} \right) d\theta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{r}{2h}}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi h}{r}} \tag{6.13}$$

Führt man Gleichung 6.13 und Gleichung 6.10 zusammen, ergibt das für die Kante-Fläche-Hydratationsenergie:

$$E_H^{KF} = 2K_H h l r \exp \left(\frac{-z}{h} \right) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi h}{r}} = K_H h l \sqrt{2\pi h r} \exp \left(\frac{-z}{h} \right) \tag{6.14}$$

Born-Abstoßung

Die Born-Abstoßungsenergie der FF-Wechselwirkung ist in Gleichung 6.2 gegeben. Setzt man hier Gleichung 6.7 ein, ergibt sich:

$$dE_B^{FF} = \frac{A_H \sigma^6}{360\pi} \cdot \frac{1}{(z + r - r \cos \theta)^8} \cdot l r d\theta \tag{6.15}$$

Bei der Integration über die zwei Viertelzylinder ($\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq 0$) wird erhalten:

$$E_B^{KF} = \frac{2A_H \sigma^6 l r}{360\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{(z + r - r \cos \theta)^8} d\theta \tag{6.16}$$

Der Integrationsteil lässt sich mit einem Fehler $< 5\%$ über eine Summenbildung mit $N = 550$ und $\theta = n\Delta\theta$ berechnen [42].

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{(z+r-r\cos\theta)^8} d\theta = \sum_{n=0}^N \frac{\Delta\theta}{(z+r-r\cos(n\Delta\theta))^8} \quad (6.17)$$

$\Delta\theta$ kann mit $N = 550$ berechnet werden zu:

$$\begin{aligned} N \cdot \Delta\theta &= \frac{\pi}{2} \\ \Delta\theta &= \frac{\pi}{2 \cdot N} \sim 0,002856 \end{aligned} \quad (6.18)$$

Aus Gleichung 6.16 und Gleichung 6.17 ergibt sich somit die Kante-Fläche-Born-Abstoßung zu:

$$\begin{aligned} E_B^{KF} &= \frac{2A_H\sigma^6lr}{360\pi} \sum_{n=0}^N \frac{\Delta\theta}{(z+r-r\cos(n\Delta\theta))^8} \\ &= \frac{A_H\sigma^6lr}{180\pi} \sum_{n=0}^N \frac{\Delta\theta}{(z+r-r\cos(n\Delta\theta))^8} \end{aligned} \quad (6.19)$$

London-van-der-Waals-Anziehung

Für die Kantenlänge l und die zwei Halbzylinder der sich annähernden Kolloide mit den Radii $r_{1,2}$ gilt nach Mahmood et al. [42]:

$$E_{VDW}^l = -\frac{A_H l}{12\sqrt{2}z^{3/2}} \sqrt{\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}} \quad (6.20)$$

Da es sich hier aber um eine Kante-Fläche-Wechselwirkung handelt, gilt $r_1 \gg r_2$ und somit kann Gleichung 6.20 mit

$$\begin{aligned} &\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \Big| \cdot \frac{1}{r_1} \\ &= \frac{r_2}{1 + \frac{r_2}{r_1}}, \text{ da } r_1 \gg r_2 \\ &= r_2 \end{aligned}$$

umgeformt werden zu:

$$E_{VDW}^{KF} = -\frac{A_H l \sqrt{r}}{12\sqrt{2}z^{3/2}} \quad (6.21)$$

Elektrische Doppelschicht-Rückstoßenergie

Ähnlich wie bei der Hydratationsenergie kann die elektrische Doppelschicht-Rückstoßenergie über die Formel der FF-Wechselwirkungsenergie (Gleichung 6.6) und Gleichung 6.7 und Gleichung 6.8 integriert werden. Es ergibt sich für die Energieänderung dE_{EDL} :

$$dE_{EDL} = \frac{64nk_B T l r}{\kappa} \tanh\left(\frac{ve\psi_k}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa z) \tanh\left(\frac{ve\psi_k}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa z) * \exp(-\kappa(r - r \cos \theta)) d\theta \quad (6.22)$$

Für die Integration über zwei Viertelzylinder ($\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq 0$) ergibt sich:

$$E_{EDL}^{KF} = \frac{128nk_B T l r}{\kappa} \tanh\left(\frac{ve\psi_k}{4k_B T}\right) \tanh\left(\frac{ve\psi_f}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa z) * \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp(-\kappa(r - r \cos \theta)) d\theta \quad (6.23)$$

Der Integrationsteil von Gleichung 6.23 lässt sich umformen zu:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp(-\kappa r + \kappa r \cos \theta) d\theta \quad (6.24)$$

Wird in Gleichung 6.24 die Vereinfachung von $\cos \theta = 1 - \frac{\theta^2}{2}$ nach Mahmood et al. [42] angenommen, ergibt sich:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\kappa r + \kappa r - \frac{\kappa r \theta^2}{2}\right) d\theta = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\frac{\kappa r \theta^2}{2}\right) d\theta \quad (6.25)$$

Gleichung 6.25 lässt sich mit Gleichung 6.12 auflösen. Für Gleichung 6.23 ergibt sich somit für die Kanten-Flächen-Rückstoßenergie der elektrischen Doppelschicht:

$$\begin{aligned}
E_{EDL}^{KF} &= \frac{128nk_B T l r}{\kappa} \tanh\left(\frac{ve\psi_k}{4k_B T}\right) \tanh\left(\frac{ve\psi_f}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa z) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{\kappa r}} \\
&= \frac{64nk_B T l}{\kappa} \sqrt{\frac{2\pi r}{\kappa}} \tanh\left(\frac{ve\psi_k}{4k_B T}\right) \tanh\left(\frac{ve\psi_f}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa z) \quad (6.26)
\end{aligned}$$

6.4.3 Kante-Kante-Wechselwirkungsenergie

Im Modell wird die Kante-Kante-Wechselwirkung mit zwei Halbzylindern abgebildet (Abbildung 6.2).

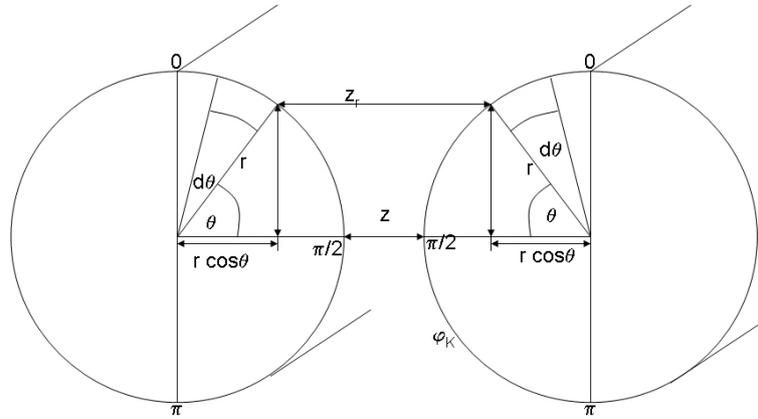


Abbildung 6.2: Schematische Skizze der Kante-Kante-Wechselwirkung mit zwei Halbzylindern.

Aus Abbildung 6.2 ergibt sich z_r mit:

$$z_r = z + 2r - 2r \cos \theta = z + 2r(1 - \cos \theta) \quad \left(\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq 0\right) \quad (6.27)$$

Hydratationsenergie

Die Änderung der Hydratationsenergie dE_H auf einem Viertelzylinder wird zusammen mit Gleichung 6.27 und Gleichung 6.8 berechnet zu:

$$dE_H = K_H h \exp\left(-\frac{z_r}{h}\right) dA = K_H h \exp\left(-\frac{z + 2r(1 - \cos \theta)}{h}\right) l r d\theta \quad (6.28)$$

Für die Integration über zwei Viertelzylinder mit $\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq 0$ ergibt sich aus Gleichung 6.28:

$$\begin{aligned}
E_H^{KK} &= 2K_H h l r \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\frac{z}{h}\right) \exp\left(\frac{-2r(1-\cos\theta)}{h}\right) d\theta \\
&= 2K_H h l r \exp\left(-\frac{z}{h}\right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(\frac{-2r(1-\cos\theta)}{h}\right) d\theta
\end{aligned} \tag{6.29}$$

Mit der Annahme von $\cos\theta = 1 - \frac{\theta^2}{2}$ [42] kann Gleichung 6.29 umgeformt werden zu:

$$E_H^{KK} = 2K_H h l r \exp\left(-\frac{z}{h}\right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(\frac{-r\theta^2}{h}\right) d\theta \tag{6.30}$$

Nach Gleichung 6.12 kann der integrierte Teil von Gleichung 6.30 aufgelöst werden und es ergibt sich für die Kante-Kante-Hydratationsenergie:

$$\begin{aligned}
E_H^{KK} &= 2K_H h l r \exp\left(-\frac{z}{h}\right) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{r/h}} \\
&= K_H h l r \sqrt{\frac{\pi h}{r}} \exp\left(-\frac{z}{h}\right) \\
&= K_H h l \sqrt{\pi h r} \exp\left(-\frac{z}{h}\right)
\end{aligned} \tag{6.31}$$

Born-Abstoßung

Die Fläche-Fläche-Wechselwirkungsenergie der Born-Abstoßung (E_B^{FF}) ist in Gleichung 6.2 gegeben. Setzt man hier Gleichung 6.27 und Gleichung 6.8 ein, ergibt sich für die Änderung der Kante-Kante-Born-Abstoßung dE_B^{KK} :

$$dE_B^{KK} = \frac{A_H \sigma^6}{360\pi} \cdot \frac{1}{(z + 2r - 2r \cos\theta)^8} \cdot l r d\theta \tag{6.32}$$

Für die Integration über die zwei Viertelzylinder mit $\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq 0$ wird erhalten:

$$\begin{aligned}
E_B^{KK} &= \frac{2A_H \sigma^6 l r}{360\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{(z + 2r - 2r \cos\theta)^8} d\theta \\
&= \frac{A_H \sigma^6 l r}{180\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{(z + 2r - 2r \cos\theta)^8} d\theta
\end{aligned} \tag{6.33}$$

Der Integrationsteil lässt sich mit einem Fehler $< 5\%$ über eine Summenbildung mit $N = 550$ und $\theta = n\Delta\theta$ berechnen zu:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{(z + 2r - 2r \cos \theta)^8} d\theta = \sum_{n=0}^N \frac{\Delta\theta}{(z + 2r - 2r \cos(n\Delta\theta))^8} \quad (6.34)$$

Aus Gleichung 6.33 und Gleichung 6.34 ergibt sich für die Kante-Kante-Born-Abstoßung:

$$E_B^{KK} = \frac{A_H \sigma^6 l r}{180\pi} \sum_{n=0}^N \frac{\Delta\theta}{(z + 2r - 2r \cos(n\Delta\theta))^8} \quad (6.35)$$

London-van-der-Waals-Anziehung

Für die Kantenlänge l und die zwei Halbzylinder der sich annähernden Kolloide mit den Radii $r_{1,2}$ gilt nach Mahmood et al. [42]:

$$E_{VDW}^l = -\frac{A_H l}{12\sqrt{2}z^{3/2}} \sqrt{\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}} \quad (6.36)$$

Da es sich hier aber um eine Kante-Kante-Wechselwirkung handelt gilt $r_1 = r_2$. Mit

$$\frac{r_1 r_1}{r_1 + r_1} = \frac{r_1^2}{2r_1} \quad (6.37)$$

ergibt sich aus Gleichung 6.36 die Kante-Kante- London-van-der-Waals-Anziehung:

$$E_{VDW}^{KK} = -\frac{A_H l \sqrt{r}}{12\sqrt{2}\sqrt{2}z^{3/2}} = -\frac{A_H l \sqrt{r}}{24z^{3/2}} \quad (6.38)$$

Elektrische Doppelschicht-Rückstoßenergie

Ähnlich wie bei der Hydratationsenergie kann die elektrische Doppelschicht-Rückstoßenergie über Gleichung 6.6, der Formel der FF-Wechselwirkungsenergie, und Gleichung 6.27 sowie Gleichung 6.8 integriert werden. Es ergibt sich für die Energieänderung dE_{EDL} :

$$dE_{EDL} = \frac{64nk_B T l r}{\kappa} \tanh^2 \left(\frac{ve\psi}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa z) \exp(-\kappa(2r - 2r \cos \theta)) d\theta \quad (6.39)$$

Für die Integration über zwei Viertelzylinder mit $\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq 0$ ergibt sich mit Gleichung 6.39:

$$E_{EDL}^{KK} = \frac{128nk_B Tlr}{\kappa} \tanh^2 \left(\frac{ve\psi}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa z) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp(-\kappa(2r - 2r \cos \theta)) d\theta \quad (6.40)$$

Der Integrationsteil von Gleichung 6.40 lässt sich umformen zu:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp(-2\kappa r + 2\kappa r \cos \theta) d\theta \quad (6.41)$$

Wird in Gleichung 6.41 die Vereinfachung von $\cos \theta = 1 - \frac{\theta^2}{2}$ nach Mahmood et al. [42] angenommen, ergibt sich:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp(-2\kappa r + 2\kappa r - \kappa r \theta^2) d\theta = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp(-\kappa r \theta^2) d\theta \quad (6.42)$$

Gleichung 6.42 kann mit Gleichung 6.12 aufgelöst werden. Für Gleichung 6.41 ergibt sich für die Kanten-Kanten-Rückstoßenergie der elektrischen Doppelschicht:

$$\begin{aligned} E_{EDL}^{KK} &= \frac{128nk_B Tlr}{\kappa} \tanh^2 \left(\frac{ve\psi}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa z) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\kappa r}} \\ &= \frac{64nk_B Tl}{\kappa} \sqrt{\frac{\pi r}{\kappa}} \tanh^2 \left(\frac{ve\psi}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa z) \end{aligned} \quad (6.43)$$

6.5 Tabellen und Abbildungen

Tabelle 6.1: Kationenbelegung des Febex-Bentonit in der KAK-Messung und der generierten Kolloide in den Generationsexperimenten.

Versuch	Kation [meq · L ⁻¹]				Einwaage KAK- Messungen [mg]	Kation [%]			
	Na	K	Ca	Mg		Na	K	Ca	Mg
<63 µm gesiebt (unbehandelt)	0,925	0,071	0,327	0,247	51,6 ± 0,8	58,9	4,5	20,8	15,7
<63 µm gemörsert	0,914	0,075	0,357	0,285	54,0 ± 0,9	56,0	4,6	21,9	17,5
gemahlen	0,880	0,091	0,340	0,292	55,0 ± 1,7	54,9	5,7	21,2	18,2
Ca-getauscht	0,028	0,154	0,839	0,012	52,3 ± 0,4	2,7	14,9	81,2	1,1
Na-getauscht	3,176	0,053	0,071	0,025	55,8 ± 2,1	95,5	1,6	2,1	0,7

Tabelle 6.2: ζ-Potentiale der linearen Anpassung an die gemessenen ζ-Potentiale der Febex-Bentonitkolloide für die DLVO-Berechnungen mit NaCl- und CaCl₂-Elektrolytlösung.

Elektrolyt	Konzentration [mmol · L ⁻¹]	ζ-Potential bei pH [mV]				
		6	7	8	9	10
NaCl	100	-28,5				
	1	-29,0				
CaCl ₂	33,0	-2,7	-4,3	-5,9	-7,5	-9,1
	0,33	-16,3	-17,9	-19,5	-21,1	-22,7

Tabelle 6.3: Verwendete ζ-Potentiale von Silica (Aerosil90, Degussa) für die DLVO-Berechnungen mit NaCl- und CaCl₂-Elektrolytlösung.

Elektrolyt	Konzentration [mmol · L ⁻¹]	ζ-Potential bei pH [mV]				
		6	7	8	9	10
NaCl	100	-7,7	-9,5	-11,3	-13,1	-14,9
	1	-18,1	-23,2	-28,3	-33,4	-38,5
CaCl ₂	33,0	-1,8	-3,2	-4,6	-6,1	-7,5
	0,33	-20,0	-21,9	-23,8	-25,7	-27,6

Tabelle 6.4: Verwendete ζ -Potentiale der Aluminaphasen für die DLVO-Berechnungen mit NaCl- und CaCl₂-Elektrolytlösung.

Phase	Elektrolyt	Konz. [mmol · L ⁻¹]	ζ -Potential bei pH [mV]					Quelle
			6	7	8	9	10	
α -Alumina	NaCl	100	26,4	25,5	20,2	8,9	-5,2	diese Arbeit
		1	47,1	43,2	34,3	19,0	-2,8	
α -Alumina	CaCl ₂	33,0	32,7	28,0	23,3	18,6	13,9	diese Arbeit
		0,33	43,0	38,9	32,4	23,5	12,2	
γ -Alumina	NaCl	100	20,5	8,3	-3,3	-10,4	-9,1	de Lint, et al. [95]
		1	42,6	29,7	11,9	-8,0	-27,3	
α -Alumina _{Kup}	NaCl	100	16,2	10,5	4,7	-0,9	-6,1	Kupcik, et al. [138]
		1	36,8	28,0	13,5	-3,6	-17,4	

Tabelle 6.5: Verwendete Kantenladungen für die DLVO-Berechnungen mit NaCl- und CaCl₂-Elektrolytlösung.

Phase	Verhältnis Silica / Alumina	Elektrolyt	Konz. [mmol · L ⁻¹]	ζ -Potential bei pH [mV]				
				6	7	8	9	10
α -Alumina	72 %/28 %	NaCl	100	1,8	0,3	-2,5	-6,9	-12,2
			1	0,2	-4,6	-10,8	-18,7	-28,5
α -Alumina	72 %/28 %	CaCl ₂	33,0	7,9	5,5	3,2	0,8	-1,5
			0,33	-2,4	-4,9	-8,1	-11,9	-16,5
α -Alumina	87,4 %/12,6 %	NaCl	100	-3,4	-5,1	-7,3	-10,3	-13,7
			1	-9,9	-14,8	-20,4	-26,8	-34,0
γ -Alumina	72 %/28 %	NaCl	100	0,2	-4,5	-9,1	-12,3	-13,3
			1	-1,1	-8,4	-17,0	-26,3	-35,4
α -Alumina _{Kup}	72 %/28 %	NaCl	100	-1,0	-3,9	-6,8	-9,7	-12,4
			1	-2,7	-8,9	-16,6	-25,0	-32,6

Tabelle 6.6: Verwendete Flächen-Oberflächenladung (Flächenladung_{best fit}) nach der Anpassung der W_{DLVO}-Werte an die W_{gem}-Werte für die DLVO-Berechnungen mit NaCl- und CaCl₂-Elektrolytlösung. Die Oberflächenladung im NaCl-System stellt den Durchschnitt aller angepasster Flächen-Oberflächenladung der verwendeten Aluminaphasen dar, für das CaCl₂-System wurde nur mit α -Alumina gerechnet.

Elektrolyt	Konzentration [mmol · L ⁻¹]	Flächenladung _{best fit} bei pH [mV]				
		6	7	8	9	10
NaCl	100	-12,6	-18,9	-25,4	-29,9	-33,7
	1	-31,7	-31,6	-31,0	-30,0	-28,7
CaCl ₂	33	-1,8	-3,2	-4,6	-6,1	-7,5
	0,33	-16,0	-19,9	-23,6	-22,7	-20,4

Tabelle 6.7: Mit dem DLVO-Ansatz über E_{\max} angepasste Konzentrationen, bei denen mit konstantem Oberflächenpotential und Kantenladung (berechnet mit α -Alumina) $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{kBT})^{-1}$ oder $\leq 10 \text{ J}(\text{kBT})^{-1}$ ist.

Konz. [mmol · L ⁻¹]	pH	Na-CCC [mmol · L ⁻¹]	Oberflächen- potential	Konz. [mmol · L ⁻¹] mit $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{kBT})^{-1}$			Konz. mit $E_{\max} \leq 10 \text{ J}(\text{kBT})^{-1}$					
				Gesamt	FF	KF	KK	Gesamt	FF	KF	KK	
1	6	15	ζ-Potential ¹	620	685	k.E. ²	k.E.	593	652	k.E.	k.E.	
	7	20		623	685	k.E.	k.E.	596	652	k.E.	k.E.	
	8	200		628	685	84	k.E.	601	652	k.E.	k.E.	
	9	250		635	685	229	106	608	652	92	k.E.	
	10	350		646	685	389	379	620	652	229	177	
	6	15		Anpassung ³	718	783	k.E.	k.E.	692	751	k.E.	k.E.
	7	20			717	779	k.E.	k.E.	692	748	k.E.	k.E.
	8	200			7034	761	101	k.E.	678	729	k.E.	k.E.
	9	250			680	730	245	106	654	698	105	k.E.
	10	350			651	690	391	379	624	657	231	177
100	6	15	ζ-Potential		635	700	k.E.	k.E.	608	667	k.E.	k.E.
	7	20			635	700	k.E.	k.E.	608	668	k.E.	k.E.
	8	200			637	700	k.E.	k.E.	610	668	k.E.	k.E.
	9	250			640	700	k.E.	k.E.	613	668	k.E.	k.E.
	10	350			644	700	114	k.E.	618	668	k.E.	k.E.
	6	15		Anpassung	5	2	k.E.	k.E.	9	4	k.E.	k.E.
	7	20			312	373	k.E.	k.E.	284	337	k.E.	k.E.
	8	200			526	588	k.E.	k.E.	498	554	k.E.	k.E.
	9	250			669	729	k.E.	k.E.	642	696	k.E.	k.E.
	10	350			k.E.	k.E.	645,4	k.E.	k.E.	k.E.	471	k.E.

¹ζ-Potential = gemessenes Febex-Bentonitkolloid ζ-Potential,

²k.E. = keine Energiebarriere

³Anpassung = Flächenladung_{best fit}.

Tabelle 6.8: Mit dem DLVO-Ansatz über E_{\max} angepasste Konzentrationen, bei denen mit konstantem Oberflächenpotential und Kantenladung (berechnet mit $\alpha\text{-Alumina}_{\text{KUP}}$) $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ oder $\leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ ist.

Konz. [mmol · L ⁻¹]	pH	Na-CCC [mmol · L ⁻¹]	Oberflächen- potential	Konz. [mmol · L ⁻¹] mit $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$			Konz. mit $E_{\max} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$				
				Gesamt	FF	KF	KK	Gesamt	FF	KF	KK
1	6	15	ζ-Potential ¹	622	685	k.E. ²	k.E.	595	652	k.E.	k.E.
	7	20		626	685	48	k.E.	599	652	13	k.E.
	8	200		633	685	192	58	606	652	62	k.E.
	9	250		642	685	334	275	615	652	180	93
	10	350		651	685	451	509	625	652	285	292
100	6	15	Anpassung ³	720	783	k.E.	k.E.	694	751	k.E.	k.E.
	7	20		720	779	65	k.E.	695	748	k.E.	k.E.
	8	200		709	761	216	58	683	729	82	k.E.
	9	250		687	730	354	275	661	698	198	93
	10	350		656	690	453	509	630	657	287	292
100	6	15	ζ-Potential	636	700	k.E.	k.E.	609	667	k.E.	k.E.
	7	20		638	700	k.E.	k.E.	611	667	k.E.	k.E.
	8	200		640	700	k.E.	k.E.	613	667	k.E.	k.E.
	9	250		642	700	66	k.E.	615	667	k.E.	k.E.
	10	350		645	700	118	k.E.	618	667	k.E.	k.E.
100	6	15	Anpassung	5	2	k.E.	k.E.	8	4	k.E.	k.E.
	7	20		315	373	k.E.	k.E.	287	337	k.E.	k.E.
	8	200		529	588	k.E.	k.E.	501	554	k.E.	k.E.
	9	250		671	729	72	k.E.	644	696	k.E.	k.E.
	10	350		786	842	154	k.E.	761	812	k.E.	k.E.

¹ζ-Potential = gemessenes Febex-Bentonitkolloid ζ-Potential,

²k.E. = keine Energiebarriere,

³Anpassung = Flächenladung_{best fit}.

Tabelle 6.9: Mit dem DLVO-Ansatz über E_{\max} angepasste Konzentrationen, bei denen mit konstantem Oberflächenpotential und Kan-tenladung (berechnet mit γ -Alumina) $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ oder $\leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ ist.

Konz. [mmol · L ⁻¹]	pH	Na-CCC [mmol · L ⁻¹]	Oberflächen- potential	Konz. [mmol · L ⁻¹] mit $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$			Konz. mit $E_{\max} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$				
				Gesamt	FF	KF	KK	Gesamt	FF	KF	KK
1	6	15	ζ-Potential ¹	621	685	k.E. ²	k.E.	594	652	k.E.	k.E.
	7	20		626	685	k.E.	k.E.	599	652	k.E.	k.E.
	8	200		634	685	199	67	607	652	68	k.E.
	9	250		644	685	355	313	617	652	198	123
	10	350		655	685	491	601	628	652	322	278
	6	15	Anpassung ³	719	783	k.E.	k.E.	693	751	k.E.	k.E.
	7	20		720	779	55	k.E.	694	748	k.E.	k.E.
	8	200		709	761	224	67	683	729	88	k.E.
	9	250		688	730	376	313	662	698	217	123
	10	350		659	690	494	601	633	657	325	378
100	6	15	ζ-Potential	636	700	k.E.	k.E.	609	667	k.E.	k.E.
	7	20		638	700	k.E.	k.E.	611	667	k.E.	k.E.
	8	200		642	700	54	k.E.	615	667	k.E.	k.E.
	9	250		644	700	116	k.E.	618	667	k.E.	k.E.
	10	350		645	700	135	k.E.	619	667	k.E.	k.E.
	6	15	Anpassung	5	2	k.E.	k.E.	9	4	k.E.	k.E.
	7	20		315	373	k.E.	k.E.	288	337	k.E.	k.E.
	8	200		531	588	k.E.	k.E.	503	554	k.E.	k.E.
	9	250		673	729	124	k.E.	647	696	k.E.	k.E.
	10	350		787	842	174	k.E.	762	812	k.E.	k.E.

¹ζ-Potential = gemessenes Febex-Bentonitkolloid ζ-Potential,

²k.E. = keine Energiebarriere,

³Anpassung = Flächenladung_{best fit}.

Tabelle 6.10: Mit dem DLVO-Ansatz über E_{\max} angepasste Konzentrationen, bei denen mit konstantem Oberflächenpotential und Kantenladung (berechnet mit 5+% α -Alumina an der Kante) $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ oder $\leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ ist.

Konz. [mmol · L ⁻¹]	pH	Na-CCC [mmol · L ⁻¹]	Oberflächen- potential	Konz. [mmol · L ⁻¹] mit $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$			Konz. mit $E_{\max} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$					
				Gesamt	FF	KF	KK	Gesamt	FF	KF	KK	
1	6	15	¹ ζ -Potential ²	627	685	67	k.E. ²	600	652	k.E.	k.E.	
	7	20		631	685	159	k.E.	605	652	13	k.E.	
	8	200		637	685	258	149	610	652	116	k.E.	
	9	250		644	685	363	328	618	652	205	135	
	10	350		653	685	471	555	626	652	304	334	
	6	15		Anpassung ³	725	783	87	k.E.	699	751	k.E.	k.E.
	7	20			725	779	187	k.E.	700	748	1	k.E.
	8	200			712	761	287	149	687	729	140	k.E.
	9	250			689	730	384	328	663	698	224	135
	10	350			658	690	474	555	631	657	306	334
100	6	15	¹ ζ -Potential		638	700	k.E.	k.E.	611	667	k.E.	k.E.
	7	20			639	700	k.E.	k.E.	612	667	k.E.	k.E.
	8	200			640	700	k.E.	k.E.	614	667	k.E.	k.E.
	9	250			643	700	78	k.E.	616	667	k.E.	k.E.
	10	350			646	700	143	k.E.	619	667	k.E.	k.E.
	6	15		Anpassung	4	2	k.E.	k.E.	7	4	k.E.	k.E.
	7	20			316	373	k.E.	k.E.	288	337	k.E.	k.E.
	8	200			529	588	k.E.	k.E.	501	554	k.E.	k.E.
	9	250			671	729	84	k.E.	645	696	k.E.	k.E.
	10	350			787	842	182	k.E.	763	812	1	k.E.

¹ ζ -Potential = gemessenes Febex-Bentonitkolloid ζ -Potential,

²k.E. = keine Energiebarriere,

³Anpassung = Flächenladung_{best fit}.

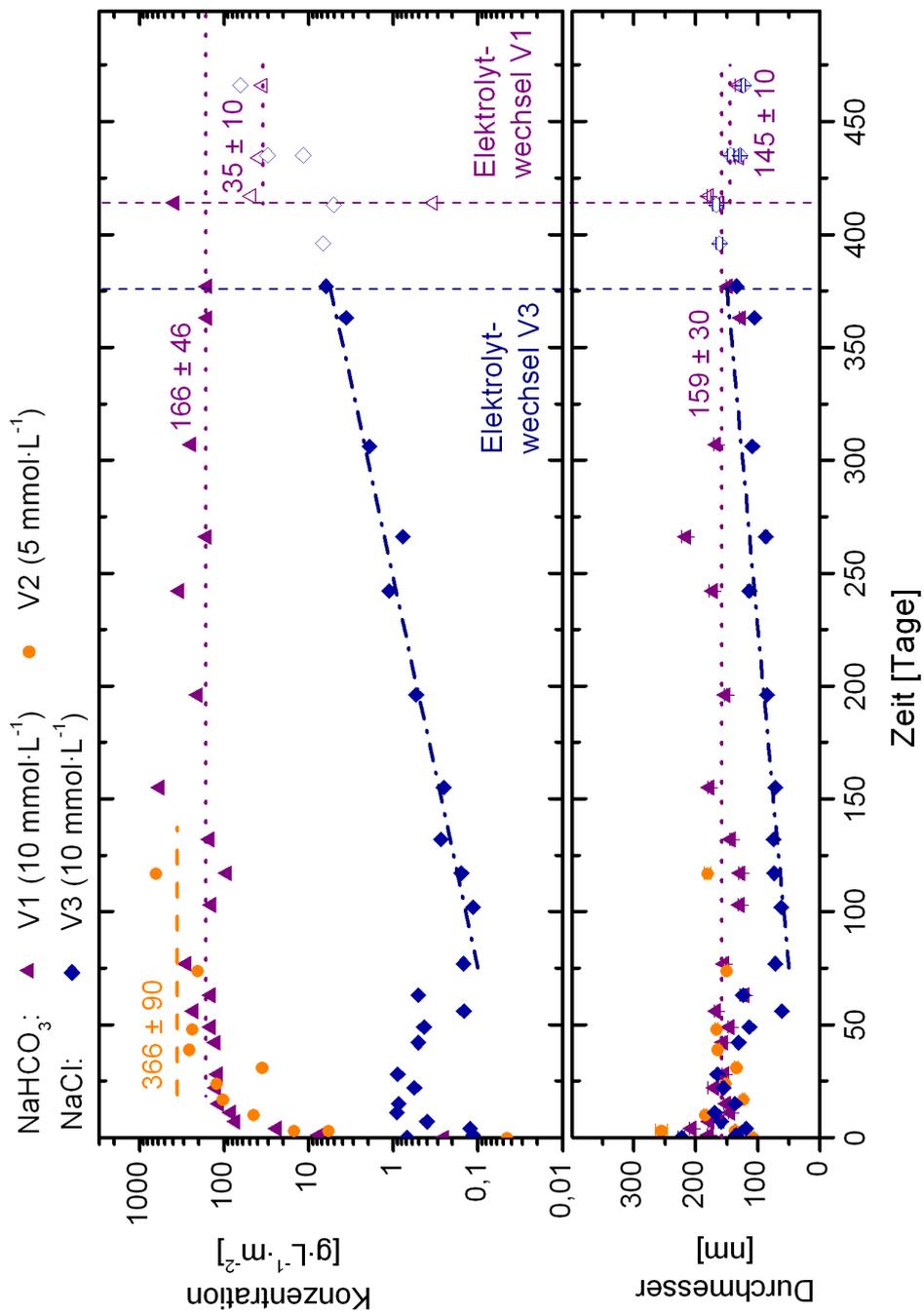
Tabelle 6.11: Berechnete CCC-Werte aus der Variation der Kantenfläche über den Radius im DLVO-Ansatz. Als Kriterium wurde $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ und $\leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ verwendet. Als Parameter für die Berechnungen wurden die Anpassung an die Febex-Bentonit ζ -Potentiale sowie die abgeschätzte Kantenladung mit α -Alumina bei pH 9 und einer NaCl-Konzentration von $0,001 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ verwendet.

Konz. [$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$]	pH	Radius [nm]	Konz. [$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$] mit $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$			Konz. mit $E_{\max} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$				
			Gesamt	FF	KF	KK	Gesamt	FF	KF	KK
1	9	1	635	685	229	106	608	652	92	k.E. ¹
		2	618	685	235	114	593	652	127	k.E.
		10	559	685	244	124	540	652	186	61
		20	525	685	246	127	509	652	204	79
100	9	1	640	700	k.E.	k.E.	613	668	k.E.	k.E.
		2	618	700	k.E.	k.E.	593	668	k.E.	k.E.
		10	541	700	k.E.	k.E.	522	668	k.E.	k.E.
		20	495	700	k.E.	k.E.	478	668	k.E.	k.E.

¹k.E. = keine Energiebarriere

Tabelle 6.12: pH-Werte und Konzentrationen der Hauptkationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ und Na^+) der durchgeführten Kolloidgenerationsexperimente nach der Ultrazentrifugation der Kontaktlösungen.

Versuch		pH	Kontaktzeit [d]	Ca^{2+} [mmol · L ⁻¹]	Mg^{2+} [mmol · L ⁻¹]	K^+ [mmol · L ⁻¹]	Na^+ [mmol · L ⁻¹]
V1	Start	8,7	414	$8,48 \cdot 10^{-4}$	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$	9,58
	Ende	8,9		$8,98 \cdot 10^{-4}$	$9,46 \cdot 10^{-4}$	$3,11 \cdot 10^{-2}$	10,0
V1 W	Start	8,7	52	$8,48 \cdot 10^{-4}$	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$	9,58
	Ende	8,9		$1,05 \cdot 10^{-3}$	$5,76 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	9,98
V2	Start	9,5	188	$9,99 \cdot 10^{-4}$	$7,88 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	3,37
	Ende	9,6		$8,73 \cdot 10^{-4}$	$6,99 \cdot 10^{-4}$	$8,18 \cdot 10^{-3}$	4,53
V3	Start	6,0	377	$9,23 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	9,35
	Ende	7,3		$1,17 \cdot 10^{-2}$	$9,05 \cdot 10^{-4}$	$2,99 \cdot 10^{-2}$	10,0
V3 W	Start	7,0	89	$9,23 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	9,35
	Ende	6,8		$2,22 \cdot 10^{-3}$	$4,53 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	9,89
V4	Start	8,6	188	$7,05 \cdot 10^{-1}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	3,38
	Ende	8,9		$1,11 \cdot 10^{-1}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$	$7,55 \cdot 10^{-3}$	4,16
V5	Start	6,1	377	$3,49 \cdot 10^{-1}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$4,09 \cdot 10^{-4}$	<
	Ende	7,7		$1,29 \cdot 10^{-2}$	$6,58 \cdot 10^{-4}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$	<
V5 W	Start	6,9	113	$3,49 \cdot 10^{-1}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$4,09 \cdot 10^{-4}$	<
	Ende	6,5		$1,23 \cdot 10^{-1}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$	<
V6	Start	5,7	377	1,81	$3,29 \cdot 10^{-4}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$	<
	Ende	7,5		$4,70 \cdot 10^{-1}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	<
V6 W	Start	6,9	89	1,81	$3,29 \cdot 10^{-4}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$	<
	Ende	6,5		1,24	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$8,21 \cdot 10^{-3}$	<
V7	Start	7,7	414	$1,64 \cdot 10^{-1}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^{-1}$
	Ende	7,8		$7,89 \cdot 10^{-3}$	$4,53 \cdot 10^{-4}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$	1,23
V7 W	Start	9,2	52	$1,64 \cdot 10^{-1}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^{-1}$
	Ende	7,5		$1,08 \cdot 10^{-1}$	$6,17 \cdot 10^{-4}$	$5,06 \cdot 10^{-3}$	$6,99 \cdot 10^{-1}$
V8	Start	9,5	210	$1,64 \cdot 10^{-1}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^{-1}$
	Ende	7,9		$1,14 \cdot 10^{-1}$	$5,51 \cdot 10^{-3}$	1,29	1,36
V8 W	Start	9,5	316	$1,64 \cdot 10^{-1}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^{-1}$
	Ende	7,8		$1,13 \cdot 10^{-1}$	$5,72 \cdot 10^{-3}$	1,00	$8,95 \cdot 10^{-1}$
V9	Start	9,5	188	$1,47 \cdot 10^{-1}$	$6,85 \cdot 10^{-4}$	$5,49 \cdot 10^{-3}$	3,99
	Ende	9,5		$1,29 \cdot 10^{-2}$	$5,18 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	4,93


 Abbildung 6.3: Kolloidgenerationsversuche im NaHCO₃- und NaCl-System bei verschiedenen Konzentrationen.

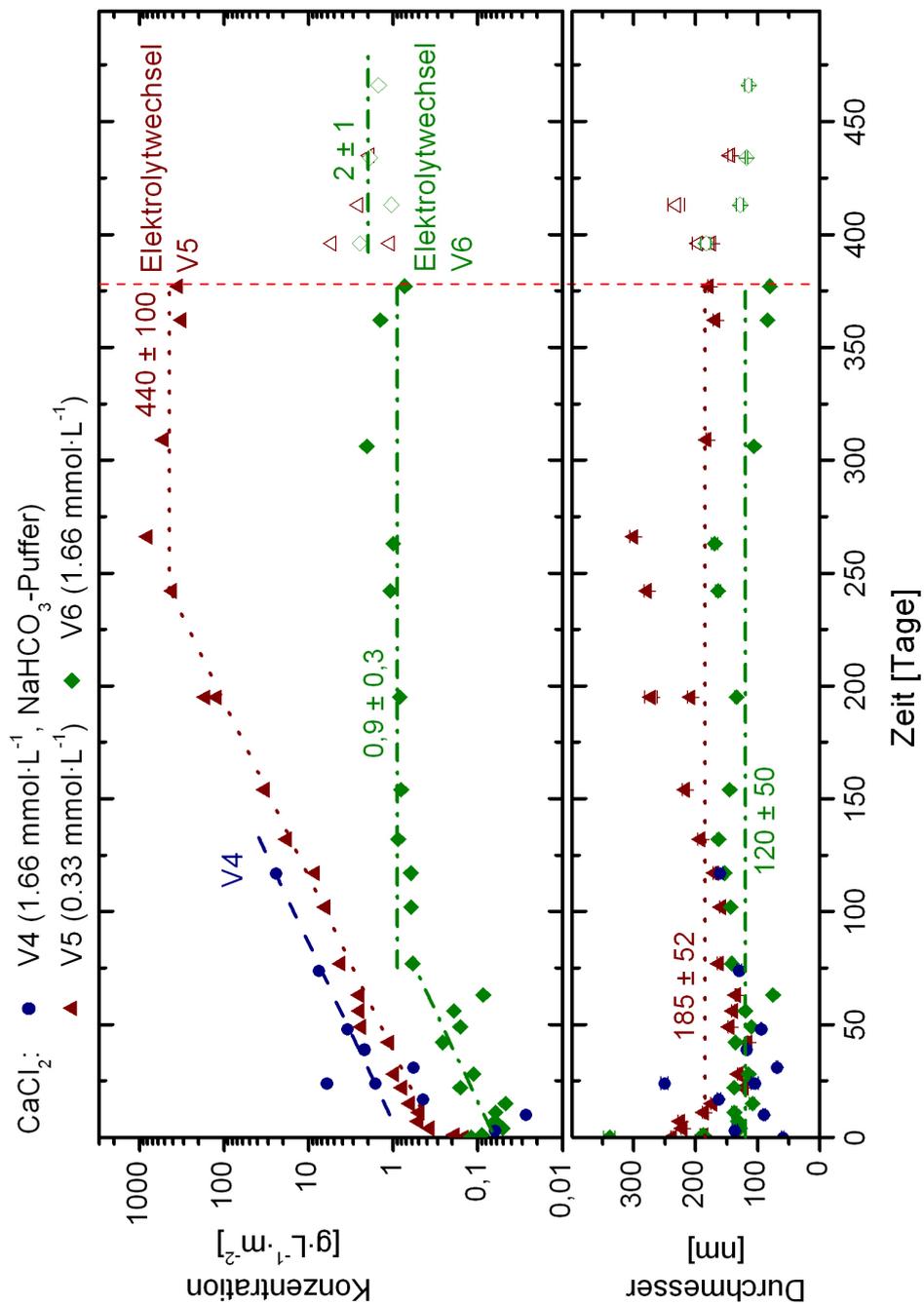


Abbildung 6.4: Kolloidgenerationsversuche im CaCl₂-System bei verschiedenen Konzentrationen, mit und ohne die Zugabe eines NaHCO₃-Puffers.

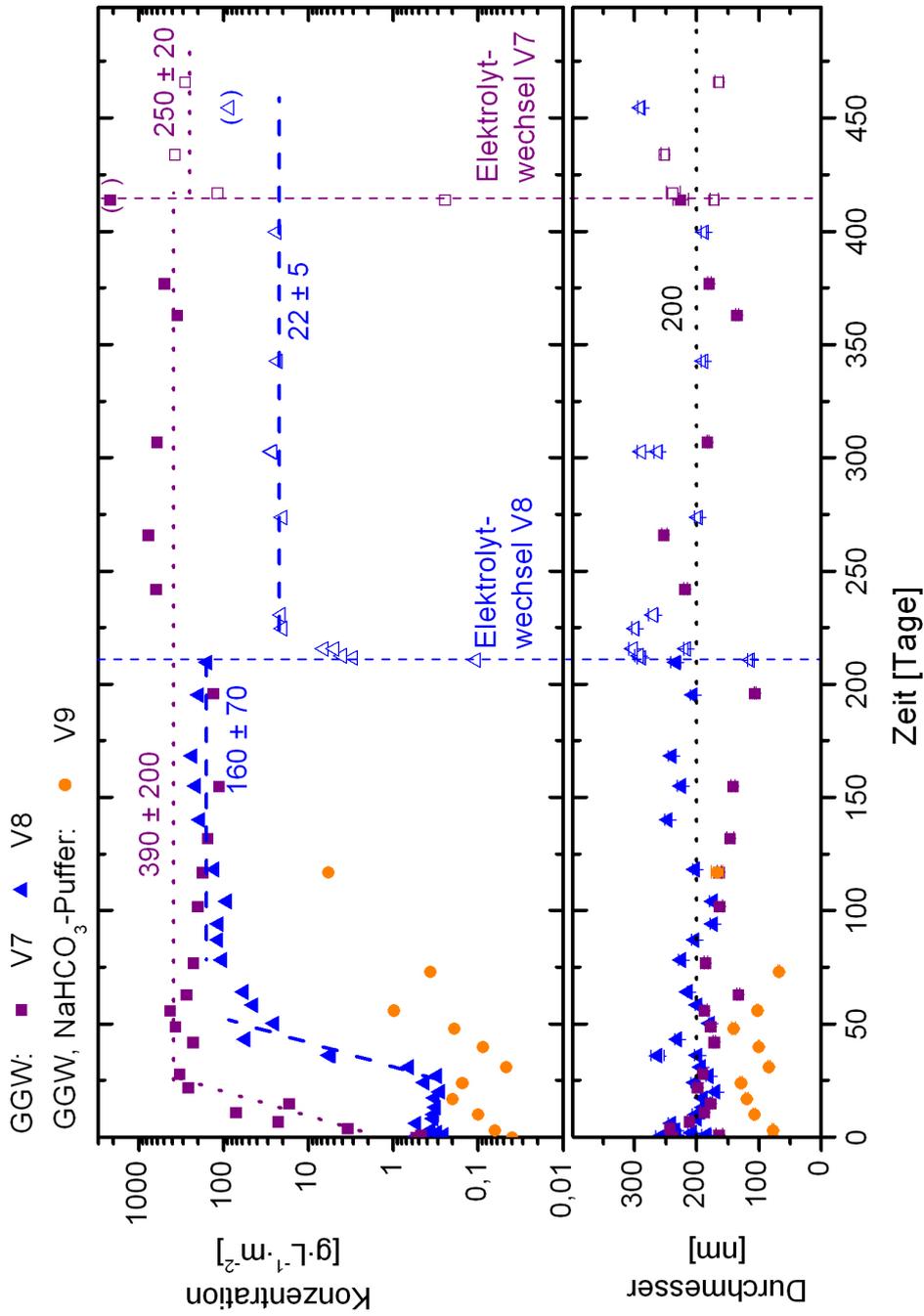


Abbildung 6.5: Kolloidgenerationsversuche im Grimsele-Grundwasser mit und ohne Zugabe eines NaHCO₃-Puffers. Die Verzögerung der Kolloidfreisetzung um 25 Tage in Versuch V8 gegenüber Versuch V7 kann durch den unterschiedlichen Versuchsaufbau erklärt werden. Versuch V8 wurde mit dem FZK-Versuchsaufbau durchgeführt. Hier kommt es aufgrund des Totvolumens im Versuchsaufbau zu einer Verzögerung des Anstiegs der Kolloid-Konzentration (siehe Kapitel 3.5.2).

Tabellenverzeichnis

2.1	Einteilung der Schichtsilicate, verändert nach [20].	15
2.2	Zusammensetzung des Grimsel-Grundwassers sowie des synthetisch hergestellten Febex Porenwassers.	47
3.1	Elementzusammensetzung der GoHy-573 Huminstoffe. Die Daten sind auf CHONS von 100 % normiert [96].	68
3.2	Daten der durchgeführten Kolloidgenerationsexperimente.	72
3.3	Durchgeführte Transportversuche im Grimsel-Bohrkern.	74
3.4	ICP-MS-Analyse der Injektionscocktails von Versuch Tr1.	74
3.5	ICP-MS-Analyse der Injektionscocktails von Versuch Tr2.	74
3.6	ICP-MS-Analyse der Injektionscocktails von Versuch Tr3.	74
4.1	Verwendete Parameter für die DLVO-Modellrechnungen.	106
4.2	Gemessene Stabilitätsverhältnisse W_{gem} für Febex-Bentonitkolloide, theoretische W_{DLVO} -Werte berechnet nach Gleichung 2.50 für die unterschiedlichen Kantenladungen ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3\text{Kup}}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und 5 % struktureller Al-Anteil) sowie der Mittelwert $W_{\text{DLVO, best fit}}$ der unterschiedlichen Kantenladungen ($\overline{\text{Al}_2\text{O}_3}$) nach der Anpassung der Flächenpotentiale. . . .	115
4.3	Gemessene Stabilitätsverhältnisse W_{gem} für Febex-Bentonitkolloide sowie die berechneten Stabilitätsverhältnisse W_{DLVO} und $W_{\text{DLVO, best fit}}$ für CaCl_2 -Elektrolytlösungen.	115

4.4	pH-Werte zu Beginn und nach Beendigung der durchgeführten Versuche, die Kontaktzeit des Bentonit mit der Elektrolytlösung und die gemessenen LIBD-Konzentrationen im Plateauwert der Versuche. Die Versuche V4 und V9 haben noch keinen Plateauwert erreicht, daher sind die Werte hier in Klammern gesetzt.	138
4.5	Initiale Ratenkonstanten für die Kolloidgenerationsexperimente, berechnet nach Gleichung 4.4 für die initiale Steigung (Generierung) der durchgeführten Versuche.	151
4.6	EDX-Analysen aus den Abbildungen 4.31 (d) und 4.32 (e) im Vergleich zu Febex-Bentonitkolloiden aus den Kolloidstabilitätsuntersuchungen (Kapitel 3.1.1).	155
4.7	Injektionsvolumen und ICP-MS-Analysen der Injektionscocktails der durchgeführten Transportversuche im Grimsel-Bohrkern.	159
4.8	Zeitpunkte der Peak-Maxima der Durchbruchkurven von NaBr und den Bentonitkolloiden gemessen mit der mobilen und der akustischen LIBD sowie für Th(IV) gemessen mit ICP-MS. Die dominierende Abstandsgeschwindigkeit $v_{a, dom}$ wird ebenfalls angegeben.	161
4.9	Kolloidhintergrundkonzentration und -größe vor Beginn und nach Ende der durchgeführten Laborexperimente gemessen mit der mobilen LIBD.	170
4.10	Retardierungsfaktoren berechnet nach Gleichung 2.60 für die Bentonitkolloide sowie die verwendeten Metallionen in den Transportversuchen. Zur Berechnung wurde der Zeitpunkt des Peak-Maximums des konservativen Tracers verwendet.	172
4.11	Tracer-Wiedererhalte der Migrationsexperimente bei unterschiedlichen Beprobungszeiträumen. Die Konzentrationen der Kolloide sind mit der mobilen und akustischen LIBD, Metallionen mit ICP-MS und Br^- mit einer ionenselektiven Elektrode gemessen worden. Der jeweilige Wiedererhalt wurde auf die mit der gleichen Methode gemessene Konzentration im jeweiligen Tracercocktail bezogen.	173

6.1	Kationenbelegung des Febex-Bentonit in der KAK-Messung und der generierten Kolloide in den Generationsexperimenten.	202
6.2	ζ -Potentiale der linearen Anpassung an die gemessenen ζ -Potentiale der Febex-Bentonitkolloide für die DLVO-Berechnungen mit NaCl- und CaCl ₂ -Elektrolytlösung.	202
6.3	Verwendete ζ -Potentiale von Silica (Aerosil90, Degussa) für die DLVO-Berechnungen mit NaCl- und CaCl ₂ -Elektrolytlösung.	202
6.4	Verwendete ζ -Potentiale der Aluminaphasen für die DLVO-Berechnungen mit NaCl- und CaCl ₂ -Elektrolytlösung.	203
6.5	Verwendete Kantenladungen für die DLVO-Berechnungen mit NaCl- und CaCl ₂ -Elektrolytlösung.	203
6.6	Verwendete Flächen-Oberflächenladung (Flächenladung _{best fit}) nach der Anpassung der W_{DLVO} -Werte an die W_{gem} -Werte für die DLVO-Berechnungen mit NaCl- und CaCl ₂ -Elektrolytlösung. Die Oberflächenladung im NaCl-System stellt den Durchschnitt aller angepasster Flächen-Oberflächenladung der verwendeten Aluminaphasen dar, für das CaCl ₂ -System wurde nur mit α -Alumina gerechnet.	203
6.7	Mit dem DLVO-Ansatz über E_{max} angepasste Konzentrationen, bei denen mit konstantem Oberflächenpotential und Kantenladung (berechnet mit α -Alumina) $E_{max} \leq 1 J(k_B T)^{-1}$ oder $\leq 10 J(k_B T)^{-1}$ ist.	204
6.8	Mit dem DLVO-Ansatz über E_{max} angepasste Konzentrationen, bei denen mit konstantem Oberflächenpotential und Kantenladung (berechnet mit α -Alumina _{Kup}) $E_{max} \leq 1 J(k_B T)^{-1}$ oder $\leq 10 J(k_B T)^{-1}$ ist.	205
6.9	Mit dem DLVO-Ansatz über E_{max} angepasste Konzentrationen, bei denen mit konstantem Oberflächenpotential und Kantenladung (berechnet mit γ -Alumina) $E_{max} \leq 1 J(k_B T)^{-1}$ oder $\leq 10 J(k_B T)^{-1}$ ist.	206
6.10	Mit dem DLVO-Ansatz über E_{max} angepasste Konzentrationen, bei denen mit konstantem Oberflächenpotential und Kantenladung (berechnet mit 5+% α -Alumina an der Kante) $E_{max} \leq 1 J(k_B T)^{-1}$ oder $\leq 10 J(k_B T)^{-1}$ ist.	207

-
- 6.11 Berechnete CCC-Werte aus der Variation der Kantenfläche über den Radius im DLVO-Ansatz. Als Kriterium wurde $E_{\max} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ und $\leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ verwendet. Als Parameter für die Berechnungen wurden die Anpassung an die Febex-Bentonit ζ -Potentiale sowie die abgeschätzte Kantenladung mit α -Alumina bei pH 9 und einer NaCl-Konzentration von $0,001 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ verwendet. 208
- 6.12 pH-Werte und Konzentrationen der Hauptkationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ und Na^+) der durchgeführten Kolloidgenerationsexperimente nach der Ultrazentrifugation der Kontaktlösungen. 209

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schwedisches Konzept der Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen in einer tiefen geologischen Formation mit granitischem Wirtsgestein. Die geotechnische Barriere bildet der Bentonit, in dem die Abfallkanister eingebettet sind. Das Wirtsgestein ist die geologische Barriere (Abb. aus [5]).	4
1.2	Die “Kolloidleiter” zur Entscheidung, ob kolloidgetragener Radionuklidtransport für ein Endlager in einer tiefen geologischen Formation für die Langzeitsicherheit zu berücksichtigen ist (Abb. nach [13]).	5
1.3	Zielsetzung dieser Arbeit ist die Untersuchung 1. der Kolloidgeneration an der Grenzfläche zwischen Bentonit und Grundwasser, 2. der Kolloidstabilität unter verschiedenen geochemischen Bedingungen sowie 3. des kolloidgetragenen Radionuklidtransports (verändert nach: http://www.grimself.com/images/stories/CRR/crr_schemdiag.jpg , 09. September 2009)	7
2.1	Aufbau der Tetraeder- (a) und Oktaederschichten (c) sowie eines Schichtminerals mit einer Oktaeder- und Tetraederschicht (d). Die Lücke in den Sechseringen der Tetraederschicht verhält sich wie eine Lewis-Base (d) (Abb. a und c aus [23], d aus [20] sowie b aus [22]).	14
2.2	Ladung an den Kanten eines Tonmineralplättchens in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Im sauren Bereich Ladungskompensation durch Anionen (A^-). Mit steigendem pH-Wert werden die Silanolgruppen, später auch die Aluminolgruppen deprotoniert. Im alkalischen Bereich erfolgt die Kompensation durch Kationen (M^+) (Abb. verändert nach [20]).	17

2.3	Die drei Modi (Zwischenschicht, inner-sphärisch und außer-sphärisch) zur Adsorption von Kationen am Beispiel von Montmorillonit (Abb. aus [25]).	19
2.4	Ein elektrisches Feld bildet sich über der negativ geladenen Oberfläche von Tonmineralen aus. Dies bewirkt eine Orientierung von polaren Molekülen (a). An der „shear plane“ in (d) wird nach diesem Modell das ζ -Potential gemessen (Abb. verändert nach [22]).	20
2.5	Veränderung des ζ -Potentials mit dem Abstand z von der Oberfläche eines Tonminerals (Abb. verändert nach [31]).	22
2.6	Der Ladungsnullpunkt (Point of zero charge, PZC) kann für eine Hydroxidoberfläche durch Titration bestimmt werden. Ohne Anwesenheit von sorbierenden Kationen liegt der Point of zero net proton condition (PZNPC), an dem sich die Ladung der H^+ -Ionen und $(OH)^-$ -Gruppen ausgleichen, zusammen mit dem PZC. Durch die Sorption von Kationen an die Oberfläche verschiebt sich der PZNPC zu niedrigeren und der PZC zu höheren pH-Werten (Abb. verändert nach [15]).	25
2.7	ζ -Potential von α -Alumina als Funktion des pH-Wertes für $NaNO_3$ (a), KNO_3 (b), $CsNO_3$ (c) und $LiNO_3$ (d). Die verwendeten Konzentrationen sind: geschlossener Kreis $0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, offener Kreis $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, geschlossenes Dreieck $0,3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ und offenes Dreieck $1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (Abb. aus [33]).	25
2.8	(a) Veränderung des ζ -Potentials bei einem bestimmten Abstand für unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen. (b) ζ -Potential von Na-Montmorillonit für verschiedene Konzentrationen von NaCl: offenes Dreieck $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, Viereck $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, Kreis $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ und geschlossenes Dreieck $0,56 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (Abb. verändert nach [30] (a) und [35] (b)).	26
2.9	Größenspektrum natürlicher und anthropogener Bodenbestandteile. Der grau unterlegte Bereich gibt die Größenfraktion der Kolloide an (Abb. aus [36]).	26
2.10	Möglichkeiten der Aggregation von plättchenartigen Tonmineralen in Abhängigkeit vom pH-Wert zwischen der Kante (K) und Fläche (F) der Tonmineralplättchen (Abb. aus [20]).	28

2.11 Bänderstrukturen (a) bilden sich im gesamten pH-Bereich aus. Die Flächen der Tonminerale können sich dabei unterschiedlich weit übereinander schieben. Ein Beispiel für eine Bänderstruktur von plättchenförmigen Tonmineralen ist in (b) dargestellt (Abb. (a) aus [20] und (b) aus [39]). 29

2.12 Bei der Kartenhausstruktur (a) aggregieren die Tonmineralplättchen durch Wechselwirkung der negativ geladenen Fläche mit der bei niedrigen pH-Werten positiv geladenen Kante. Die dabei entstehende Kartenhausstruktur ist in (b) zu sehen (Abb. (a) aus [20] und (b) aus [39]). 29

2.13 Schematische Zeichnung der Wechselwirkung zwischen zwei Oberflächen nach der DLVO-Theorie. Die Gesamtwechselwirkungsenergie E_{ges} setzt sich zusammen aus der Born-Abstoßung E_B , der Hydratationskraft E_H , der in der elektrostatischen Doppelschicht wirkenden Rückstoßkraft E_{EDL} sowie der anziehenden London-van-der-Waals-Anziehung E_{VDW} . Es kann sich eine Energiebarriere mit einem primären Maximum ausbilden. 31

2.14 Schemazeichnung und Darstellung für die Berechnungen der Wechselwirkungen zwischen Kante-Kante (a, b), Kante-Fläche (c, d) und Fläche-Fläche (e, f). 32

2.15 Die kritische Koagulationskonzentration ist definiert, als die Konzentration bei der die Annäherung zweier Kolloide keine Energiebarriere mehr zu überwinden hat und dadurch rein diffusiv von statten geht. 37

2.16 Kritische Koagulationskonzentration (CCC, critical coagulation concentration) aufgetragen gegen die Partikeloberfläche für monovalente (a) und divalente (b) Elektrolytlösungen als Funktion der Teilchendicke δ_P (Abb. aus [48]) 38

2.17 Einfluss der Teilchenkonzentration auf die Koagulationskinetik von Kaolinit. Mit steigender Konzentration nimmt die beobachtete initiale Steigung zu (Abb. verändert nach [52]). 41

2.18 Stufenweises Quellen von Montmorillonit während des kristallinen Quellvorgangs (a). Eine lineare Zunahme des Zwischenschichtabstandes wird bei der osmotischen Quellung beobachtet (b) (Abb. aus [57]). 43

2.19	Bei der Quellung des Bentonits entsteht bei einer Na^+ -Belegung der Zwischenschicht ein irreguläres Netzwerk der Tonmineralplättchen (links). Bei einer Belegung mit Ca^{2+} bleiben die Plättchen in Form größerer Cluster bestehen (rechts) (Abb. verändert nach [6]).	43
2.20	Sol-Gel-Diagramm für Wyoming M40A in Abhängigkeit von der Ionenstärke (NaCl) und dem Feststoffgehalt (Abb. aus [61]).	45
2.21	Schematische Darstellung der mechanischen Erosion an einer Gelschicht (Abb. aus Pusch [6]).	46
2.22	Bildliche Darstellung der longitudinalen sowie transversalen Diffusion in einem porösen Medium durch unterschiedliche Fließpfade (a). Aufweitung einer Gaußschen Dichtefunktion entlang eines Fließweges (b) (Abb. verändert nach [17]).	50
2.23	Schematische Darstellung der Anlagerung von Partikeln an einem Einzelkollektor (Abb. nach [72]).	52
2.24	Einzelkollektorabscheidungsgrad berechnet für die Interseption, die Sedimentation und die Diffusion nach der Filtertheorie von Yao et al. [72] aufgetragen gegen den Partikeldurchmesser. Der blaue Bereich zeigt die Partikelgröße der in dieser Arbeit verwendeten Bentonitkolloide. Es ist zu erkennen, dass in diesem Bereich die Diffusion den Einzelkollektorabscheidungsgrad bestimmt.	54
2.25	Fließprofil für den Fluss einer Lösung in einer Kluft mit parallelen Wänden. Durch die Reibung an den Wänden ist die Fließgeschwindigkeit kleiner als in der Mitte des Kanals (a). Auslenkung in x-Richtung eines Partikels durch die Brownsche Bewegung beim Fluss durch eine Kluft (b) (a verändert nach [79]).	55
2.26	Lage der MI-Scherzone im AU-Tunnel (96 m) des Felslabors Grimsel (a). Bohrlöcher in der MI-Scherzone (b). Als „Pinkel“ wird ein Oberflächenpacker an der Tunnelwand bezeichnet (siehe Abbildung 2.27) (Abb. verändert nach [71]).	56

2.27	Detaillierte geologische Karte der MI-Scherzone im AU-Tunnel des Grimsel-Felslabors zwischen Tunnelmeter 93 und 100. In Rot sind die Zonen duktiler und in Blau spröder Deformation eingezeichnet (Abb. verändert nach [71]).	57
2.28	Wiedererhalt als Funktion der Verweilzeit für ausgewählte Versuche <i>in-situ</i> im Grimsel-Felslabor, Schweiz, und in Laboruntersuchungen an natürlichem Bohrkern mit intakter Kluft der MI-Scherzone. Zitierte Literaturstellen sind: NAGRA [86], Hauser et al. 2002 [87], Möri et al. 2003 [14], Missana et al. 2003 [7], Geckeis et al. 2004 [11], Schäfer et al. 2004 [12] sowie Missana et al. 2008 [88].	60
2.29	Schemazeichnung des Oberflächenpackers (a). Bild des eingebauten Oberflächenpackers im AU Tunnel der GTS (b) (Quelle von (a): NAGRA). . . .	60
3.1	Kationenbelegung von Febex-Bentonit gemessen durch den Austausch gegen Kupfer(II)-Triethylentetramin nach der Methode von Meier und Kahr [90]. Die gemessenen Konzentrationen der Kontaktlösungen, die der Berechnung zugrunde liegen, sind in Tabelle 6.12 im Anhang zu finden.	62
3.2	Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines Febex-Kolloids. Das Profil in (b) entspricht mit der Länge X und der Höhe Z der Linie in (a).	65
3.3	Röntgendiffraktogramm der Febex-Bentonitkolloidsuspension mit und ohne Zugabe von Ethylenglycol. Es handelt sich um einen reinen Smectit, der polare Moleküle (Ethylenglycol) in seine Zwischenschicht einlagern kann. Die Vergrößerung des Zwischenschichtabstandes kann durch eine Verringerung des $2^\circ\Theta$ -Winkels beobachtet werden.	65
3.4	Vorbereitung des GTS-Bohrkern zur Verwendung in den Tracerversuchen. Außen am Bohrkern wurde eine neue Epoxy-Schicht zur Abdichtung angebracht (a). Anschließend wurden die Enden plan abgesägt und ein Bohrloch in die Mitte des Bohrkerns, 90° zur Kluft, bis auf die Tiefe der Kluft ausgebohrt (b). Das nicht verbaute Packersystem zusammen mit dem Stück aus der Mitte des Bohrkerns an dessen Stelle das Packersystem angebracht wurde (c).	67

- 3.5 GTS-Bohrkern mit installiertem Packersystem (a). Die Enden der PEEK-Leitungen sind mit Absperrventilen verschlossen. Fertiger Versuchsaufbau im Labor (b). Mit einer Pumpe wird das Grundwasser von unten durch den Bohrkern hindurch gepumpt. Eine zweite Pumpe erlaubt es, durch das Packersystem hindurch, die Tracercocktails zu injizieren. Außer den auf den Abbildungen dargestellten Schlauchpumpen (Ismatec/Gilson) wurden auch noch Spritzenpumpen (Kd-Scientific) für sehr niedrige Fließgeschwindigkeiten verwendet. 67
- 3.6 CIEMAT-Versuchsaufbau in verschiedenen Stadien des Zusammenbaus (a). Ein Febex-Bentonitpressling wird zwischen zwei Filterplatten eingeschlossen. FZK-Versuchsaufbau in der Edelstahlausführung (b). Zwei Febex-Bentonitpresslinge werden mit einer Filterplatte versehen und mit wasserdichten Platzhaltern auseinander gehalten und in den Reaktor eingesetzt. . . . 71
- 3.7 Schemazeichnung des FZK-Versuchsaufbaus. 71
- 3.8 Schematische Darstellung der Messung mit Laser-induzierter Breakdown-Detektion. Ein Laserstrahl wird durch eine Linse in die Mitte einer Küvette fokussiert. Das erzeugte Plasma eines Kolloids im Fokus des Laserstrahls wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen und die Schockwelle mittels eines Piezo-Detektors registriert (Abb. aus [100]). 76
- 3.9 Aufbau des für die Messung benutzten mobilen LIBD-Systems (a) sowie die dabei zum Einsatz kommende Hochdruckdurchflusszelle (b) (Verändert nach [87, 104]). 78
- 3.10 Gemessene S-Kurven von Polystyrol-Kolloiden. Die Breakdown-Wahrscheinlichkeit wird als Funktion der Laserenergie aufgenommen. Je steiler die S-Kurve ist, desto höher ist die Konzentration. Größere Kolloide haben eine kleinere Breakdown-Schwelle und werden deshalb bei kleinerer Laserenergie detektiert (Quelle: Clemens Walther). 79
- 3.11 Vergleich der Al-Konzentration (ICP-MS) und der LIBD-Konzentration der Febex-Bentonitkolloide gemessen mit der mobilen LIBD (Anpassung: $r^2 = 0,97$). 79

3.12	Jablonski-Termschema zur Erklärung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz.	80
3.13	Optisches Spektrum des Cm(III)-Aqua-Ions (links) sowie der Zustand des freien Ions (rechts). Die strahlenlose Relaxation des Emissionsspektrums über die Obertöne der H ₂ O-Streckschwingung ist ebenfalls eingetragen. . .	82
4.1	Größenzunahme von Febex-Bentonitkolloiden mit der Koagulationsrate k_m in CaCl ₂ -Elektrolytlösung bei pH 8.	88
4.2	Gemessene Stabilitätsverhältnisse W_{gem} aufgetragen gegen den pH-Wert für Febex-Bentonitkolloide unter Zugabe von NaCl (a), CaCl ₂ (b) und MgCl ₂ (c). Deutlich zu erkennen ist, dass für 2:1-Elektrolyte (CaCl ₂ und MgCl ₂) eine niedrigere Konzentration benötigt wird, um die Koagulation der Kolloide zu initiieren.	89
4.3	Stabilitätsverhältnisse W_{gem} aufgetragen gegen den pH-Wert für Febex-Bentonitkolloide unter CO ₂ -freier Atmosphäre mit CaCl ₂ (a) und MgCl ₂ (b) als Elektrolytlösungen. Als Vergleich sind die Daten unter atmosphärischen Bedingungen mit offenen Symbolen dargestellt.	91
4.4	Gemessene Stabilitätsverhältnisse W_{gem} der Febex-Bentonitkolloide aufgetragen gegen die Konzentration für verschiedene pH-Werte von NaCl (a), CaCl ₂ (b) und MgCl ₂ (c). Für den 2:1-Elektrolyt CaCl ₂ liegt die kritische Koagulationskonzentration (CCC) bei einer niedrigeren Konzentration als im NaCl-System, da die CCC nach der Schulze-Hardy-Regel mit der Valenz des Ions i (v_i^{-6}) abnimmt [15, 45]. Außerdem wird bei NaCl eine pH-Wert-abhängige CCC beobachtet, während für den gesamten untersuchten pH-Bereich bei CaCl ₂ und MgCl ₂ die CCC (Linien in (b) und (c)) bei einer vergleichbaren Konzentration von 1 mmol · L ⁻¹ liegt.	93
4.5	Kritische Koagulationskonzentration (CCC) aufgetragen gegen den pH-Wert für NaCl (a), CaCl ₂ (b) und MgCl ₂ (c). Die CCC-Daten aus Hetzel und Doner [47], Lagaly und Ziesmer [50], Chheda et al. [126], Tombácz und Szekeres [127], Tombácz et al. [128] sowie Séquaris [129] sind zum Vergleich eingetragen. Falls dokumentiert, sind die Kolloidgrößen ebenfalls gegeben.	95

- 4.6 Gemessene Stabilitätsverhältnisse W_{gem} für SWy-2-Bentonitkolloide (geschlossene Symbole) mit CaCl_2 (a, c) und MgCl_2 (b) als Elektrolytlösung in Abhängigkeit des pH-Wertes im Vergleich zu Febex-Bentonitkolloiden (offene Symbole in a und b). Amorphes SiO_2 (Aerosil 90) wurde zu den SWy-2-Bentonitkolloiden hinzugegeben, um den Einfluss von Hetero-Koagulation auf die Kolloidstabilität zu untersuchen (offene Symbole in c). 98
- 4.7 Stabilitätsverhältnisse W_{gem} aufgetragen gegen die Konzentration von Febex-Bentonitkolloiden in CaCl_2 -Elektrolytlösung unter Zugabe von $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DOC durch Fulvinsäure (GoHy-573FA). Die Linien geben die CCC für unterschiedliche pH-Werte an. 101
- 4.8 (a) Datenpunkte der gemessenen Kohlenstoff-XANES-Spektren der GoHy-573FA vor der Sorption auf dem Febex-Bentonit sowie die Spektren der assoziierten Organik mit Febex-Bentonitkolloiden bei pH 6 und pH 8. Die durchgezogene Linie zeigt die beste Anpassung des Fulvinsäurespektrums mit der Entfaltungsprozedur von [118, 119]. (b) Verhältnisbild ($-\log(I[285,3 \text{ eV bis } 295,0 \text{ eV}]/I_0[283 \text{ eV}])$) von Organik assoziiert mit Febex-Bentonitkolloiden bei pH 6. Helle Graustufen zeigen höhere Konzentrationen der organischen Bestandteile an. Hotspots von organischem Material auf den Tonpartikeln sind neben einer homogenen Oberflächenbelegung zu beobachten. (c) STXM-Bild aufgenommen bei 283 eV unterhalb der Kohlenstoff-K-Kante, welches Bentonitkolloide im dunklen Grauton zeigt. Die Balkenlänge entspricht $2 \mu\text{m}$ 102

4.9 Flussdiagramm zur Veranschaulichung der durchgeführten Modellrechnungen mit dem DLVO-Ansatz. Aus dem gemessenen ζ -Potential der Febex-Bentonitkolloide als Modell für die Flächenladung (I) sowie den abgeschätzten Kantenladungen (II) wird ein Stabilitätsverhältnis W_{DLVO} berechnet. Zur Anpassung dieses W_{DLVO} (III) an das gemessene W_{gem} wurde in einem zweiten Schritt die Flächenladung für alle vier abgeschätzten Kantenladungen separat variiert (IV) und nach der Optimierung über die einzelnen Kantenladungen gemittelt (V). Dieser gemittelte Wert entspricht $W_{DLVO, best\ fit}$ (Tabelle 4.2). Für die weitere Analyse zur CCC (Abbildung 4.10) sowie für die DLVO-Berechnungen wurde die angepasste Flächenladung_{best fit} eingesetzt. 104

4.10 Flussdiagramm zur Veranschaulichung der durchgeführten Modellrechnungen mit dem DLVO-Ansatz. Aus der Kombination des gemessenen ζ -Potentials der Febex-Bentonitkolloide (I) und der abgeschätzten Kantenladungen oder der Flächenladung_{best fit} mit den Kantenladungen (II) wurde mittels des DLVO-Ansatzes die Höhe der Energiebarriere E_{max} bestimmt (III). Über die Variation der Konzentration der Elektrolytlösung (NaCl) kann ein $E_{max} \leq 1 J(k_B T)^{-1}$ gefunden werden, bei dem die theoretische Na-CCC liegt (IV). Dies wird in einem letzten Schritt mit den gemessenen Na-CCC-Werten (Abbildung 4.5 a) verglichen (V). 105

4.11 Gemessenes ζ -Potential der Febex-Bentonitkolloide mit NaCl als Elektrolytlösung mit einer Konzentration von 1 und 100 mmol · L⁻¹(a). Die Linien in (a) sind die lineare Anpassung an die gemessenen ζ -Potentiale. In (b) ist Flächenladung_{best fit} nach der Anpassung des Oberflächenpotentials der Tonmineral-Basalfläche an die W_{gem} -Werte dargestellt. 107

- 4.12 Gemessene ζ -Potentiale von Silica (Dreiecke) und α -Alumina (Rauten) (a, d). Die Kantenladung wurde außerdem mit Literaturdaten von α -Alumina (Kupcik et al. [138]) sowie γ -Alumina (de Lint et al. [95]) abgeschätzt (b, c). Die durchgezogenen Linien zeigen die nach Gleichung 2.27 berechneten Kantenladungen für die beiden gemessenen Na-Konzentrationen. Für die Berechnung der Kantenladung wurde in (a), (b) und (c) mit einem strukturellen Al-Anteil von 10,5 % sowie in (d) mit einem strukturellen Al-Anteil von 5 % gerechnet. 109
- 4.13 (a) Febex-Bentonitkolloid ζ -Potential in CaCl_2 -Elektrolytlösung. Datenpunkte zeigen die gemessenen ζ -Potentiale bei $0,33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (geschlossene Quadrate) sowie $33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (offene Quadrate) in Abhängigkeit des pH-Wertes. Die Linien in (a) sind die Flächenladungen_{best fit} nach der Anpassung des Potentials der Oberfläche der Tonmineral-Basalflächen an die W_{gem} -Werte. (b) Silica-(Dreiecke) und α -Alumina-(Rauten) ζ -Potentiale in CaCl_2 -Elektrolytlösung. Datenpunkte zeigen die gemessenen ζ -Potentiale bei $0,33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (geschlossene Symbole) sowie $33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (offene Symbole) in Abhängigkeit des pH-Wertes. Die Linien zeigen die abgeschätzten Kantenladungen, die nach Gleichung 2.27 mit einem Verhältnis von 87,4 % Silica und 12,6 % Alumina berechnet wurden. 112
- 4.14 Berechnung der Kante-Fläche-Wechselwirkungsenergie (a, b) und der Fläche-Fläche-Wechselwirkungsenergie (c, d) im NaCl-System bei pH 9. Die Hydratationskraft, Born-Abstoßung und London-van-der-Waals-Anziehung sind für beide Konzentrationen gleich. Die Reichweite der elektrische Doppelschicht erhöht sich bei niedrigen Elektrolytkonzentration (a und c, $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) und die abstoßenden Kräfte überwiegen daher die Gesamtwechselwirkung. Für eine hohe Elektrolytkonzentration ($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) wird in der KF-Wechselwirkung eine anziehende Gesamtwechselwirkung berechnet (b). Bei der FF-Wechselwirkung bildet sich dagegen ein sekundäres Minimum bei einem Abstand von $\sim 5 \text{ nm}$ mit einer Tiefe von $\sim 35 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ aus (d). 113

4.15 Vergleich der gemessenen Stabilitätsverhältnisse W_{gem} mit den nach der DLVO-Theorie berechneten W_{DLVO} mit den Kantenladungen aus α -Alumina, α -Alumina_{Kup}, γ -Alumina und 5 % α -Alumina sowie das $W_{\text{DLVO, best fit}}$ nach der Anpassung der Flächenladungen (Daten aus Tabelle 4.2). 116

4.16 Kante-Kante- (a, b), Kante-Fläche- (c, d), Fläche-Fläche- (e, f) und Gesamt- (g, h) Wechselwirkungsenergie von Febex-Bentonitkolloiden in einer NaCl-Elektrolytlösung in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einer Konzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (links) sowie in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration bei pH 8 (rechts). Als Parameter für die Berechnungen wurden die Flächenladung_{best fit} sowie die abgeschätzte Kantenladung mit α -Alumina verwendet. 119

4.17 Variation des Kantenradius der DLVO-Berechnungen. Als Parameter für die Berechnungen wurden die Anpassung an die Febex-Bentonit- ζ -Potentiale sowie die abgeschätzte Kantenladung mit α -Alumina bei pH 9 und einer NaCl-Konzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ verwendet. 120

4.18 Mit dem DLVO-Ansatz über E_{max} angepasste Konzentrationen für die Kante-Fläche-Wechselwirkung, die das Kriterium $E_{\text{max}} \leq 1 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ und $E_{\text{max}} \leq 10 \text{ J}(\text{k}_B\text{T})^{-1}$ erfüllen (Tabellen 6.7, 6.8, 6.9 und 6.10), im Vergleich zu den gemessenen Na-CCC-Werten (Abbildung 4.5 a) und den Literaturdaten von Tombácz und Szekeres [127] sowie Tombácz et al. [128]. 125

4.19 Geochemische Modellrechnungen der Mischzone mit PHREEQC als Funktion des FPW/GGW-Verhältnisses. In (a) ist die Entwicklung des pH-Wertes sowie der Konzentration von Ca, Mg und Na dargestellt. Die Daten der Ca-CCC sind aus Abbildung 4.5 übernommen. In (b) ist der Sättigungsindex (Gleichung 2.16) verschiedener Mineralphasen abgebildet. . . . 129

- 4.20 Zeitlicher Verlauf der Kolloid-Konzentration (a) und Kolloidgröße (b) gemessen mit der mobilen LIBD für verschiedene Mischungen von Febex-Porenwasser mit Grimsel-Grundwasser. Die rot gestrichelte Linie zeigt die Nachweisgrenze an. Die schraffierte Fläche zeigt die minimalen und maximalen Kolloid-Konzentrationen in Grundwasserproben aus der Migrationsscherzone in der GTS gemessen in den Jahren 2002 bis 2008 ($n = 25$) an. 130
- 4.21 Elementkonzentration in % der Ausgangskonzentration von U(VI) (a), Eu(III) (b) und Th(IV) (c) im Eluat nach Filterdurchgang durch 1 kDa bis 1000 kDa Mikrosep-Filter. 132
- 4.22 TRLFS Cm^{3+} -Fluoreszenzspektren für Grimsel-Grundwasser (a) und Febex-Porenwasser (b) unter Variation der pH-Werte. 133
- 4.23 Vergleich von TRLFS-Emissionsspektren von Cm^{3+} in Grimsel-Grundwasser (schwarz), Febex-Porenwasser (blau) und verschiedenen Mischungen (rot) mit (a) 30 %, (b) 15 % und (c) 10 % FPW/GGW-Verhältnis. 134
- 4.24 Lebensdauern der Cm^{3+} -Fluoreszenz-Emission als Funktion des FPW/GGW-Verhältnisses. 136
- 4.25 Vergleich von TRLFS-Emissionsspektren von Cm in (a) 15 % FPW/GGW-Verhältnis (pH 9) und (b) 85 % FPW/GGW-Verhältnis (pH 7.4) vor und nach der Ultrazentrifugation. 136
- 4.26 Kolloidgenerationsversuche im NaHCO_3 -System bei verschiedenen Konzentrationen. 139
- 4.27 Vergleich der gemessenen LIBD-Konzentration mit der Al-Konzentration (ICP-MS) der durchgeführten Kolloidgenerationsexperimente. Die rote, gestrichelte Linie entspricht der Anpassung an die Kalibration der LIBD-Konzentration und der Al-Konzentration (ICP-MS) von Febex-Bentonitkolloiden ($r^2 = 0,97$, Abbildung 3.11) sowie die schwarze Linie der Anpassung ($r^2 = 0,52$) an die durchgeführte Generationsversuche. 140

4.28 Konzentrationen in [meq · L⁻¹] der Kontaktlösungen vor und nach den Versuchen. Im Na-getauschten Febex-Bentonit stehen ca. 60 meq · L⁻¹ und im unbehandelten Febex-Bentonit ca. 30 meq · L⁻¹ für den Kationenaustausch zur Verfügung (siehe Text). Die der Berechnung zugrunde liegenden Konzentrationen der kolloidfreien Kontaktlösungen sind in Tabelle 6.12 im Anhang zu finden. 142

4.29 Relative Konzentration der Zu- oder Abnahme der Hauptkationen K⁺, Na⁺, Mg²⁺ und Ca²⁺ im Vergleich mit der Konzentration zu Beginn der Versuche. Angaben in der Klammer geben die Kontaktzeit mit dem kompaktierten Bentonit an. Werte > 0: Kation geht in Lösung, < 0: Kation geht auf die Oberfläche. Die gemessenen Konzentrationen der Kontaktlösungen, die der Berechnung zugrunde liegen, sind in Tabelle 6.12 im Anhang zu finden. 143

4.30 Berechnete Misch-CCC der durchgeführten Versuche nach Grolimund et al. [49] mit den in Abbildung 4.5 gegebenen Na-CCC- und Ca-CCC-Werten in Abhängigkeit von der Na-Konzentration (a) sowie der Ca-Konzentration (b). Die Na- und Ca-Konzentrationen wurden nach dem Zentrifugieren (~5 · 10⁶ g) der Kontaktlösungen gemessen. Der Wert hinter den Symbolen ist die LIBD-Kolloid-Konzentration im Plateauwert, das Symbol ohne Wert ist die berechnete Misch-CCC zu Beginn des Versuches. Die Versuche V4 und V9 haben noch keinen Plateauwert erreicht, daher sind diese Versuche in Klammern gesetzt. Die Linie in (a) und (b) gibt die Gleichgewichtskonzentration zwischen der Na- bzw. Ca-Konzentration und der Misch-CCC an (Isohaline). 146

4.31 Reaktor von V7 W mit GGW als Kontaktelektrolyt nach der Entnahme aus dem Vorratsbehälter (a, b). Gut zu erkennen sind die braunen Stellen auf den Filterplatten, durch die Bentonit gequollen ist. Die auf den Filterplatten (100 µm) vorgefundene Gelschicht wurde aufgefangen (c) und es wurden REM-Aufnahmen (d) davon erstellt. Das Ergebnis der EDX-Analyse ist in Tabelle 4.6 gegeben. 153

- 4.32 Reaktor von Versuch V6 W ($1,66 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$) mit abgeschraubtem Deckel (a). Nach der Entnahme aus dem Metallring (b) ist anhand der helleren Farbe deutlich der hydratisierte Bereich des Bentonits zu erkennen. Die Filterplatte wurde nicht entfernt, sondern befindet sich hinter einer dünnen Schicht gequollenen Bentonits. Aus diesem hellen Bereich wurde eine Probe entnommen und mit REM analysiert (c). Die Filterplatte wurde aufgeschnitten und von der Querschnittsfläche wurden ebenfalls REM-Aufnahmen gemacht (d). In der Vergrößerung von (d) sind auch größere Bentonitaggregate zu finden (e). 154
- 4.33 Durchbruchkurven von Febex-Bentonitkolloiden und NaBr für Versuch Tr1 (a), Tr2 (b) und Tr3 (c). Mit C_0 wird die Ausgangskonzentration im Tracercocktail bezeichnet, diese ist $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für NaBr und für die Bentonitkolloide $65,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Tr1), $40,0 \pm 2,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Tr2) sowie $46,1 \pm 4,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Tr3), gemessen mit der mobilen LIBD, und $44,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in Tr3, gemessen mit der akustischen LIBD. 160
- 4.34 Durchbruchkurve von Aluminium (a) und die Kolloid-Größe (b) für den Versuch Tr1 mit einer Fließgeschwindigkeit von $120 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ und einem Injektionsvolumen von 1 mL. Die Kolloid-Größe nimmt während des Durchbruchs von $\sim 100 \text{ nm}$ auf maximal 160 nm zu. Als C_0 wurde die Al-Konzentration (Tabelle 3.4) im Tracercocktail verwendet. 162
- 4.35 Durchbruchkurve von Tb(III) und Eu(III) (a), Th(IV) (b) sowie U(VI) (c) für den Versuch Tr1 mit einer Fließgeschwindigkeit von $120 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ und einem Injektionsvolumen von 1 mL. Als C_0 wird die jeweilige Konzentration im Tracercocktail verwendet (Tabelle 4.7). 163
- 4.36 Durchbruchkurve für von Tb(III) und Eu(III) (a) sowie Th(IV) (b) für den Versuch Tr2 mit einer Fließgeschwindigkeit von $99,7 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ und einem Injektionsvolumen von 2 mL. Als C_0 wird die jeweilige Konzentration im Tracercocktail verwendet (Tabelle 4.7). Durchmesser der Kolloide in (c), die Kolloid-Größe im Injektionscocktail beträgt $58 \pm 2 \text{ nm}$ 164

- 4.37 Durchbruchkurve von Tb(III) und Eu(III) (a), Th(IV) (b) sowie U(VI) (c) für den Versuch Tr3 mit einer Fließgeschwindigkeit von $42,5 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ und einem Injektionsvolumen von 2 mL. Als C_0 wird die jeweilige Konzentration im Tracercocktail verwendet (Tabelle 4.7). Durchmesser der Kolloide in (d), die Kolloid-Größe im Injektionscocktail beträgt $36 \pm 6 \text{ nm}$ 165
- 4.38 Vergleich der Kolloid-Konzentration von Versuch Tr3 gemessen mit der mobilen LIBD und nach den Konzentrationen der einzelnen Größenfraktionen der S-Kurven-Analyse. 166
- 4.39 Durchbruchkurve für Febex-Bentonitkolloide, bestimmt mit der mobilen LIBD, sowie die Th(IV)- und Al-Konzentrationen, bestimmt mit ICP-MS des CFM-Feldversuchs 08-01. Der Uranindurchbruch im CFM-Feldversuch 08-02 wurde mit Rezirkulation des Injektionstracers im gleichen Dipol wie der CFM-Feldversuch 08-01 gemessen. 168
- 4.40 Konturplot der S-Kurven-Analyse des CFM-Feldversuchs 08-01. Ein Chromatographieeffekt kann nicht beobachtet werden. Die Konturlinien geben die Konzentration in $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ an. 168
- 4.41 Tracerwiedererhalt gegen die Verweilzeit aufgetragen für die im Grimsel-Bohrkern durchgeführten Versuche Tr1, Tr2, Tr3 und den CFM-Feldversuch 08-01. Zum Vergleich sind außerdem die Wiedererhalte von *in-situ*-Experimenten aus der GTS und von Laboruntersuchungen aus Hauser et al. 2002 [87], Möri et al. 2003 [14], Missana et al. 2003 [7], Geckeis et al. 2004 [11], Schäfer et al. 2004 [12] sowie Missana et al. 2008 [88] eingezeichnet. 174
- 6.1 Schematische Skizze der Kante-Fläche-Wechselwirkung mit den entsprechenden Abständen und Winkeln. 193
- 6.2 Schematische Skizze der Kante-Kante-Wechselwirkung mit zwei Halbzylindern. 198
- 6.3 Kolloidgenerationsversuche im NaHCO_3 - und NaCl -System bei verschiedenen Konzentrationen. 210
- 6.4 Kolloidgenerationsversuche im CaCl_2 -System bei verschiedenen Konzentrationen, mit und ohne die Zugabe eines NaHCO_3 -Puffers. 211

- 6.5 Kolloidgenerationsversuche im Grimsel-Grundwasser mit und ohne Zugabe eines NaHCO_3 -Puffers. Die Verzögerung der Kolloidfreisetzung um 25 Tage in Versuch V8 gegenüber Versuch V7 kann durch den unterschiedlichen Versuchsaufbau erklärt werden. Versuch V8 wurde mit dem FZK-Versuchsaufbau durchgeführt. Hier kommt es aufgrund des Totvolumens im Versuchsaufbau zu einer Verzögerung des Anstiegs der Kolloid-Konzentration (siehe Kapitel 3.5.2). 212

Literaturverzeichnis

1. Auswahlverfahren für Endlagerstandorte, Abschlußbericht, Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte (AkEnd) (2002).
2. T. Brasser, J. Droste, I. Müller-Lyda, J. M. Neles, M. Sailer, G. Schmidt, M. Steinhoff, Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle, GRS / Öko Institut, Köln / Darmstadt, 2008.
3. Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle, Richtlinien, Bundesumweltministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (Juli 2009).
4. G. H. Eisbacher, Einführung in die Tektonik, 2nd Edition, Enke, Stuttgart, 1996.
5. SKB, Long-term safety for KBS-3 repository at Forsmark and Laxmar - a first evaluation, Technical Report TR-06-09, SKB (October 2006).
6. R. Pusch, Stability of bentonite gels in crystalline rock - Physical aspects, SKBF/KBS Technical Report 83-04, SKB (1983).
7. T. Missana, U. Alonso, M. J. Turrero, Generation and stability of bentonite colloids at the bentonite/granite interface of a deep geological radioactive waste repository, *Journal of Contaminant Hydrology* 61 (1-4) (2003) 17–31.
8. T. Kanti Sen, K. C. Khilar, Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media, *Advances in Colloid and Interface Science* 119 (2-3) (2006) 71–96.

9. P. Vilks, H. G. Miller, D. C. Doern, Natural colloids and suspended particles in the Whiteshell Research Area, Manitoba, Canada, and their potential effect on radio-colloid formation, *Applied Geochemistry* 6 (5) (1991) 565–574.
10. A. Kersting, D. Efurud, D. Finnegan, D. Rokop, D. Smith, J. Thompson, Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site, *Nature* 397 (1999) 56–59.
11. H. Geckeis, T. Schäfer, W. Hauser, T. Rabung, T. Missana, C. Degueldre, A. Möri, J. Eikenberg, T. Fierz, W. Alexander, Results of the Colloid and Radionuclide Retention experiment (CRR) at the Grimsel Test Site (GTS), Switzerland -Impact of reaction kinetics and speciation on radionuclide migration-, *Radiochimica Acta* 92 (9-11) (2004) 765–774.
12. T. Schäfer, H. Geckeis, M. Bouby, T. Fanghänel, U, Th, Eu and colloid mobility in a granite fracture under near-natural flow conditions, *Radiochimica Acta* 92 (2004) 731–737.
13. W. Miller, W. R. Alexander, N. Chapman, I. McKinley, J. Smellie, Geological Disposal of Radioactive Wastes and Natural Analogues, Vol. 2 of Waste Management Series, Pergamon Press, Amsterdam, 2000.
14. A. Möri, W. R. Alexander, H. Geckeis, W. Hauser, T. Schäfer, J. Eikenberg, T. Fierz, C. Degueldre, T. Missana, The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 217 (1-3) (2003) 33–47.
15. W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd Edition, Environmental Science and Technology, Jon Wiley & Sons, New York, 1996.
16. J. Kielland, Individual activity coefficients of ions in aqueous solution, *Journal of the American Chemical Society* 59 (1937) 1675–1678.

17. C. Appelo, D. Postma, *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd Edition, A.A. Balkema Publishers, Rotterdam, 2005.
18. W. Meyer, H. Murawski, *Geologisches Wörterbuch*, 10th Edition, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1998.
19. S. Guggenheim, R. Martin, *Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees*, *Clays and Clay Minerals* 43 (2) (1995) 255–256.
20. K. Jasmund, G. Lagaly (Eds.), *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Steinkopf, Darmstadt, 1993.
21. R. F. Giese, C. J. Van Oss, *Colloid and Surface Properties of Clays and related Minerals*, Vol. 105 of *Surfactant Science Series*, Dekker, New York, 2002.
22. A. Meunier, *Clays*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
23. G. Sposito, *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, Inc., 1984.
24. F. Scheffer, P. Schachtschabel, *Lehrbuch der Bodenkunde*, 15th Edition, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, 2002.
25. G. Sposito, *The Chemistry of Soils*, 2nd Edition, Oxford University Press, New York, 2008.
26. F. Huertas, P. Carretero, J. Delgado, J. Linares, J. Samper, *Ion Exchange Behaviour of the Febex Bentonite. 1. Na/K, Na/Mg, Na/Ca Experimental Exchange Isotherms*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 663 (2001) 590–595.
27. C. Tournassat, H. Gailhanou, C. Crouzet, G. Braibant, A. Gautier, E. C. Gauthier, *Cation Exchange Selectivity Coefficient Values on Smectite and Mixed-Layer Illite/Smectite Minerals*, *Soil Science Society of America Journal* 73 (3) (2009) 928–942.
28. J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, 2nd Edition, Academic Press Inc., U.S., San Diego, CA, 1992.

29. M. V. Fedkin, X. Y. Zhou, J. D. Kubicki, A. V. Bandura, S. N. Lvov, M. L. Machesky, D. J. Wesolowski, High Temperature Microelectrophoresis Studies of the Rutile/Aqueous Solution Interface, *Langmuir* 19 (9) (2003) 3797–3804.
30. D. Fuerstenau, Pradip, Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals, *Advances in Colloid and Interface Science* 114-115 (2005) 9–26.
31. P. Zarzycki, P. Szabelski, W. Piasecki, Modelling of [zeta]-potential of the montmorillonite/electrolyte solution interface, *Applied Surface Science* 253 (13) (2007) 5791–5796.
32. D. J. A. Williams, K. P. Williams, Electrophoresis and zeta potential of kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science* 65 (1) (1978) 79–87.
33. S. B. Johnson, P. J. Scales, T. W. Healy, The Binding of Monovalent Electrolyte Ions on alpha-Alumina. I. Electroacoustic Studies at High Electrolyte Concentrations, *Langmuir* 15 (8) (1999) 2836–2843.
34. H. Wanner, Y. Albinsson, O. Karland, E. Wieland, P. Wersin, L. Charlet, The Acid/Base Chemistry of Montmorillonite, *Radiochimica Acta* 66/67 (1994) 157–162.
35. I. Sondi, J. Biscan, V. Pravdic, Electrokinetics of Pure Clay Minerals Revisited, *Journal of Colloid and Interface Science* 178 (2) (1996) 514–522.
36. T. Hofmann, T. Baumann, T. Bundschuh, F. v.d. Kammer, A. Leis, D. Schmitt, T. Schäfer, J. Thieme, K.-U. Totsche, H. Zänker, *Aquatische Kolloide I: Eine Übersichtsarbeit zur Definition, zu Systemen und zur Relevanz*, *Grundwasser* 8 (2003) 203–212.
37. G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1997.
38. S. Yariv, H. Cross, *Geochemistry of colloid Systems*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
39. A. Weiß, Neuere Untersuchungen über die Struktur thixotroper Gele, *Rheologica Acta* 2 (4) (1962) 292–304.

40. E. Verwey, J. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, New York, 1948.
41. B. V. Derjaguin, L. Landau, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes., Acta Physicochim. URSS 14.
42. T. Mahmood, A. Amirtharajah, T. W. Sturm, K. E. Dennett, A micromechanics approach for attachment and detachment of asymmetric colloidal particles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 177 (2-3) (2001) 99–110.
43. J. Lyklema, Fundamentals of Interface and Colloid Science. Vol. 1 Fundamentals, Vol. 1, Academic Press, London, 1991.
44. A. K. Helmy, E. A. Ferreira, Flocculation of NH₄-montmorillonite by electrolytes, Journal of Electroanalytical Chemistry 57 (1) (1974) 103–112.
45. H. van Olphen, Clay Colloid Chemistry - For Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1977.
46. N. V. Churaev, B. V. Derjaguin, Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films, Journal of Colloid and Interface Science 103 (2) (1985) 542–553.
47. F. Hetzel, H. E. Doner, Some colloidal properties of Beidellite: comparison with low and high charge Montmorillonites, Clays and Clay Minerals 41 (4) (1993) 453–460.
48. L. Liu, L. Moreno, I. Neretnieks, A Novel Approach to Determine the Critical Coagulation Concentration of a Colloidal Dispersion with Plate-like Particles, Langmuir 25 (2) (2009) 688–697.
49. D. Grolimund, M. Elimelech, M. Borkovec, Aggregation and deposition kinetics of mobile colloidal particles in natural porous media, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 191 (1-2) (2001) 179–188.

50. G. Lagaly, S. Ziesmer, Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions, *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102 (2003) 105–128.
51. H. Holthoff, S. U. Egelhaaf, M. Borkovec, P. Schurtenberger, H. Sticher, Coagulation Rate Measurements of Colloidal Particles by Simultaneous Static and Dynamic Light Scattering, *Langmuir* 12 (23) (1996) 5541–5549.
52. R. Kretschmar, H. Holthoff, H. Sticher, Influence of pH and Humic Acid on Coagulation Kinetics of Kaolinite: A Dynamic Light Scattering Study, *Journal of Colloid and Interface Science* 202 (1) (1998) 95–103.
53. T. Missana, A. Adell, On the Applicability of DLVO Theory to the Prediction of Clay Colloids Stability, *Journal of Colloid and Interface Science* 230 (1) (2000) 150–156.
54. J. Lewis, Colloidal Processing of Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 83 (10) (2000) 2341–2359.
55. R. Hogg, K. C. Yang, Secondary coagulation, *Journal of Colloid and Interface Science* 56 (3) (1976) 573–576.
56. P. Bagchi, Test for particle size dependence in the theory of slow flocculation at a secondary minimum, *Colloid & Polymer Science* 254 (10) (1976) 890–894.
57. N. T. Skipper, P. A. Lock, J. O. Titiloye, J. Swenson, Z. A. Mirza, W. S. Howells, F. Fernandez-Alonso, The structure and dynamics of 2-dimensional fluids in swelling clays, *Chemical Geology* 230 (3-4) (2006) 182–196.
58. R. L. Anderson, I. Ratcliffe, H. C. Greenwell, P. A. Williams, S. Cliffe, P. V. Coveney, Clay swelling – A challenge in the oilfield, *Earth-Science Reviews* 98 (3-4) (2010) 201–216.
59. L. J. Michot, I. Bihannic, K. Porsch, S. Maddi, C. Baravian, J. Mougel, P. Levitz, Phase Diagrams of Wyoming Na-Montmorillonite Clay. Influence of Particle Anisotropy, *Langmuir* 20 (25) (2004) 10829–10837.

60. E. Paineau, K. Antonova, C. Baravian, I. Bihannic, P. Davidson, I. Dozov, M. Imp rator-Clerc, P. Levitz, A. Madsen, F. Meneau, L. J. Michot, Liquid-Crystalline Nematic Phase in Aqueous Suspensions of a Disk-Shaped Natural Beidellite Clay, *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (48) (2009) 15858–15869.
61. S. Abend, G. Lagaly, Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions, *Applied Clay Science* 16 (3-4) (2000) 201–227.
62. R. Pusch, Clay colloid formation and release from MX-80 buffer, Technical Report TR-99-31, SKB (December 1999 1999).
63. S. Kurusawa, H. Kato, S. Ueta, K. Yokoyama, H. Fujihara, Erosion properties and dispersion-flocculation behavior of Bentonite particles, *Mat. Res. Soc. Proc.* 566 (1999) 679–686.
64. U. Alonso, T. Missana, M. García-Gutiérrez, Experimental approach to study the bentonite colloid generation source term in different geochemical conditions, in: G. Buckau, B. Kienzler, L. Duro, V. Montoya (Eds.), 2nd Annual Workshop Proceedings of the Integrated Project "Fundamental Processes of Radionuclide Migration-6th EC FP IP FUNMIG, Vol. TR-07-05, SKB, Stockholm, 2007, pp. 329–335.
65. T. Missana, U. Alonso, N. Albarr n, M. García-Gutiérrez, M. Mingarro, L. Sánchez, Update on colloid laboratory studies support to in-situ bentonite colloid generation and transport experiments, Report CIEMAT/M2133/02/07, CIEMAT (2007).
66. L. Duro, Prediction of the solubility and speciation of radionuclides in Febex and Grimsel waters, *Nagra Aktennotiz An99-218*, Nagra (1999).
67. G. Bernhard, G. Geipel, T. Reich, V. Brendler, S. Amayri, H. Nitsche, Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq.})$ species, *Radiochimica Acta* 89 (8) (2001) 511–518.
68. P. M. Fox, J. A. Davis, J. M. Zachara, The effect of calcium on aqueous uranium(VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (6) (2006) 1379–1387.

69. O. Zvikelsky, N. Weisbrod, Impact of particle size on colloid transport in discrete fractures, *Water Resources Research* 42 (2006) W12S08.
70. P. Vilks, J. J. Cramer, D. B. Bachinski, D. C. Doern, H. G. Miller, Studies of colloids and suspended particles, Cigar Lake uranium deposit, Saskatchewan, Canada, *Applied Geochemistry* 8 (6) (1993) 605–616.
71. I. Blechschmidt, K. Lijima, B. Lanyon, A. Martin, A. Möri, T. Trick, T. Schäfer, Modellers dataset for the Colloid Formation and Migration Project Status: End of CFM Phase 1, Arbeitsbericht NAB 08-27, Nagra (June 2008).
72. K.-M. Yao, M. T. Habibian, C. R. O'Melia, Water and waste water filtration. Concepts and applications, *Environmental Science & Technology* 5 (11) (1971) 1105–1112.
73. C. Degueldre, R. Grauer, A. Laube, A. Oess, H. Silby, Colloid properties in granitic groundwater systems. II: Stability and transport study, *Applied Geochemistry* 11 (5) (1996) 697–701.
74. T. Schäfer, U. Noseck, Colloid/ Nanoparticle formation and mobility in the context of deep geological nuclear waste disposal (Project KOLLORADO; Final report), Tech. Rep. FZKA 7515, Forschungszentrum Karlsruhe (2009).
75. D. Grolimund, M. Elimelech, M. Borkovec, K. Barmettler, R. Kretzschmar, H. Sticher, Transport of in Situ Mobilized Colloidal Particles in Packed Soil Columns, *Environmental Science & Technology* 32 (22) (1998) 3562–3569.
76. M. W. Becker, P. W. Reimus, P. Vilks, Transport and Attenuation of Carboxylate-Modified Latex Microspheres in Fractured Rock Laboratory and Field Tracer Tests, *Ground Water* 37 (3) (1999) 387–395.
77. G. Taylor, Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 219 (1953) 186–203.

78. G. de Marsily, Quantitative hydrogeology : groundwater hydrology for engineers, Academic Press, 1986.
79. S. Richardson, On the no-slip boundary condition, *Journal of Fluid Mechanics* 59 (4) (1973) 707–719.
80. A. Delos, C. Walther, T. Schäfer, S. Büchner, Size dispersion and colloid mediated radionuclide transport in a synthetic porous media, *Journal of Colloid and Interface Science* 324 (1-2) (2008) 212–215.
81. V. I. Malkovsky, A. A. Pek, Effect of Elevated Velocity of Particles in Groundwater Flow and Its Role in Colloid-facilitated Transport of Radionuclides in Underground Medium, *Transp Porous Med* 78 (2009) 277–294.
82. R. W. Buddemeier, J. R. Hunt, Transport of colloidal contaminants in groundwater: radionuclide migration at the Nevada test site, *Applied Geochemistry* 3 (5) (1988) 535–548.
83. P. Vilks, D. B. Bachinski, Colloid and suspended particle migration experiments in a granite fracture, *Journal of Contaminant Hydrology* 21 (1-4) (1996) 269–279.
84. P. Vilks, M.-H. Baik, Laboratory migration experiments with radionuclides and natural colloids in a granite fracture, *Journal of Contaminant Hydrology* 47 (2-4) (2001) 197–210.
85. P. Vilks, L. H. Frost, D. B. Bachinski, Field-scale colloid migration experiments in a granite fracture, *Journal of Contaminant Hydrology* 26 (1-4) (1997) 203–214.
86. Nagra, CRR Experiment - Supporting laboratory experiments with radionuclides and bentonite colloids, Technical Report 03-02, Nagra (2003).
87. W. Hauser, H. Geckeis, J. I. Kim, T. Fierz, A mobile laser-induced breakdown detection system and its application for the in situ-monitoring of colloid migration, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 203 (1-3) (2002) 37–45.

88. T. Missana, U. Alonso, M. García-Gutiérrez, M. Mingarro, Role of bentonite colloids on europium and plutonium migration in a granite fracture, *Applied Geochemistry* 23 (6) (2008) 1484–1497.
89. M. Villar, P. Martín, M. Pelayo, B. Ruiz, P. Rivas, E. Alonso, A. Lloret, X. Pintado, A. Gens, J. Linares, F. Huertas, E. Caballero, C. Jiménez de Cisneros, J. Obis, A. Pérez, J. Velasco, FEBEX Bentonite: Origin, properties and fabrication of blocks, *Publicacion Tecnica 05/98, ENRESA (empresa nacional de residuos radiactivos, s.a.)* (1998).
90. L. Meier, G. Kahr, Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine, *Clays and Clay Minerals* 47 (3) (1999) 386–388.
91. A. Steidel, Selection strategy and modification of layer silicates for technical applications, *Doktorarbeit, Universität Karlsruhe* (2008).
92. H. van Olphen, J. Fripiat, *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*, Pergamon Press, 1979.
93. M. Plaschke, T. Schäfer, T. Bundschuh, T. Ngo Manh, R. Knopp, H. Geckeis, J. I. Kim, Size Characterization of Bentonite Colloids by Different Methods, *Analytical Chemistry* 73 (17) (2001) 4338–4347.
94. A. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 101, deGruyter, Berlin, 1995.
95. W. B. S. de Lint, N. E. Benes, J. Lyklema, H. J. M. Bouwmeester, A. J. van der Linde, M. Wessling, Ion Adsorption Parameters Determined from Zeta Potential and Titration Data for a gamma-Alumina Nanofiltration Membrane, *Langmuir* 19 (14) (2003) 5861–5868.
96. M. Wolf, G. Buckau, S. Geyer, Isolation and characterisation of new batches of Gohy-573 humic and fulvic acids, in: G. Buckau (Ed.), *Humic Substances in Performance Assessment of Nuclear Waste Disposal: Actinide and Iodine Migration in*

- the Far-Field - Second Technical Progress Report, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6969, 2004, pp. 111–124.
97. G. Buckau, Effects of humic substances on the migration of radionuclides: complexation and transport of actinides, EC Contract No.:FI4W-CT96-0027 EUR 19610 EN(2000), EUR 19610 EN(2000) (2000).
98. A. Fernández, Caracterización y modelización del agua intersticial de materiales arcillosos Estudio de la bentonita de Cortijo de Archidona. (in Spanish), Editorial ciemat, Universidad Autónoma de Madrid (2004).
99. M. Filella, J. Zhang, M. E. Newman, J. Buffle, Analytical applications of photon correlation spectroscopy for size distribution measurements of natural colloidal suspensions: capabilities and limitations, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 120 (1-3) (1997) 27–46.
100. R. Kretzschmar, T. Schäfer, Metal retention and transport on colloidal particles in the environment, *Elements* 1 (4) (2005) 205–210.
101. F. J. Scherbaum, R. Knopp, J. I. Kim, Counting of particles in aqueous solutions by laser-induced photoacoustic breakdown detection, *Applied Physics B: Lasers and Optics* 63 (3) (1996) 299–306.
102. T. Bundschuh, R. Knopp, J. I. Kim, Laser-induced breakdown detection (LIBD) of aquatic colloids with different laser systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 177 (1) (2001) 47–55.
103. T. Bundschuh, W. Hauser, J. I. Kim, R. Knopp, F. J. Scherbaum, Determination of colloid size by 2-D optical detection of laser induced plasma, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 180 (3) (2001) 285–293.
104. M. Laaksoharju, S. Wold, The colloid investigations conducted at the Äspö Hard Rock Laboratory during 2000-2004, Technical Report TR-05-20, SKB (December 2005).

105. C. Walther, H. Cho, T. Fanghänel, Measuring multimodal size distributions of aquatic colloids at trace concentrations, *Applied Physical Letters* 85 (26) (2004) 6329–6331.
106. P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physical Chemistry*, 8th Edition, Oxford University Press, Oxford, 2006.
107. T. Fanghänel, J. I. Kim, Spectroscopic evaluation of thermodynamics of trivalent actinides in brines, *Journal of Alloys and Compounds* 271 (1998) 728–737.
108. J. I. Kim, R. Klenze, H. Wimmer, Fluorescence Spectroscopy of Curium(III) and Application, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 28 (1991) 347–356.
109. M. A. Kim, P. J. Panak, J. I. Yun, A. Priemyshev, J. I. Kim, Interaction of actinides(III) with aluminosilicate colloids in *β*status nascendi: Part III. Colloid formation from monosilanol and polysilanol, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 254 (1-3) (2005) 137–145.
110. R. Klenze, J. I. Kim, H. Wimmer, Speciation of Aquatic Actinide Ions by Pulsed Laser Spectroscopy, *Radiochimica Acta* 52 (3) (1991) 97–103.
111. T. Kimura, G. Choppin, Luminescence Study on Determination of the Hydration Number of Cm(III), *Journal of Alloys and Compounds* 213 (1994) 313–317.
112. K. Chung, R. Klenze, K. Park, P. Paviet-Hartmann, J. I. Kim, A study of the surface sorption process of Cm(III) on silica by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (I), *Radiochimica Acta* 82 (1998) 215–219.
113. G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters* 56 (9) (1986) 930.
114. H. Hantsche, Röntgenmikroanalyse mit dem Rasterelektronenmikroskop, in: P. F. Schmidt (Ed.), *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994, pp. 371–445.

115. C. Jacobsen, S. Wirick, G. Flynn, C. Zimba, Soft X-ray spectroscopy from image sequences with sub-100 nm spatial resolution, *Journal of Microscopy* 197 (2) (2000) 173–184.
116. J.-F. Gaillard, Probing Environmental Colloids and Particles with X-rays, in: K. J. Wilkinson, J. R. Lead (Eds.), *Environmental Colloids and Particles - Behaviour, Separation and Characterisation*, Vol. 10 of IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, John Wiley & Sons, 2007, pp. 613–666.
117. A. P. Hitchcock, D. Mancini, Bibliography of atomic and molecular inner-shell excitation studies, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 67 (1) (1994) 1–132.
118. T. Schäfer, N. Hertkorn, R. Artinger, F. Claret, A. Bauer, Functional group analysis of natural organic colloids and clay association kinetics using C(1s) spectromicroscopy, *Journal de Physique IV* 104 (2003) 409–412.
119. T. Schäfer, G. Buckau, R. Artinger, J. I. Kim, S. Geyer, M. Wolf, W. F. Bleam, S. Wirick, C. Jacobsen, Origin and mobility of fulvic acids in the Gorleben aquifer system: implications from isotopic data and carbon/sulfur XANES, *Organic Geochemistry* 36 (4) (2005) 567–582.
120. D. L. Parkhurst, C. Appelo, User's Guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations, Water-Resources Investigation Report 99-4259, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey (1999).
121. J. W. Ball, D. Nordstrom, WATEQ4F - users's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, tracer and redox elements in natural waters., Open-file report, U.S. Geological Survey (1991).
122. M. G. Keizer, W. H. van Riemsdijk, ECOSAT: Technical Report of the Department of Soil Science and Plant Nutrition, Technical report, Wageningen Agricultural University (1998).

123. V. Neck, J. I. Kim, Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochimica Acta* 89 (2001) 1–6.
124. R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. Palmer, M. Rand, Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Vol. 5 of Chemical Thermodynamics, NEA-OECD, 2003.
125. C. Su, D. L. Suarez, In situ infrared speciation of adsorbed carbonate on aluminum and iron oxide, *Clays and Clay Minerals* 45 (6) (1997) 814–825.
126. P. Chheda, D. Grasso, C. J. van Oss, Impact of ozone on stability of montmorillonite suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science* 153 (1) (1992) 226–236.
127. E. Tombácz, M. Szekeres, Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes, *Applied Clay Science* 27 (1-2) (2004) 75–94.
128. E. Tombácz, I. Ábrahám, M. Gilde, F. Szántó, The pH-dependent colloidal stability of aqueous montmorillonite suspensions, *Colloids and Surfaces* 49 (1990) 71–80.
129. J.-M. Séquaris, Modeling the effects of Ca²⁺ and clay-associated organic carbon on the stability of colloids from topsoils, *Journal of Colloid and Interface Science* 343 (2) (2010) 408–414.
130. D. Bosbach, M. Bouby, C. Degueldre, A. Filby, H. Geckeis, R. Götz, W. Hauser, J. Lützenkirchen, U. Noseck, S. Mihai, M. Plaschke, T. Schäfer, H. Seher, C. Walther, Colloid impact on radionuclide migration, in: H. Geckeis, R. Klenze (Eds.), *Annual Report 2008, Researchcenter Karlsruhe - Institute for Nuclear Wastes Disposal (INE), FZKA 7510, Karlsruhe, 2009*, p. 40.
131. A. R. Mermut, A. F. Cano, Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Chemical analyses of major elements, *Clays and Clay Minerals* 49 (5) (2001) 381–386.

132. E.-L. Tullborg, E. Gustafsson, 14C in bicarbonate and dissolved organics—a useful tracer?, *Applied Geochemistry* 14 (7) (1999) 927–938.
133. B. Kienzler, P. Vejmelka, J. Römer, E. Fanghänel, M. Jansson, T. E. Eriksen, P. Wikberg, Swedish-German actinide migration experiment at ÄSPÖ hard rock laboratory, *Journal of Contaminant Hydrology* 61 (1-4) (2003) 219–233.
134. P. Vilks, D. B. Bachinski, Characterization of organics in whiteshell research area groundwater and the implications for radionuclide transport, *Applied Geochemistry* 11 (3) (1996) 387–402.
135. J. Stöhr, NEXAFS spectroscopy, Vol. 25 of Springer Series in Surface Sciences, Springer, Berlin, 1996.
136. O. Dhez, H. Ade, S. G. Urquhart, Calibrated NEXAFS spectra of some common polymers, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 128 (1) (2003) 85–96.
137. J. T. Francis, A. P. Hitchcock, Inner-shell spectroscopy of p-benzoquinone, hydroquinone, and phenol: distinguishing quinoid and benzenoid structures, *The Journal of Physical Chemistry* 96 (16) (1992) 6598–6610.
138. T. Kupcik, N. Huittinen, T. Rabung, J. Lützenkirchen, A. Filby, H. Geckeis, T. Fanghänel, Sorption of Cm(III) and Eu(III) onto gibbsite, bayreite and corundum, in: H. Geckeis, R. Klenze (Eds.), *Annual Report 2008, Researchcenter Karlsruhe - Institute for Nuclear Wastes Disposal (INE)*, Karlsruhe, 2009, pp. 16–20.
139. G. V. Franks, Y. Gan, Charging behavior at the Alumina-Water interface and implications for ceramic processing, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (11) (2007) 3373–3388.
140. M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update, *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (1) (2004) 214–224.
141. R. B. Secor, C. J. Radke, Spillover of the diffuse double layer on montmorillonite particles, *Journal of Colloid and Interface Science* 103 (1) (1985) 237–244.

142. F.-R. C. Chang, G. Sposito, The Electrical Double Layer of a Disk-Shaped Clay Mineral Particle: Effects of Electrolyte Properties and Surface Charge Density, *Journal of Colloid and Interface Science* 178 (2) (1996) 555–564.
143. T. G. van de Ven, *Colloid Hydrodynamics*, Academic Press, London, 1989.
144. A. Marmur, A kinetic theory approach to primary and secondary minimum coagulations and their combination, *Journal of Colloid and Interface Science* 72 (1) (1979) 41–48.
145. J. A. Molina-Bolívar, F. Galisteo-González, R. Hidalgo-Álvarez, Repeptization Determined by Turbidity and Photon Correlation Spectroscopy Measurements: Particle Size Effects, *Journal of Colloid and Interface Science* 195 (2) (1997) 289–298.
146. G. M. Litton, T. M. Olson, Particle size effects on colloid deposition kinetics: evidence of secondary minimum deposition, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107 (1996) 273–283.
147. J. Wan, T. K. Tokunaga, E. Saiz, J. T. Larsen, Z. Zheng, R. A. Couture, Colloid Formation at Waste Plume Fronts, *Environmental Science & Technology* 38 (22) (2004) 6066–6073.
148. W. Liu, Z. Sun, W. Forsling, Q. Du, H. Tang, A Comparative Study of Surface Acid-Base Characteristics of Natural Illites from Different Origins, *Journal of Colloid and Interface Science* 219 (1) (1999) 48–61.
149. W. Yao, F. J. Millero, Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater, *Marine Chemistry* 52 (1) (1996) 1–16.
150. M. Altmeier, V. Neck, T. Fanghänel, Solubility and colloid formation of Th(IV) in concentrated NaCl and MgCl₂ solution, *Radiochimica Acta* 92 (9-11) (2004) 537–543.
151. P. J. Panak, M. A. Kim, R. Klenze, J. I. Kim, T. Fanghänel, Complexation of Cm(III) with aqueous silicic acid, *Radiochimica Acta* 93 (3) (2005) 133–139.

152. T. Stumpf, T. Rabung, R. Klenze, H. Geckeis, J. I. Kim, Spectroscopic Study of Cm(III) Sorption onto [gamma]-Alumina, *Journal of Colloid and Interface Science* 238 (1) (2001) 219–224.
153. T. Rabung, M. C. Pierret, A. Bauer, H. Geckeis, M. H. Bradbury, B. Baeyens, Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 1: Batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (23) (2005) 5393–5402.
154. T. Missana, M. García-Gutiérrez, Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto Febex bentonite, *Physics and Chemistry of the Earth* 32 (2007) 559–567.
155. D. Grolimund, M. Borkovec, Release of colloidal particles in natural porous media by monovalent and divalent cations, *Journal of Contaminant Hydrology* 87 (3-4) (2006) 155–175.
156. K. Iijima, JAEA, Japan, Persönliche Mitteilung (2009).
157. D. Grolimund, M. Borkovec, Long-Term Release Kinetics of Colloidal Particles from Natural Porous Media, *Environmental Science & Technology* 33 (22) (1999) 4054–4060.
158. R. Kretzschmar, M. Borkovec, D. Grolimund, M. Elimelech, L. S. Donald, Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport, in: *Advances in Agronomy*, Vol. Volume 66, Academic Press, 1999, pp. 121–193.
159. M.-H. Baik, W.-J. Cho, P.-S. Hahn, Erosion of bentonite particles at the interface of a compacted bentonite and a fractured granite, *Engineering Geology* 91 (2-4) (2007) 229–239.
160. J. Liu, I. Neretnieks, Physical and chemical stability of the bentonite buffer, SKB Rapport R-06-103, SKB (December 2006 2006).
161. C. Degueldre, PSI-LES, Schweiz, Persönliche Mitteilung (2009).

162. J. Eikenberg, M. Ruethi, W. R. Alexander, B. Frieg, T. Fierz, The excavation project in the Grimsel Test Site: in situ high resolution gamma and alpha spectrometry of ^{60}Co , ^{75}Se , ^{113}Sn , ^{152}Eu , ^{235}U and $^{237}\text{Np}/^{233}\text{Pa}$, *Mat. Res. Soc. Proc.* 506 (1998) 655–662.
163. Q. H. Hu, A. Möri, Radionuclide transport in fractured granite interface zones, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33 (14-16) (2008) 1042–1049.
164. T. Missana, M. García-Gutiérrez, U. Alonso, Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment, *Applied Clay Science* 26 (1-4) (2004) 137–150.
165. J. N. Ryan, M. Elimelech, Colloid mobilization and transport in groundwater, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107 (1996) 1–56.
166. Nagra, Grimsel Test Site Investigation Phase IV (1994-1996): The Nagra-JNC in situ study of safety relevant radionuclide retardation in fractured crystalline rock I: Radionuclide Migration Experiment - Overview 1990-1996, Technical Report 00 - 09, Nagra (2001).
167. G. Choppin, Solution Chemistry of the Actinides, *Radiochimica Acta* 32 (1983) 43–53.
168. M. H. Bradbury, B. Baeyens, Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (4) (2005) 875–892.
169. R. Dähn, A. M. Scheidegger, A. Manceau, E. Curti, B. Baeyens, M. H. Bradbury, D. Chateigner, Th Uptake on Montmorillonite: A Powder and Polarized Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) Study, *Journal of Colloid and Interface Science* 249 (1) (2002) 8–21.

-
170. J. Gregory, Interaction of unequal double layers at constant charge, *Journal of Colloid and Interface Science* 51 (1) (1975) 44–51.

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Ich erkläre hiermit weiterhin, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, im Dezember 2010

Holger Seher