

Nagra

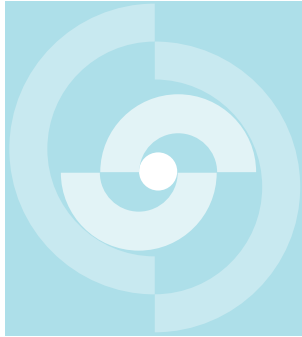
Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra

Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra

Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive



TECHNISCHER BERICHT 86-14

Wasseraufnahme und Wasserbewegung
in hochverdichtetem Bentonit

G. Kahr¹⁾
F. Kraehenbuehl²⁾
M. Müller-Vonmoos¹⁾
H. F. Stoeckli²⁾

Juli 1986

1) Institut für Grundbau und Bodenmechanik, ETH Zürich

2) Institut de Chimie, Université de Neuchâtel

Nagra
Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra
Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra
Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive

TECHNISCHER BERICHT 86-14

Wasseraufnahme und Wasserbewegung
in hochverdichtetem Bentonit

G. Kahr¹⁾
F. Kraehenbuehl²⁾
M. Müller-Vonmoos¹⁾
H. F. Stoeckli²⁾

Juli 1986

1) Institut für Grundbau und Bodenmechanik, ETH Zürich

2) Institut de Chimie, Université de Neuchâtel

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

Le présent rapport a été préparé sur demande de la Cédra. Les opinions et conclusions présentées sont celles des auteurs et ne correspondent pas nécessairement à celles de la Cédra.

This report was prepared as an account of work sponsored by Nagra. The viewpoints presented and conclusions reached are those of the author(s) and do not necessarily represent those of Nagra.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Wasseraufnahme der Bentonite MX-80 und Montigel wurde nach der klassischen Methode der Bestimmung der Immersionswärme und der Adsorptions - Desorptions-Isotherme untersucht. In Ergänzung dazu wurde die Schichtaufweitung des Montmorillonits in Abhängigkeit vom Wassergehalt gemessen. Die Auswertung der Adsorptionsisotherme nach Dubinin-Radushkevich und die röntgenographisch bestimmten Schichtabstände haben die stufenweise Aufnahme des Wassers bestätigt. Bis 10 % Wassergehalt berechnet auf reinen, trockenen Montmorillonit wird das Wasser als Monoschicht und bis 20 % als bimolekulare Schicht um die Zwischenschichtkationen aufgenommen. Mit der näherungsweise Berechnung der partiellen spezifischen Enthalpie aus den Immersionswärmern und der freien Enthalpie aus den Adsorptionsisothermen konnte die partielle spezifische Entropie ermittelt werden. Daraus ist auch ersichtlich, dass das Zwischenschichtwasser einen hohen Ordnungsgrad aufweist. In diesem Zustand ist die Beweglichkeit der Wassermoleküle bedeutend kleiner als im freien Wasser. Aus der Adsorptionsisotherme und der beobachteten Schichtaufweitung kann angenommen werden, dass erst ab ca. 25 % Wassergehalt berechnet auf reinen Montmorillonit Wasser im Porenraum auftreten kann. Als Porenraum werden die Räume ausserhalb des Schichtzwischenraumes und der Oberflächen der Montmorillonitteilchen angesehen. Bei Verhinderung einer freien Quellung und Trockendichten der hochverdichteten Bentonite von grösser als $1,8 \text{ Mg/m}^3$ bewirkt die Aufnahme von Wasser eine drastische Verkleinerung des ursprünglichen Porenraumes, sodass praktisch das gesamte Wasser sich im Schichtzwischenraum befindet.

Die Berechnung des Quelldrucks aus den Adsorptionsisothermen ergibt eine gute Annäherung zu den gemessenen Quelldrücken. Aus der Darstellung der Adsorptionsisotherme nach Dubinin-Radushkevich lässt sich eine Montmorillonit-Oberfläche der beiden Bentonite von ca. $750 \text{ m}^2/\text{g}$ ableiten. Die Wasseraufnahme in die verdichteten, ungesättigten Bentonite (über ca. $1,7 \text{ Mg/m}^3$ Trockendichte) lässt sich als Diffusion mit einem Diffusionskoeffizienten in der Grössenordnung von $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ beschreiben.

RÉSUMÉ

L'adsorption d'eau des bentonites MX-80 et Montigel a été étudiée par la méthode classique de détermination de la chaleur d'immersion et de l'isotherme d'adsorption-désorption. Parallèlement, on a mesuré l'élargissement de couche de la montmorillonite en fonction de la teneur en eau. L'évaluation de l'isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich et les distances de stratification déterminées radiologiquement ont confirmé d'adsorption graduelle de l'eau. L'eau est adsorbée autour des cations interstitiels et forme une monocouche jusqu'à 10 % de teneur en eau (par rapport au contenu en montmorillonite pure sèche); entre 10 % et 20 % de teneur en eau, une couche bimoléculaire se forme. Le calcul approximatif de l'enthalpie partielle spécifique à partir des chaleurs d'immersion et de l'enthalpie libre à partir des isothermes d'adsorption a permis de déterminer l'entropie partielle spécifique de l'eau interstitielle. Il en ressort que l'eau interstitielle présente un degré d'ordre élevé. Dans cet état, la mobilité des molécules d'eau est considérablement plus petite que dans l'eau libre. A partir de l'isotherme d'adsorption et de l'élargissement de couche observé on peut supposer que l'eau dans l'espace des pores n'apparaît qu'à partir d'environ 25 % de teneur en eau (par rapport à la montmorillonite pure). Comme espace des pores sont considérés les espaces en dehors de l'espace interstitiel et des surfaces des particules de montmorillonite. Si on empêche un gonflement libre et pour des densités sèches des bentonites hautement compactées de plus de 1.8 Mg/m^3 l'adsorption d'eau provoque une réduction radicale de la porosité initiale, de sorte que pratiquement toute l'eau se trouve dans l'espace interstitiel.

Le calcul de la pression de gonflement par les isothermes d'adsorption est en bon accord avec les pressions de gonflement mesurées. On peut déduire de l'analyse de l'isotherme d'adsorption selon Dubinin-Radushkevich une surface de montmorillonite des deux bentonites d'environ $750 \text{ m}^2/\text{g}$. L'adsorption d'eau dans les bentonites compactées non saturées de densité sèche supérieure à 1.7 Mg/m^3 peut être décrite comme diffusion avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

ABSTRACT

Water uptake by the bentonites MX-80 and Montigel was investigated according to the classical method of determination of the heat of immersion and the adsorption-desorption isotherms. In addition, the layer expansion of the montmorillonite was measured as a function of the water content. The evaluation of the adsorption isotherms according to Dubinin-Radushkevich and the stratification distances determined by X-ray confirmed gradual water uptake. Up to 10 % water content (calculated for pure, dry montmorillonite), the water is adsorbed as a monolayer and, up to 20 %, as a bimolecular layer around the interlayer cations. The partial specific entropy could be determined from the approximative calculation of the partial specific enthalpy from the heats of immersion and of the free enthalpy from the adsorption isotherms. From this it is evident that the interlayer water shows a high degree of order. In this condition, the mobility of the water molecules is considerably lower than in free water. From the adsorption isotherm and the layer expansion observed, it can be assumed that water can appear in the pore space only from approximately 25 % water content (calculated for pure montmorillonite). The spaces outwith the interlayer space and the surfaces of the montmorillonite particles are considered as pore space. If free swelling is prevented and with dry densities greater than 1.8 Mg/m^3 for the highly compacted bentonites, water uptake causes a drastic reduction of the original pore space so that practically all the water is in the interlayer space.

Calculation of the swelling pressure from the adsorption isotherms gives a good approximation of the measured swelling pressures. A montmorillonite surface of ca. $750 \text{ m}^2/\text{g}$ for both bentonites can be derived from a Dubinin-Radushkevich analysis of the adsorption isotherm. Water uptake into the compacted unsaturated bentonites (over ca. 1.7 Mg/m^3 dry density) can be described as diffusion with a diffusion coefficient of the order of magnitude of $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

VERZEICHNIS DER FIGUREN UND TABELLEN

- Tabelle 1 : Gemessene Immersionswärmen bei 34°C
- Tabelle 2 : Näherungsparameter der Immersionswärmen
- Tabelle 3 : Berechnete Immersionswärme, partielle spezifische Enthalpie, freie Enthalpie und partielle spezifische Entropie von MX-80 und Montigel
- Tabelle 4 : Parameter der Dubinin-Radushkevich-Gleichung von MX - 80
- Tabelle 5 : Parameter der Dubinin-Radushkevich-Gleichung von Montigel
- Tabelle 6 : Röntgenographisch gemessene Schichtabstände
-
- Figur 1 : Immersionswärme bei 34°C in Funktion des Wassergehaltes der Bentonite MX-80 und Montigel
- Figur 2 : Vergleich der Immersionswärmen der kleiner 2µm-Funktion von Bentoniten aus der Literatur und von MX-80 und Montigel
- Figur 3 : Adsorptions- und Desorptionsisotherme von Wasserdampf bei 20°C an MX-80
- Figur 4 : Adsorptions- und Desorptionsisotherme von Wasserdampf bei 20°C an Montigel
- Figur 5 : Berechnete Quelldrücke aus der Adsorptionsisotherme von MX-80 und Vergleich mit gemessenen Quelldrücken
- Figur 6 : Berechnete Quelldrücke aus der Adsorptionsisotherme von Montigel und Vergleich mit gemessenen Quelldrücken
- Figur 7 : Auswertung der Adsorptions- und Desorptionsisotherme nach BET von MX-80
- Figur 8 : Auswertung der Adsorptions- und Desorptionsisotherme nach BET von Montigel

- Figur 9: Auswertung der Adsorptionsisotherme von MX-80 nach Dubinin-Radushkevich
- Figur 10: Auswertung der Adsorptionsisotherme von Montigel nach Dubinin-Radushkevich
- Figur 11: Schichtabstand in Abhängigkeit des Wassergehaltes von MX-80 und Montigel
- Figur 12: Partielle spezifische Enthalpie, freie Enthalpie und partielle spezifische Entropie in Abhängigkeit vom Wassergehalt von Montigel
- Figur 13: Partielle spezifische Enthalpie, freie Enthalpie und partielle spezifische Entropie in Abhängigkeit vom Wassergehalt von MX-80
- Figur 14: Wasseraufnahme aus der Dampfphase bei freier Quellung in Abhängigkeit der Zeit von MX-80 und Montigel
- Figur 15: Wasseraufnahme bei behinderter Quellung in Abhängigkeit der Zeit von MX-80

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung	I
Résumé	II
Summary	III
Verzeichnis der Figuren und Tabellen	IV
Inhaltsverzeichnis	VI
1. Einleitung	1
2. Grundsätzliche Betrachtungen	2
2.1 Thermodynamische Beziehungen	2
2.2 Modell der Wasseraufnahme	4
3. Methoden und Ergebnisse	
3.1 Material	5
3.2 Immersionswärme von Bentonit in Wasser bei 34°C	5
3.3 Wasseradsorptions- und Desorptions- Isothermen von Bentonit bei 20°C	7
3.4 Röntgenographische Messung der Schicht- aufweitung bei verschiedenen Wasser- gehalten	15
3.5 Partielle spezifische Entropie von Wasser im Bentonit	17
3.6 Wasseraufnahme in Abhängigkeit der Zeit	18
4. Diskussion	19
5. Literaturverzeichnis	21
Beilagen	24
Glossar der verwendeten Symbole	39

1. EINLEITUNG

Nach dem NAGRA-Konzept zur Endlagerung hochradioaktiver Abfälle soll hochverdichteter Bentonit als Verfüllmaterial verwendet werden. In Kontakt mit Wasser quillt Bentonit und wird nahezu undurchlässig. Dadurch wird die Korrosion der Behälter mit dem verglasten, radioaktiven Material verzögert, und die Spaltprodukte und Aktiniden können nur langsam in das umgebende Grundwasser gelangen. Zur Beurteilung der Eignung von Bentonit als technische Barriere bei der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle ist eine möglichst genaue Kenntnis der Vorgänge bei der Wasseraufnahme und Wasserbewegung in hochverdichtetem Bentonit von grosser Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die Wasseraufnahme der Bentonite MX-80 und Montigel nach den klassischen Methoden der Bestimmung der Immersionsenthalpie und der Adsorptions- und Desorptionsisothermen im physikalisch-chemischen Institut der Universität Neuchâtel untersucht. In Ergänzung dazu wurde im tonmineralogischen Labor des IGB die Schichtaufweitung bei verschiedenen Wassergehalten gemessen. Da alle diese Messungen im Gleichgewichtszustand ausgeführt wurden, bestimmte man noch die Wasseraufnahme der Bentonite in Abhängigkeit der Zeit. Aus diesen Messungen wurden Vorstellungen über die Wasseraufnahme und Wasserbewegung in hochverdichtetem Bentonit entwickelt. Dabei interessierte vor allem auch die Frage nach dem Auftreten von Porenwasser, im Gegensatz zu dem relativ stark gebundenen Zwischenschichtwasser.

2. GRUNDSAETZLICHE BETRACHTUNGEN

2.1 Thermodynamische Beziehungen

Der Transport von Wasser in nichtgesättigten Tonen und anderen Böden wird durch die vorhandenen Potentiale und die Transportkoeffizienten (Diffusionskoeffizienten, Permeabilitäten usw.) bestimmt. Die Potentiale selbst sind thermodynamische Grössen, die sich aus Gleichgewichtsmessungen ableiten lassen. Diese Grössen werden üblicherweise als partielle spezifische Potentiale definiert, z.B. für die Enthalpie H und freie Enthalpie G als

$$\bar{g}_w = \left. \frac{\partial G}{\partial m_w} \right|_{P, T}$$

$$\bar{h}_w = \left. \frac{\partial H}{\partial m_w} \right|_{P, T}$$

wo G , H die totale freie Enthalpie, bzw. die totale Enthalpie des Systems Boden/Wasser, bedeutet, m_w die Wassermasse im System ist und die partiellen Ableitungen bei konstantem Druck P und Temperatur T berechnet werden. Low und Anderson (1958) haben gezeigt, dass die freie Enthalpie des Wassers im Bentonit mit dem Quelldruck zusammenhängt:

$$\bar{g}_w - g_w^0 = -\bar{v}_w P_s \quad (1)$$

wobei g_w^0 die spezifische freie Enthalpie von reinem Wasser, $\bar{v}_w = \partial V / \partial m_w$ P , T das partielle spezifische Volumen des Wassers und P_s der Quelldruck bedeuten.

Das partielle spezifische Volumen vom Wasser \bar{v}_w kann vom Wert v_w^0 vom reinen Wasser, $v_w^0 = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, erheblich abweichen, besonders bei kleinen w Wassergehalten (Oliphant und Low, 1982; Low 1981). Die freie Enthalpie ist auch mit dem Partialdruck p_w vom Wasserdampf im Gleichgewicht mit Bentonit mit Wassergehalt w verbunden (Oliphant und Low, 1982):

$$\bar{g}_w - g_w^0 = (RT/M_w) \ln(p_w / p_0) \quad (2)$$

In dieser Gleichung bedeuten R die Gaskonstante $R = 8,31 \text{ J/mol K}$, M_w das Molekulargewicht von Wasser $M_w = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ kg/mol}$ und p_0 der Gleichgewichtspartialdruck von reinem Wasser bei der Temperatur T .

Gleichungen (1) und (2) zeigen, dass aus der Messung der Wasserdampfadsorptions- und -desorptions-Isothermen von Proben mit verschiedenen Wassergehalten sowohl die partielle spezifische freie Enthalpie des Wassers im Bentonit als auch der Quelldruck indirekt bestimmt werden können.

Auch von Interesse ist die Enthalpie \bar{h}_w . Es gilt:

$$(\bar{h}_w - h_w^0) = (\bar{g}_w - g_w^0) + T (\bar{s}_w - s_w^0) , \quad (3)$$

wo \bar{s}_w , bzw. s_w^0 die partielle spezifische Entropie des Wassers im Bentonit, bzw. die spezifische Entropie des Wassers bei derselben Temperatur T bedeuten:

$$\bar{s}_w = \left. \frac{\partial S}{\partial m_w} \right|_{P, T} \quad (4)$$

Durch die Bestimmung von $(\bar{h}_w - h_w^0)$ und $(\bar{g}_w - g_w^0)$ lässt sich somit die Entropieänderung beim Einbau des Wassers in den Bentonit bestimmen. In Bentonit mit kleinen Wassergehalten ist zu erwarten, dass die Wassermoleküle, die stark an die Tonoberflächen gebunden sind, einen höheren Ordnungsgrad aufweisen als im freien Wasser, d.h. $(\bar{s}_w - s_w^0) < 0$. Da auch, entsprechend Gleichung (1) und (2) $(\bar{g}_w - g_w^0) < 0$, folgt, dass die Enthalpie-Änderung des Wassers beim Einbau in den Bentonit ebenfalls negativ ist, dass also eine Wärmemenge ΔQ beim Einbau von Wasser an die Umgebung abgegeben wird. Erfolgt die Aufnahme einer kleinen Wassermenge dm_w bei konstantem Druck, so beträgt die entwickelte Wärme δQ :

$$\delta Q = - \left(\frac{\partial H}{\partial m_w} - h_w^0 \right) dm_w \quad (5)$$

Wird ein Körper mit dem Anfangswassergehalt $w = m_w / m_s$ in eine grosse Wassermenge eingetaucht, so beträgt die gesamte entwickelte Wärme

$$\Delta Q = - \int_w^\infty \left(\frac{\partial H}{\partial m_w} - h_w^0 \right) m_s dw$$

und somit

$$\Delta Q / m_s = - \int_w^\infty (\bar{h}_w - h_w^0) dw \quad (6)$$

Aus der Messung der Immersionswärme bei verschiedenen Anfangswassergehalten kann also die partielle spezifische Enthalpie vom Wasser im Ton abgeleitet werden.

2.2 Modell der Wasseraufnahme bei Montmorilloniten

Die hier beschriebene Modellvorstellung der Wasseraufnahme von Smektiten basiert auf der Arbeit von Schön (1970) und einer persönlichen Mitteilung von Prof. A. Weiss.

Die erste Stufe der Wasseraufnahme erfolgt unter 1 % Wassergehalt. Der Schichtabstand der trockenen Smektite wird durch Adsorption von Wassermolekülen in einigen hexagonalen Oeffnungen der Tetraederschichten über Ladungsschwerpunkten von 9,6 auf etwa 10,2 Å aufgeweitet. In der nächsten Stufe über 1 % bis ca. 2,5 % Wassergehalt ordnen sich die Wassermoleküle über den in hexagonalen Oeffnungen versenkten Gegenionen (zwischen 2 (Na⁺) und 4 (Ca²⁺) Wassermoleküle pro Ion) an. Dabei wird der Schichtabstand auf 11,6 - 11,8 Å aufgeweitet. Mit der Erhöhung des Wassergehaltes bis 10 % werden die Wassermoleküle als monomolekulare Schicht planar um die Gegenionen angeordnet, die aus den hexagonalen Oeffnungen herausgehoben werden und sich auf der Mittelebene zwischen den Schichten anordnen (6 Moleküle pro Na⁺-Ion, 12 Moleküle pro Ca²⁺-Ion). Dabei wird der Schichtabstand auf etwa 12,4 Å erhöht. Mit der Zunahme des Wassergehaltes auf ca. 20 % werden die Wassermoleküle als bimolekulare Schicht um die Gegenionen angeordnet (12 Wassermoleküle beim MX-80, ca. 24 Moleküle beim Montigel). Der Schichtabstand nimmt auf 15,0 bis 15,2 Å zu. Durch eine weitere Wasseraufnahme wird der Raum zwischen den hydratisierten Gegenionen und möglicherweise auch die feinsten Microporen um die Teilchen gefüllt. Bei den höher geladenen Ionen können nur noch bis zu 4 Wasserschichten im Zwischenschichttraum aufgebaut werden. Der Schichtabstand bleibt dann auf 19-20 Å begrenzt. Oberhalb ca. 20 % Wassergehalt befindet sich das Wasser sowohl zwischen den Schichten der Smektite als auch ausserhalb um die Tonpartikeln.

3. METHODEN UND ERGEBNISSE

3.1 Material

MX-80

Na-Bentonit, Wyoming (USA), Granulat
Bentonit-International GmbH, D-41 Duisburg-Meiderich

Montigel

Ca-Bentonit, Bayern (BRD), Pulver
Süd-Chemie AG, D-8052 Moosburg

Die mineralogischen Angaben sind im Technischen Bericht 83-12 der NAGRA enthalten (Müller-Vonmoos und Kahr, 1983).

3.2 Immersionwärme von Bentonit in Wasser bei 34°C

Die Immersionswärmen beider untersuchten Bentonite wurden als Funktion des Anfangswassergehaltes mit einem Calvet-Kalorimeter gemessen (Gregg und Sing, 1967; Stoeckli und Kraehenbuehl, 1981). Dabei wurden Bentonitproben mit einem bestimmten Wassergehalt in eine Ampulle eingeschmolzen, in einem vorgegebenem Volumen Wasser eingetaucht und equilibriert. Anschliessend wurden die Ampullen aufgebrochen und die durch den Kontakt des Bentonits mit dem Wasser entwickelte Wärme ΔQ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Figur 1 dargestellt, wobei sowohl die Immersionswärmen als auch der Anfangswassergehalt auf die trockene Bentonitmasse bezogen sind. Werden die Ergebnisse auf die Montmorillonitmasse bezogen (Montmorillonitgehalt von MX-80: 75 %, von Montigel: 66 %; Müller-Vonmoos und Kahr, 1983), so lässt sich feststellen, dass sie mit denjenigen früherer Arbeiten (Anderson und Sposito, 1964; Keren und Shainberg, 1975) übereinstimmen (Figur 2).

Um aus den Immersionswärmen die partiellen differentiellen Enthalpien des Wassers in den untersuchten Bentoniten zu ermitteln, d.h. die Ableitungen $d(\Delta Q)/dw$ zu berechnen, wurden die Ergebnisse durch Gleichungen der Form

$$\Delta Q = A \exp(-Bw - Cw^2) \quad (7)$$

approximiert und anschliessend die Werte von $(\bar{h}_w - h_w^0)$ aus

$$(\bar{h}_w - h_w^0) = d(\Delta Q)/dw = -(B+2Cw) \Delta Q \quad (8)$$

berechnet. Dabei muss betont werden, dass diese Gleichungen rein empirischer Natur sind und nur deshalb gewählt wurden, weil sie den experimentellen Verlauf der Immer-

Tabelle 1: Gemessene Immersionsenthalpie bei 34°C

Bentonit	Wassergehalt %	Immersionenthalpie	
		J/g _{Bent.}	J/g _{Mont.}
MX-80	0,0	46,8	62,4
	3,0	37,9	50,53
	3,0	35,6	47,76
	3,42	32,5	43,33
	6,43	22,6	30,13
	6,57	23,7	31,6
	7,80	21,1	28,13
	12,36	10,7	14,26
	19,03	3,2	4,26
Montigel	0,0	93,5	141,6
	0,0	95,3	144,39
	1,6	76,5	115,9
	2,2	68,0	103,0
	2,63	62,8	95,15
	3,0	65,9	99,84
	4,21	54,2	82,12
	4,42	51,4	77,87
	6,53	42,3	64,09
	6,66	44,0	66,66
	10,66	23,0	34,84
	11,34	21,5	32,57
	14,43	15,0	22,72
	18,64	5,7	8,63
19,8	4,0	6,06	

sionswärme recht gut wiedergeben.

Die in dieser Weise ermittelten Näherungsparameter A, B und C für beide Bentonite sind in Tabelle 2 und die daraus ermittelten, partiellen Enthalpien in Tabelle 3 angegeben. Ein ähnliches Vorgehen wurde auch von Oliphant und Low (1982) gewählt, welche $(\bar{h} - h_W^0)$ aus den Messungen von Mooney, Keenan und Wood (1952^W) abgeleitet haben. Zwischen ihren Ergebnissen und denjenigen der vorliegenden Arbeit ist eine gute Übereinstimmung festzustellen.

Tabelle 2: Näherungsparameter der Immersionswärmern

$$\Delta Q = A \exp - (B w + C w^2)$$

	A	B	C
MX-80	47,18	8,53	29,28
Montigel	90,14	8,66	33,54

3.3 Wasserdampfadsorptions- und Desorptionsisothermen von Bentonit bei 20°C

Die Wasserdampfisothermen der Bentonite MX-80 und Montigel wurden gravimetrisch in einer Apparatur nach McBain (Gregg und Sing, 1982) bei 20°C bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Figuren 3 und 4 dargestellt. Dabei beziehen sich die Wassergehalte auf die trockene Bentonitmasse. Gemäss Gleichungen (1) und (2) sollten die Wasseradsorptionsisothermen mit dem Quelldruck P_S folgendermassen zusammenhängen:

$$P_S = - \frac{RT}{M_W \bar{v}_W} \ln(p/p_0) \quad (9)$$

Diese Beziehung wurde von Sposito (1972) für Montmorillonite bei Wassergehalten bezogen auf den Anteil des Montmorillonit-Trockengewichts $w_M > 100\%$ angewendet. Er konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den aus den Adsorptionsisothermen abgeleiteten Quelldrücken feststellen. Werden die von Bucher und Spiegel (1984) experimentell ermittelten Quelldrücke von MX-80 und Montigel

mit den nach Gleichung (9) aus den Adsorptions- und Desorptionsisothermen (Figur 3 und 4) berechneten Quelldrücken (Figur 5 und 6) verglichen, ist eine gute Annäherung im Wassergehaltsbereich w von 10 - 25 % (bezogen auf das Trockengewicht des Bentonits) festzustellen.

Aus den Adsorptions- und Desorptionsisothermen lassen sich spezifische Oberflächen ableiten. In Bentoniten ist zu erwarten, dass die Wasseradsorptionsisothermen von der gesamten (inneren und äusseren) Oberfläche abhängen, was im Rahmen mehrerer Arbeiten (van Olphen, 1970; Roderick und Demirel, 1966; Senich und Demirel, 1967) auch bestätigt wurde.

Häufig wird zur Bestimmung der Oberfläche die BET-Gleichung angewendet (Roderick und Demirel, 1966; Keren and Shainberg, 1975). Bei dieser Methode wird der Parameter

$$p/p_0 / w(1-p/p_0)$$

als Funktion des relativen Drucks p/p_0 aufgetragen. In vielen Fällen bei den sogenannten "Typ II-Isothermen" wird eine lineare Beziehung bis $p/p_0 \approx 0,4$ festgestellt. In diesem Fall sollte die Steigung m und der Achsenabschnitt h der Kurve im linearen Bereich mit der Oberfläche S_m der ersten Monoschicht und der charakteristischen Energie E_1 dieser Schicht zusammenhängen gemäss

$$S_m = S_0 \cdot \frac{1}{m+h} \quad (10)$$

$$E_1 - E_L = - RT \ln \frac{h}{m+h} \quad (11)$$

wobei E_L die Verdampfungswärme des Wassers und S_0 die Oberfläche der Monoschicht, welche üblicherweise als $S_0 = 3500 \text{ m}^2/\text{g H}_2\text{O}$ (Farrar, 1983), d.h. etwas höher als für freies Wasser, angenommen wird. Die BET-Auswertung ergibt nur für den Bentonit Montigel einen vernünftigen Wert (Figur 7 und 8). Die abgeleitete spezifische Oberfläche beträgt ca. $262 \text{ m}^2/\text{g}$ Bentonit. Es ist bekannt, dass bei Anwendung der BET-Methode an Smektiten die Ergebnisse mit der Hälfte der kristallographisch bestimmten Oberfläche verglichen werden sollen, da die erste energetische Stufe einer Schicht Wasser zwischen zwei Silikatschichten entspricht. Nach Müller-Vonmoos und Kahr (1983) beträgt die kristallographisch bestimmte Oberfläche $493 \text{ m}^2/\text{g}$ Bentonit. Eine Übereinstimmung kann auch für die charakteristische Energie $E_1 - E_L$ von ca. $400 \text{ kJ/kg H}_2\text{O}$ festgestellt werden, was in derselben Größenordnung liegt wie die partielle spezifische Enthalpie im Bereich 0 bis 10 % Wassergehalt.

Eine weitere Möglichkeit zur Interpretation ist die Methode von Dubinin und Radushkevich (Dubinin und Stoekli, 1980). Diese Methode hat sich in den letzten Jahren insbesondere bei Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens von Aktivkohle und ähnlichen Adsorbenten bewährt (Stoekli und Kraehenbuehl, 1981). Dieser Methode liegt die Dubinin-Astakhov-Gleichung

$$v/v_0 = \exp \left\{ -(A/\beta E_0)^2 \right\} \quad (12)$$

zu Grunde, wobei v das gefüllte Volumen der Poren beim relativen Druck p/p_0 und der Temperatur T , v_0 das gesamte Porenvolumen darstellt; die Grösse

$$A = RT \ln (p_0/p) \quad (13)$$

und β ist der sogenannte Affinitätskoeffizient, der es erlaubt, die Adsorption von verschiedenen Stoffen mit derselben Gleichung zu beschreiben. Im Falle der Adsorption in mikroporösen Kohlen kann β mit dem Parachoren berechnet werden,

$$\beta = P/P_{\text{ref}} \quad (14)$$

wo P_{ref} dem Parachoren einer Referenz (Benzol) entspricht und deshalb $\beta(\text{H}_2\text{O}) = 0,25$. Es soll bemerkt werden, dass im Falle der Adsorption in Tonen die Gleichung (14) möglicherweise nicht mehr gültig ist, da die Wechselwirkungen an der Oberfläche unterschiedlich sind. Dagegen bleibt Gleichung (12) gültig.

Tabelle 3: Berechnete Immersionswärmen, partielle spezifische Enthalpien, freie Enthalpien und partielle spezifische Entropie von MX-80 bei 20°C.

Wassergehalt w(%)	Immersionswärme nach Gleichung(7) ΔQ (kJ/kg)	part.spez.Enthalpie nach Gleichung(8) $-(\bar{h}_w - h_w^O)$ (kJ/kg)	freie Enthalpie n.Gleichung(2) $-(\bar{g}_w - g_w^O)$ (kJ/kg)	part.spez.Entropie nach Gleichung(3) $-(\bar{s}_w - s_w^O)$ (kJ/K kg)
1	42,9	393,5	291,1	0,348
2	39,2	380,8	202,2	0,610
4	32,0	347,9	146,2	0,693
5	28,7	328,2	120,0	0,711
6	25,5	306,8	99,7	0,707
8	19,7	260,7	76,2	0,630
10	15,1	249,1	65,5	0,560
13	9,7	151,7	45,8	0,362
15	6,8	118,6	34,3	0,287
20	2,5	51,4	9,8	0,142
25	0,9	20,6	4,3	0,056

Die Werte unter ca. 2 % Wassergehalt sind durch Vernachlässigung einiger Effekte eher spekulativ.

Tabelle 3a: Berechnete Immersionswärmen, partielle spezifische Enthalpien, freie Enthalpien und partielle spezifische Entropie von Montigel bei 20°C.

Wassergehalt	Immersionwärme nach Gleichung(7)	part.spez.Enthalpie nach Gleichung(8)	freie Enthalpie n.Gleichung(2)	part.spez.Entropie nach Gleichung(3)
w(%)	ΔQ (kJ/kg)	$-(\bar{h}_w - h_w^O)$ (kJ/kg)	$-(\bar{g}_w - g_w^O)$ (kJ/kg)	$-(\bar{s}_w - s_w^O)$ (kJ/K kg)
1	82,2	768,7	757,3	0,071
2	74,8	748,1	569,6	0,609
3	67,4	719,6	472,8	0,842
4	60,4	685,3	403,8	0,916
5	53,8	645,8	336,6	1,057
6	47,5	602,5	282,6	1,092
7	41,7	557,1	242,4	1,074
8	36,4	510,2	210,4	1,023
10	27,1	416,6	157,0	0,886
12	19,7	328,6	114,7	0,730
14	13,9	251,0	81,8	0,577
15	11,5	215,8	69,6	0,499
16	9,7	185,5	56,5	0,440
18	6,4	132,8	39,7	0,318
20	4,2	92,2	27,4	0,221
25	1,3	32,5	11,6	0,071
28	0,5	16,0	7,9	0,027

Die Werte unter ca. 2 % Wassergehalt sind durch Vernachlässigung einiger Effekte eher spekulativ.

Im Falle einer mehrstufigen Adsorption sollten somit in einem Diagramm $\log(v/v_0)$ gegen $\log^2(p_0/p)$ die verschiedenen Stufen mit den dazugehörigen charakteristischen Adsorptionsenergien ermittelt werden können. Dabei gilt in erster Näherung

$$v/v_0 = \frac{w \bar{v}_w}{v_p} \quad (15)$$

Dabei ist w der Bentonit-Wassergehalt, \bar{v}_w das spezifische Volumen von Wasser und v_p das spezifische Porenvolumen des Bentonits.

Wie aus den Figuren 9 und 10 ersichtlich ist, sind sowohl beim Montigel als auch beim MX-80 mehrere Stufen bei der Wasseradsorption identifizierbar. Bei jeder dieser Stufen hängt $\log w$ linear von $\log^2(p_0/p)$ ab, d.h. für Werte von (p/p_0) innerhalb dieses Bereiches werden die Wassermoleküle mit einer definierten charakteristischen Energie adsorbiert. Von Interesse ist auch die Extrapolation der linearen Bereiche auf den Wert $\log^2(p_0/p) = 0$, aus dem der Wert des für die jeweilige Stufe zur Verfügung stehenden, Zwischenschichtvolumen abgeleitet werden kann.

Wird davon ausgegangen, dass die Stufen der innerkristallinen Quellung der Bentonite zugeordnet werden können, dann ist bei einem Schichtabstand d das gesamte Zwischenschichtvolumen v_0

$$v_0 = 1/2 (d-d_0) S_{sp} \quad (16)$$

wobei d_0 der kleinstmögliche Schichtabstand (bei trockenem Bentonit) $d_0 = 9,6 \text{ \AA}$ und S_{sp} die kristallographisch bestimmte Oberfläche bedeuten. S_{sp} ist der auf $\log^2(p_0/p) = 0$ extrapolierte Wert des Wassergehaltes w_0 , dann gilt

$$w_0 = \frac{(d-d_0) S_{sp}}{2 v_w} \quad (17)$$

Die stufenweise Zunahme von w_0 mit zunehmendem Wassergehalt deutet auf eine stufenweise Aufweitung der Silikatschichten im Montmorillonit (Tabelle 5) hin. Eine solche stufenweise Aufweitung ist tatsächlich in verschiedenen Untersuchungen festgestellt worden (Mooney, Keenan and Wood, 1952; Glaeser et al., 1968; Keren and Shainberg, 1975). Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurden deshalb auch röntgenographische Messungen des Schichtabstandes durchgeführt.

Tabelle 4: Parameter der Dubinin-Radushkevich-Gleichung von MX-80

MX-80

Bereich	linearer Abschnitt im Wassergehaltsbereich w		Achsenabschnitt w_0		Schichtabstand $d - d_0$ (Gleichung 17) (nm)	charakt. Energie E_{H_2O} (kJ/kg H_2O)
	w (%)	w_M (%)	Bent. w(%)	Mont. w_M (%)		
	- 0,48 (1/3 H_2O)	- 0,64	0,69 (1/2 H_2O)	0,9	0,024	3446
a	0,48- 0,98 (2/3 H_2O)	0,64- 1,30	1,30 (1 H_2O)	1,8	0,048	2140
b	0,98- 6,98 (5 H_2O)	1,30- 9,3	8,0 (6 H_2O)	10,6	0,28	698
c	6,98- 16,8 (12 H_2O)	9,3 - 22,4	17,0 (12 H_2O)	22,6	0,60	350
	16,8 - ~28 (20 H_2O)	22,4 - 37,3	~28,0 (20 H_2O)	37,3	1,0	212

Anmerkungen

1. w_0 ist der Achsenabschnitt des jeweiligen linearen Bereiches
2. Die Montmorillonitoberfläche beträgt bei MX-80 rund 750 m^2/g Montmorillonit
3. Montmorillonitgehalt: MX-80 75 % (Müller-Vonmoos und Kahr, 1983)
4. Die Anzahl der Wassermoleküle pro Ion in Klammern beziehen sich auf das Ende eines Bereiches bzw. Achsenabschnittes und basieren auf der Austauschkapazität von 0,76 mmol/g MX-80 (Na^+)

Tabelle 5: Parameter der Dubinin-Radushkevich-Gleichung von Montigel

Montigel

Bereich	linearer Abschnitt im Wassergehaltsbereich w		Achsenabschnitt w_0		Schichtabstand $d - d_0$ (Gleichung 17) (nm)	charakt. Energie E (kJ/kg H_2O)		
	w (%)	w_M (%)	Bent. w(%)	Mont. w_M (%)				
	~ 0,1 -	0,55 (1 H_2O)	-	0,83	-	-		
a	0,55-	1,5 (3 H_2O)	0,83-	2,27	3,2 (6 H_2O)	4,8	0,128	2780
b	1,5 -	6,6 (12 H_2O)	2,27-	10,0	8,0 (15 H_2O)	12,1	0,32	1861
c	6,6 -	14,5 (24 H_2O)	10,0 -	21,6	16,0 (28 H_2O)	24,2	0,645	1044
	15,5 -	22 (40 H_2O)	23,5 -	33,3	22 (40 H_2O)	33,3	0,88	443
	22 -	28 (50 H_2O)	33,3 -	42,4	28 (50 H_2O)	42,4	1,1	260

Anmerkungen

1. w_0 ist der Achsenabschnitt des jeweiligen linearen Bereiches
2. Die Montmorillonitoberfläche beträgt bei Montigel rund 750 m²/g Montmorillonit
3. Montmorillonitgehalt: Montigel 66 % (Müller-Vonmoos und Kahr, 1983)
4. Die Anzahl der Wassermoleküle pro Ion in Klammern beziehen sich auf das Ende eines Bereiches bzw. Achsenabschnittes und basieren auf der Austauschkapazität von 0.31 mmol/g Montigel (Ca²⁺)

3.4 Röntgenographische Messung der Schichtaufweitung bei verschiedenen Wassergehalten

Der Schichtabstand bei verschiedenen Wassergehalten wurde in Kapillaren mit einer Debye-Scherrer-Kamera und an Presslingen mit dem Diffraktometer gemessen. Die Kapillaren wurden ein und zwei Monate in Exsikkatoren mit bestimmten Wasserdampfspannungen aufbewahrt und unmittelbar nach der Entnahme abgeschmolzen. Parallel dazu wurden Proben zur Bestimmung des Wassergehaltes in Wäggläsern equilibriert. Folgende Lösungen wurden für die Einstellung der Wasserdampfspannungen verwendet:

<u>Lösung</u>		<u>relative Feuchtigkeit</u>
H ₂ SO ₄	65-proz.	11 %
Li Cl	gesättigt	17 %
K ₂ CO ₃	"	40 %
Li CH ₃ COO	"	72 %
Li ₂ SO ₄	"	84 %

Zur Erreichung höherer Wassergehalte waren lange Equilibrierzeiten notwendig. Ausserdem liess sich der feuchte Bentonit nicht gut in die Kapillaren einfüllen. Deshalb wurden noch Presslinge mit bestimmten Wassergehalten zum Diffraktometrieren hergestellt. Diffraktometriert wurde über Wasser, und die Presslinge wurden unmittelbar nach der Aufnahme wieder gewogen.

Der röntgenographisch gemessene Schichtabstand d von MX-80 und Montigel ist in Abhängigkeit des Wassergehaltes w umgerechnet auf einen Montmorillonit in Figur 11 dargestellt. In der Figur ist noch die Gerade eingezeichnet für den Fall einer kontinuierlichen Auffüllung der Zwischenschicht mit dem röntgenographischen Basisabstand d .

$$d = 9,66(1+w \rho_s/\rho_w) \quad (18)$$

ρ_s ist die kristallographische Dichte des Montmorillonits $\rho_s = 2,78 \text{ Mg/m}^3$ (Müller-Vonmoos und Kahr, 1983) und ρ_w die Dichte des Wassers.

Die aufgrund der Auswertung der Adsorptionsisothermen nach Dubinin-Radushkevich zu erwartenden Stufen von $\sim 3 \text{ \AA}$ zwischen 1 % und 10 % Wassergehalt und von $\sim 6,5 \text{ \AA}$ zwischen 10 % und 20 % Wassergehalt sind durch die Ergebnisse der röntgenographischen Messungen recht gut bestätigt.

Tabelle 6: Röntgenographisch gemessene Schichtabstände

Bentonit	Messmethode	Wassergehalt %		Schichtabstand	
		w	w _M	001 Å	
MX-80 75 %	Kapillare	0,28 (11)*	0,37	9,66	
		0,37 (11)	0,49	10,89 (9,66)	
		0,70 (17)	0,93	10,58 (9,66)	
		0,71 (17)	0,94	10,73 (9,66)	
		4,62 (40)	6,16	12,00	
		4,69 (40)	6,25	12,34	
		12,64 (72)	16,85	15,21	
		12,76 (72)	17,0	15,31	
		16,75 (84)	22,33	15,31	
		16,79 (84)	22,38	15,97	
	Diffraktometer	7	9,33	12,36	
		10,84	14,45	14,6	
		23,2	30,93	16,6	
		31,0	41,33	18,22	
		36,12	48,16	18,80	
		38,2	50,93	19,1	
		40,2	53,6	19,6	
		Montigel 66 %	Kapillare	2,59 (11)	3,92
	2,83 (11)			4,29	12,34
4,47 (17)	6,77			13,06	
4,60 (17)	6,97			13,22	
10,83 (40)	16,41			15,10	
10,83 (40)	16,41			15,10	
15,78 (72)	23,91			15,52	
15,61 (72)	23,65			15,52	
18,86 (84)	28,57			16,44	
18,85 (84)	28,56			15,86	
Diffraktometer	10,4		15,75	15,11	
	13,2		20,0	15,37	
	24,3		36,82	17,16	
	26,8		40,60	17,68	
	34,2		51,82	18,80	
	37,4		56,66	19,01	
	42,7		64,70	19,42	

*) Die Werte in Klammern sind die relativen Feuchtigkeiten

3.5 Partielle spezifische Entropie von Wasser im Bentonit

Wie im Abschnitt 2.1 erwähnt wurde, kann aus den partiellen spezifischen Enthalpien und den freien Enthalpien die partielle spezifische Entropie von Wasser in den beiden untersuchten Bentoniten abgeleitet werden. In Figur 12 sind die partiellen freien Enthalpien (aus Gleichung (8)) und die freien Enthalpien, welche aus der Adsorptionsisotherme nach Gleichung (2) berechnet wurden, und die daraus abgeleiteten, partiellen freien Entropien aufgetragen und einige Werte in Tabelle 3 zusammengefasst. Dabei ist zu bemerken, dass für die Ableitung der relativen partiellen Entropie die Annahme getroffen wurde, dass $(\bar{h}_w - h_w^0)$ im Gegensatz zu $(\bar{g}_w - g_w^0)$ nur wenig temperaturabhängig ist. Die berechneten Werte für $(\bar{s}_w - s_w^0)$ gelten somit nur für dieselbe Temperatur von 20°C wie $(\bar{g}_w - g_w^0)$.

Die Ergebnisse sollen nicht überbewertet werden und insbesondere nicht als exakte thermodynamische Grössen, sondern nur als Grössenordnungen gelten. Dies ist bedingt dadurch, dass die Isothermen eine starke Hysterese (vor allem MX-80) aufweisen, wie dies auch von Sposito (1982) ausführlich diskutiert wurde, und so sind, strikte gesehen, in einem solchen Falle thermodynamische Grössen nicht definierbar. Dennoch zeigen die hier abgeleiteten Werte, dass in den ersten zwei Wasserschichten das Wasser einen erheblich höheren Ordnungsgrad aufweist als freies Wasser, was bereits in früheren Arbeiten beobachtet wurde (Sposito, 1982; Oliphant und Low, 1982; Kijne, 1969; Fripiat et al., 1982). Ein ähnliches Ergebnis zeigen auch die Berechnungen aus der Approximation der gemessenen Quelldrücke von Bucher und Spiegel (1984) im Wassergehaltsbereich $w = 12\%$ bis 30 % im gesättigten Zustand, nach der Gleichung

$$P_s = \exp(6,00 - 0,178 w) \quad \text{MX-80}$$

$$P_s = \exp(6,66 - 0,186 w) \quad \text{Montigel}$$

und Einsetzen von P_s in Gleichung (1).

Damit ist zu erwarten, dass auch die Beweglichkeit der Wassermoleküle nicht nur im gesättigten, sondern auch im ungesättigten Zustand eine erheblich kleinere Mobilität aufweisen, als die freien Wassermoleküle. Deshalb wurden erste Versuche, welche im folgenden Abschnitt diskutiert werden, zur Wasserbeweglichkeit in ungesättigtem Bentonit durchgeführt.

3.6 Wasseraufnahme in Abhängigkeit der Zeit

Lufttrockener MX-80 und Montigel wurden in Wägegläschen auf eine Schichthöhe von ein und drei Zentimeter eingefüllt und leicht angedrückt. Nach Trocknung während 15 Stunden bei 105° wurden die Proben nochmals leicht angedrückt und gewogen. Die Proben wurden in einem Exsikkator über Wasser aufbewahrt, und die Gewichtszunahme wurde in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Die Wasseraufnahme aus der Dampfphase bei eindimensionaler freier Quellung ist in Figur 14 dargestellt. Die drei Zentimeter hohen Proben brauchten etwa dreimal so lange bis zum Erreichen eines bestimmten Wassergehaltes, wie die Proben mit einem Zentimeter Schichthöhe. Eine etwas schnellere Wasseraufnahme aus der Dampfphase wurde am hochverdichteten Bentonit beobachtet. Eine einfache Gleichung zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten konnte noch nicht gefunden werden. Die Diffusionskoeffizienten sind in der Größenordnung um 10^{-10} m²/s, wie es sich aus Messungen der Konzentrationsverteilung des Wassers innerhalb der verdichteten Bentonitkörper nach einer bestimmten Diffusionszeit unter ähnlichen Bedingungen ableiten lässt.

Das Angebot von flüssigem Wasser in einer Quelldruckapparatur von beiden Seiten beschleunigte die Wasseraufnahme (Figur 15) .

Der Diffusionskoeffizient bei beidseitiger Wasseraufnahme lässt sich gut nach Crank (1970, p 48) als eindimensionale, nicht stationäre Diffusion mit gleichbleibender Oberflächenkonzentration berechnen (Figur 15):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp(-D(2n+1)^2 t \pi^2 / 4L^2) \quad (19)$$

wobei M_t die Menge des aufgenommenen Wassers zur Zeit t , M_∞ Menge nach unendlicher Zeit, L die halbe Probenhöhe und D der Diffusionskoeffizient bedeuten. Näherungsweise erhält man durch Vereinfachung der obigen Gleichung den Diffusionskoeffizienten aus dem Messpunkt, bei dem $M_t/M_\infty = 1/2$ ist (Crank, p 239).

$$D_{1/2} \approx 0,049 / (t/4L^2)_{1/2} \quad (20)$$

Damit errechnet sich $D_{1/2}$ aus der Figur 15 zu $3,4 \cdot 10^{-10}$ m²/s.

4. DISKUSSION

Die Messung der Isothermen und die röntgenographisch bestimmten Schichtabstände haben die stufenweise Aufnahme des Wassers, wie sie auch von Glaeser et al. (1968), sowie Keren und Shainberg (1975) beobachtet wurden, bei den Bentoniten MX-80 und Montigel bestätigt. Es hat sich gezeigt, dass bis zu einem Wassergehalt von ca. 10 %, bezogen auf reinen Montmorillonit, sich eine monomolekulare Wasserschicht im Zwischenschichttraum und dann bis zu 20 % Wassergehalt eine bimolekulare Schicht aufbaut. Das Zwischenschichtwasser hat, vor allem in der ersten Schicht, einen hohen Ordnungsgrad, vergleichbar demjenigen in Eis, wie dies auch von anderen Autoren in der Literatur beschrieben wird. Die näherungsweise Berechnung der Entropieänderung aus den Immersionswärmen und dem Quelldruck aus der Adsorptionsisotherme oder den gemessenen Quelldrücken bestätigen diesen Befund (Figur 12,13). In diesem Zustand ist die Beweglichkeit der Wassermoleküle bedeutend kleiner als im freien Wasser, was auch die Diffusionsmessungen nachweisen.

Es hat sich an den beiden Bentoniten gezeigt, dass bei der Auswertung der Adsorptionsisotherme nach Dubinin-Radushkevich die Achsenabschnitte w_0 des jeweiligen linearen Bereiches (vornehmlich die Bereiche a, b und c) die diskreten Hydratationsstufen der austauschbaren Ionen wiedergibt. Dies ist auch ein Hinweis, dass bis zum Knickpunkt der Geraden die Hydratation der Ionen nur im Zwischenschichttraum erfolgt.

Hydratations- schale	relativer Wasserdampf- druck p/p_0	Achsenabschnitt Wassergehalt Bentonit %	Knickpunkt Wassergehalt Bentonit %
<u>MX-80</u> (Na^+ -Bentonit)			
b 6 H_2O	0.57	8.0	7.0
c 12 H_2O	0.84	17.0	16.8
<u>Montigel</u> ($\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ -Bentonit)			
a 6 H_2O	0.034	3.2	1.5
b 12 H_2O	0.22	8.0	6.6
c 28 H_2O	0.63	16.0	14.5

Bei einem Wassergehalt unter 20 % des Montmorillonits wird das aufgenommene Wasser vornehmlich in den Zwischenschichttraum als quasikristallines Wasser eingelagert. Bei Verhinderung einer freien Quellung bewirkt die dabei auftretende Expansion der Schichten eine drastische Verkleinerung des ursprünglichen Porenraums. Nach der Wasseraufnahme bei Trockendichten über $1,8 \text{ Mg/m}^3$ hat es kaum noch Poren (Bucher und Spiegel, 1984).

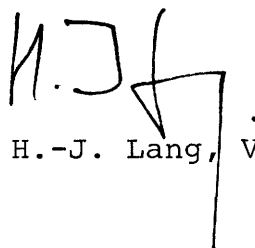
Bei Wassergehalten über 20 % genügt die Expansion der Schichten nicht mehr (Figur 11), so dass auch Wasser in den Poren vorhanden ist. Dieses Wasser ist nun ähnlich geordnet wie freies Wasser um einen Polyelektrolyten, sodass sich die Mobilität der Wassermoleküle nicht mehr sehr stark unterscheidet von derjenigen in reinem Wasser. Die Eigenschaften werden von den Oberflächen der Tonteilchenaggregate beeinflusst. Die Diffusion des Wassers erreicht erst über 100 % Wassergehalt den Wert von reinem Wasser (Kahr et al., 1984).

Die Berechnung des Quelldrucks aus den Adsorptionsisothermen ergibt eine erste Annäherung für den zu erwartenden Quelldruck.

Die Wasseraufnahme in die verdichteten ungesättigten Bentonite lässt sich in Übereinstimmung mit anderen veröffentlichten Resultaten (Westsik et al., 1983, Pusch et al., 1985) als Diffusion mit einem Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ beschreiben (Figur 15). Dieser Wert wird auch aus Neutronen-Beugungs-Messungen an Ca-Wyoming-Bentonit bestätigt, dabei wurde für das Zwischenschichtwasser Diffusionskoeffizienten von $0.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ für einen Wassergehalt von 9 %, $2.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 12 % und von $4.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ im Bereich von 17 - 26 % ermittelt (Tuck et al., 1985).

ETH-Zürich

Institut für Grundbau und Bodenmechanik



Prof. H.-J. Lang, Vorsteher

Université de Neuchâtel

Département de Chimie Physique



Prof. H.F. Stöckli

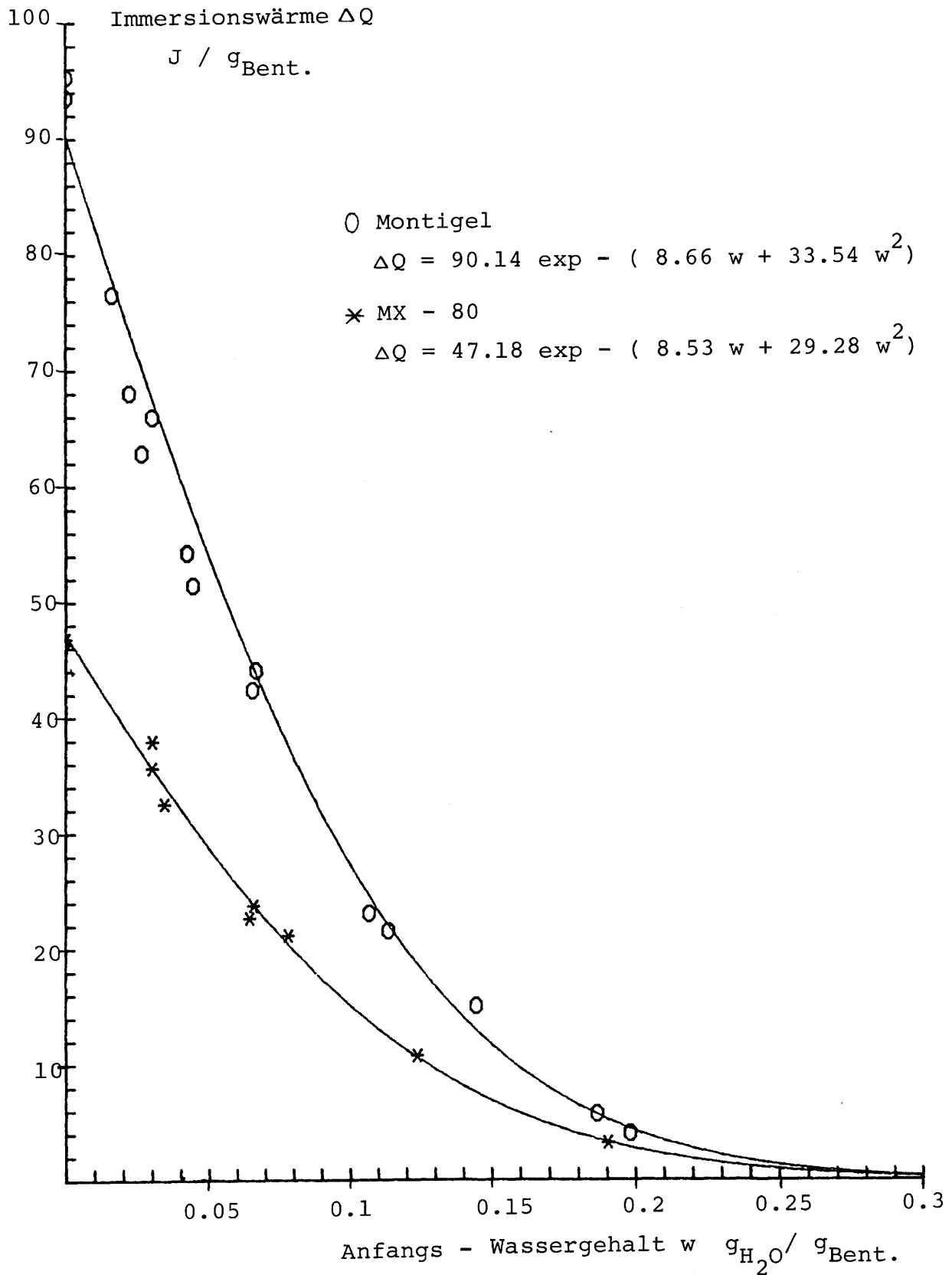
5. LITERATURVERZEICHNIS

- / 1/ Anderson, D.M., Sposito, G. (1964): Heat of immersion of Arizona Bentonite in water. Soil Sci. 97, 214-219
- / 2/ Bucher, F., Spiegel, U. (1984): Quelldruck von hochverdichteten Bentoniten. NAGRA NTB 84-18
- / 3/ Crank, J. (1975): The Mathematics of Diffusion. 2nd ed. Oxford Univ. Press (Clarendon), London and New York
- / 4/ Dubinin, M.M., and Stoeckli, H.F. (1980): Homogeneous and Heterogeneous Micropore Structures in Carbonaceous Adsorbents. J. Colloid Surface Sci. 75, 34-42
- / 5/ Farrar, D.M. (1963): The use of vapour-pressure and moisture-content measurements to deduce the internal and external surface area of soil particles. J. Soil Sci. 14, 303-321
- / 6/ Fripiat, J., Cases, J., François, M., Letellier, M. (1982): Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels. J. Coll. Interf. Sci. 89, 378-400
- / 7/ Glaeser, R., Méring, J., Wyart, J. (1968): Minéralogie.- Domaines d'hydratation homogène des smectites. Note. C.R. Acad. Sc. Paris 267, 463-466
- / 8/ Gregg, S.J., and Sing, K.S.W. (1967): Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, 297-298
- / 9/ Kahr, G., Hasenpatt, R., und Müller-Vonmoos, M. (1984): Ionendiffusion in hochverdichtetem Bentonit. NAGRA, NTB 85-23
- / 10/ Keren, R., and Shainberg, I. (1975): Water Vapor Isotherms and Heat of Immersion of Na/Ca-Montmorillonite Systems - I. Homoionic Clay. Clays and Clay Minerals 23, 193-200

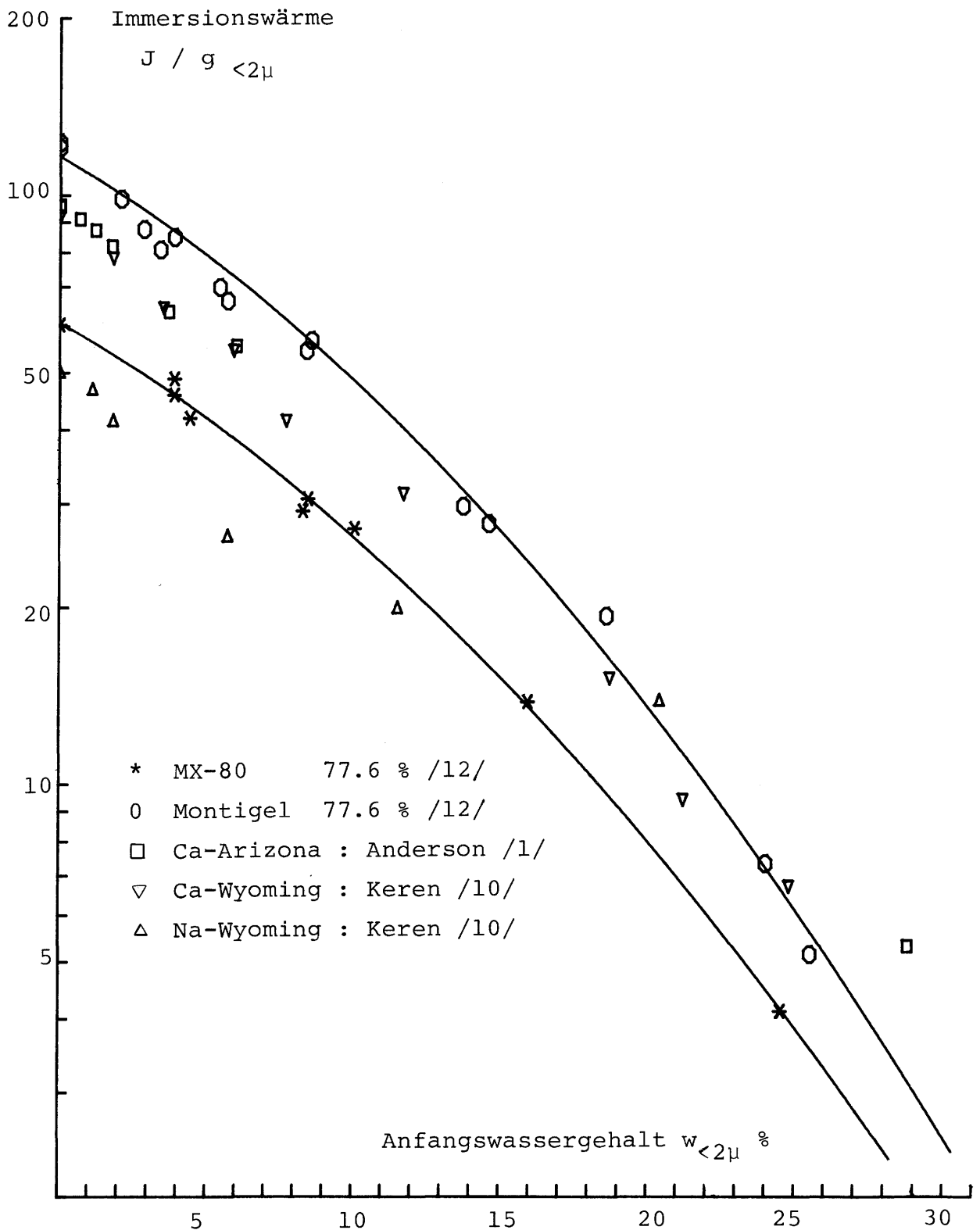
LITERATURVERZEICHNIS (Fortsetzung)

- /11/ Kijne, J.W. (1969): On the Interaction of Water molecules and Montmorillonite Surfaces. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33, 539-543
- /12/ Müller-Vonmoos, M., und Kahr, G. (1983): Mineralogische Untersuchungen von Wyoming Bentonit. NAGRA NTB 83-12
- /13/ Oliphant, J.L., Low, P.F. (1982): The relative partial specific enthalpy of water in montmorillonite-water systems and its relation to the swelling of these systems. J. Coll. Interf. Sci. 89, 366-373
- /14/ Oster, J.D., Low, P.F. (1963): Activation Energy for Ion Movement in thin water films on Montmorillonite. Soil Sci. Soc. Proc. 27, 369-373
- /15/ Pusch, R., Nilsson, J., Ramquist, G. (1985): Final Report of the Buffer Mass Test - Volume I : scope, preparative field work and test arrangement
Stripa Projekt, TR 85-14
- /16/ Roderick, G.L., Demirel, T. (1966): Water Vapor - Sodium Montmorillonite Interaction. Highway Research Record No 128, 45-67
- /17/ Schön, L.G. (1970): Dielektrische Eigenschaften von isolierten Wassermolekülen und mono- und dimolekulare Wasserschichten in Einkristallen von quellfähigen glimmerartigen Schichtsilikaten. Diss. Universität München. 235 p
- /18/ Senich, D., Demirel, T., Handy, R.L. (1967): X-ray diffraction and adsorption. Isotherm studies of the Calcium Montmorillonite-H₂O System. Highway Research Record No 209, 23-54
- /19/ Sposito, G., Prost, R. (1982): Structure of water adsorbed on smectites. Chem. Rev. 82, 553-573
- /20/ Stoeckli, H.F., Kraehenbuehl, F. (1981): The enthalpies of immersion of active carbons in relation to the Dubinin theory for the volume filling of micropores. Carbon 19, 353-356

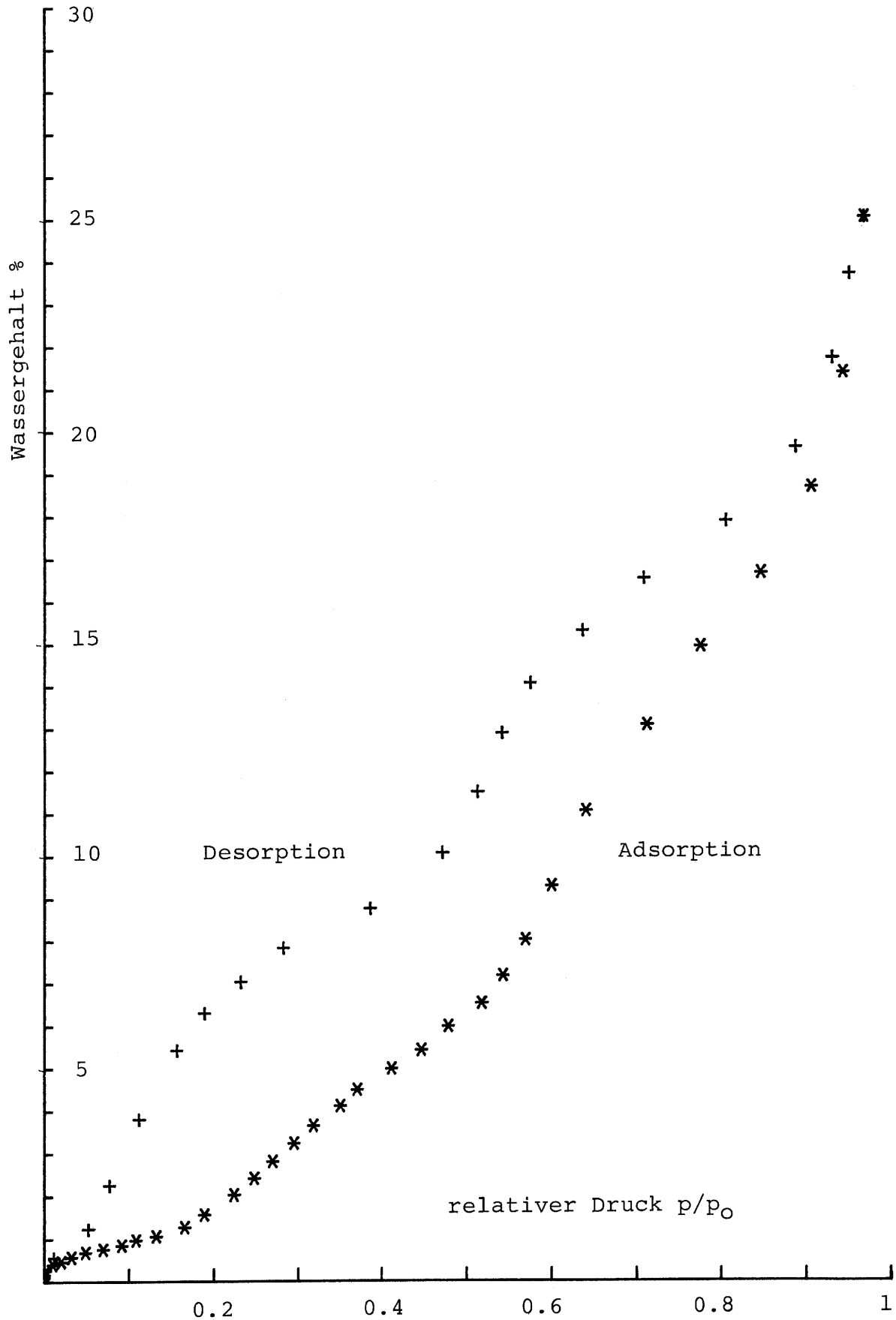
- /21/ Tuck, J.J., Hall, P.L., Hyes, H.B., Ross, D.K., Hayter, J.B. (1985): Quasi-elastic Neutron-scattering studies of intercalated molecules in charge-deficient Layer Silicates. Part 2 High-resolution measurement of the diffusion of water in Montmorillonite and Vermiculite J.Chem. Soc. Faraday Trans. 81(4), 833-846
- /22/ van Olphen, H. (1970): Determination of surface areas of clays - Evaluation of methods. Surface Area Determination; Proc.Int.Symp.on surface area determination, 255-271. Butterworths, London
- /23/ van Olphen, H. (1965): Thermodynamics of inter-layer adsorption of water in clays. - I. Sodium Vermiculite. J. Coll.Sci. 20, 822-837
- /24/ Westsik Jr., J.H., Hodges, F.N., Kuhn, W.L., Myers, T.R. (1983): Water migration through compacted bentonite backfills for containment of high-level nuclear waste. Nuclear and Chemical Waste Management, vol.4, 291-299



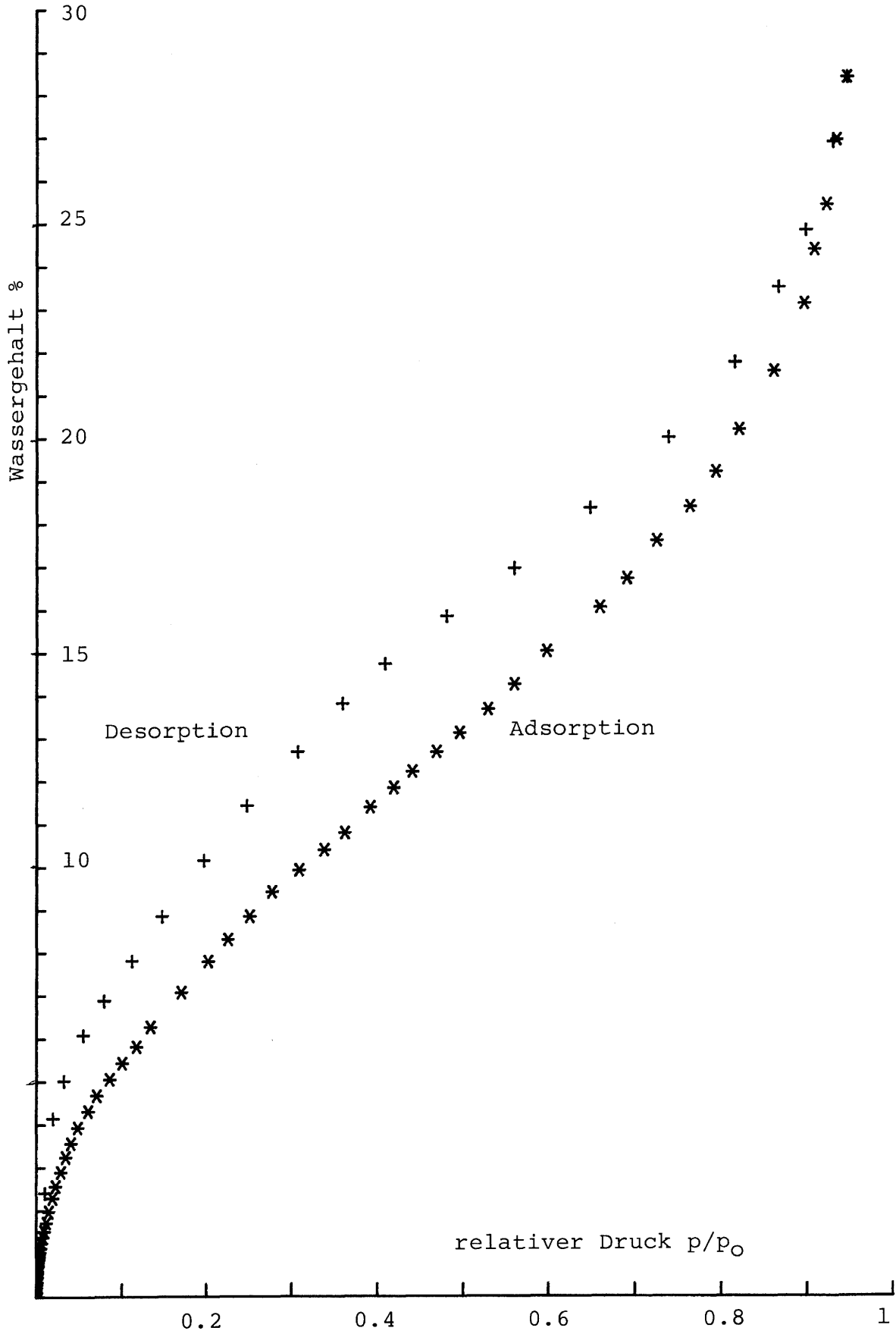
Figur 1 : Immersionwärme bei 34 C in Funktion des Anfangswassergehaltes der Bentonite MX-80 und Montigel



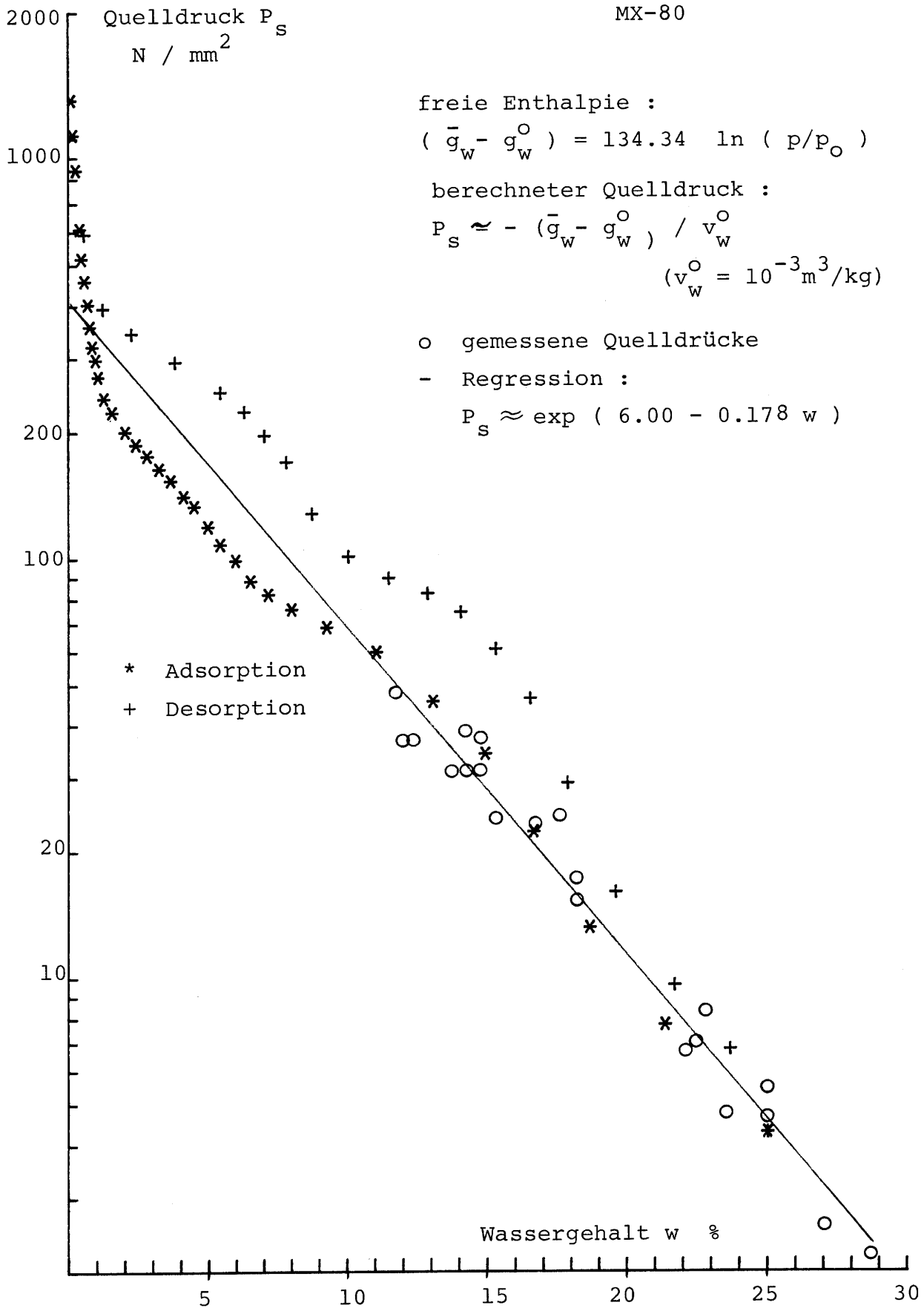
Figur 2 : Vergleich der Immersionswärmern der kleiner 2 μ -Fraktion von Bentoniten aus der Literatur und von MX-80 und Montigel



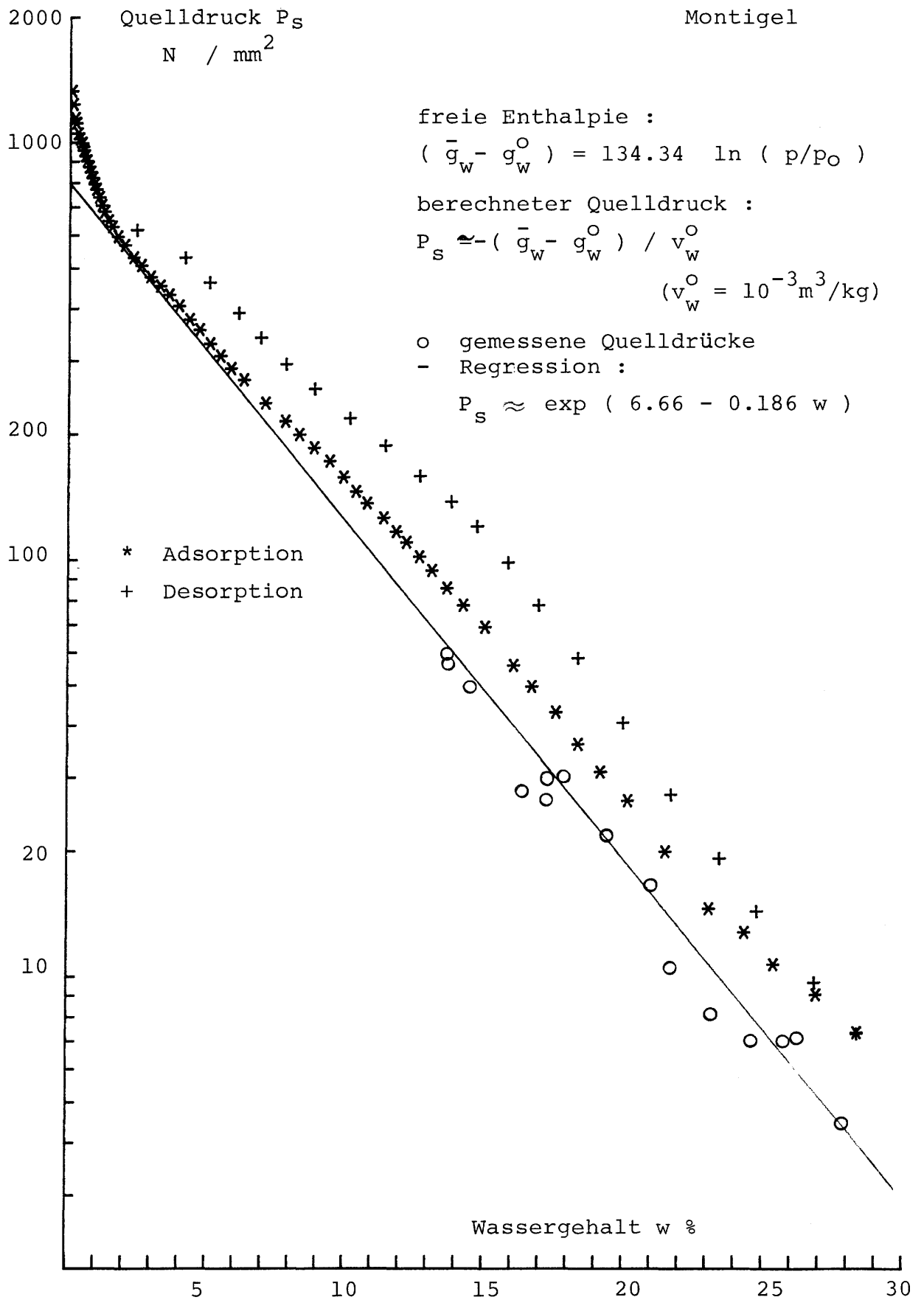
Figur 3 : Adsorptions - und Desorptions - Isotherme von Wasserdampf bei 20 C an MX - 80



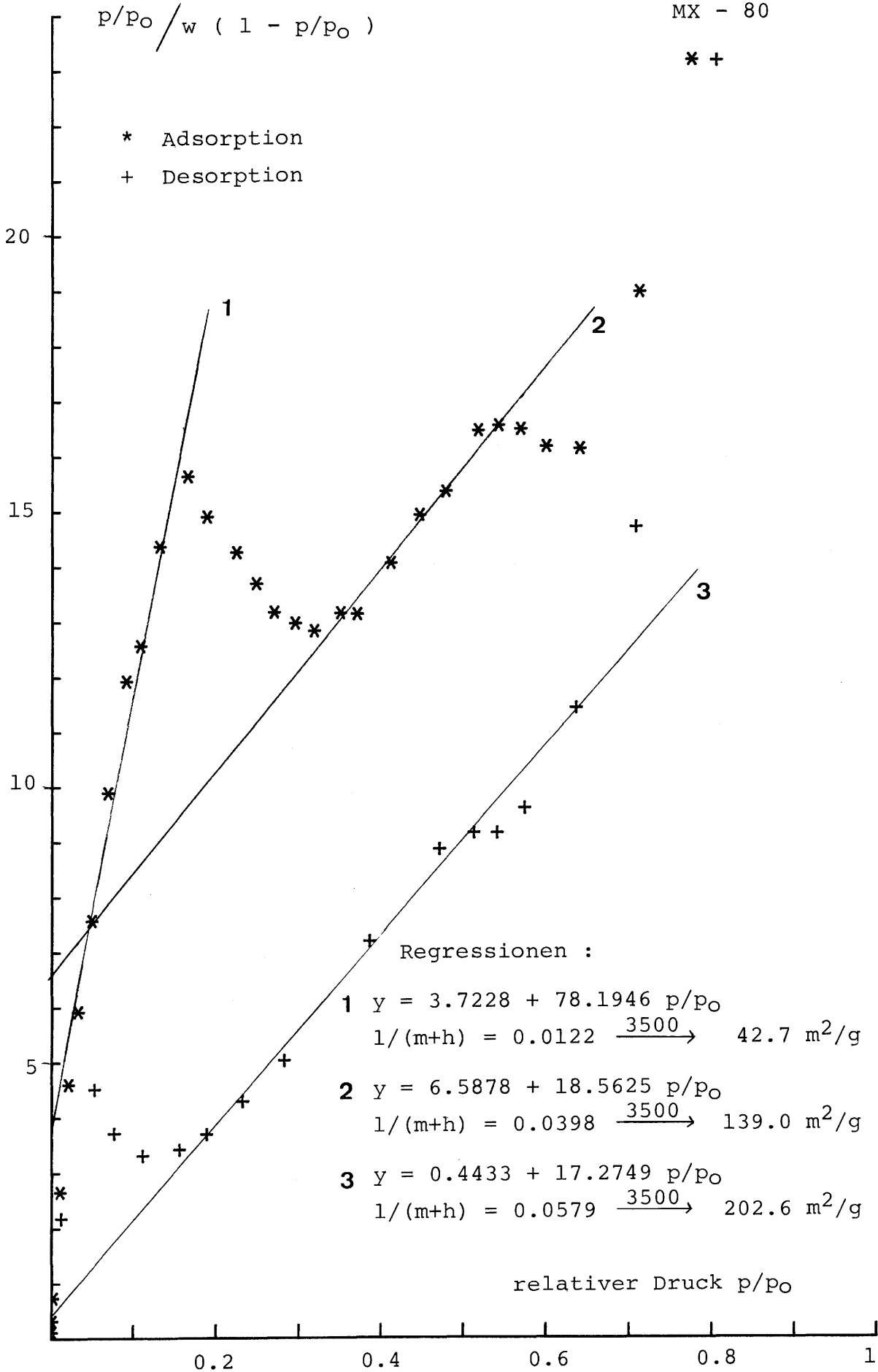
Figur 4 : Adsorptions - und Desorptions - Isotherme von Wasserdampf bei 20 C an Montigel



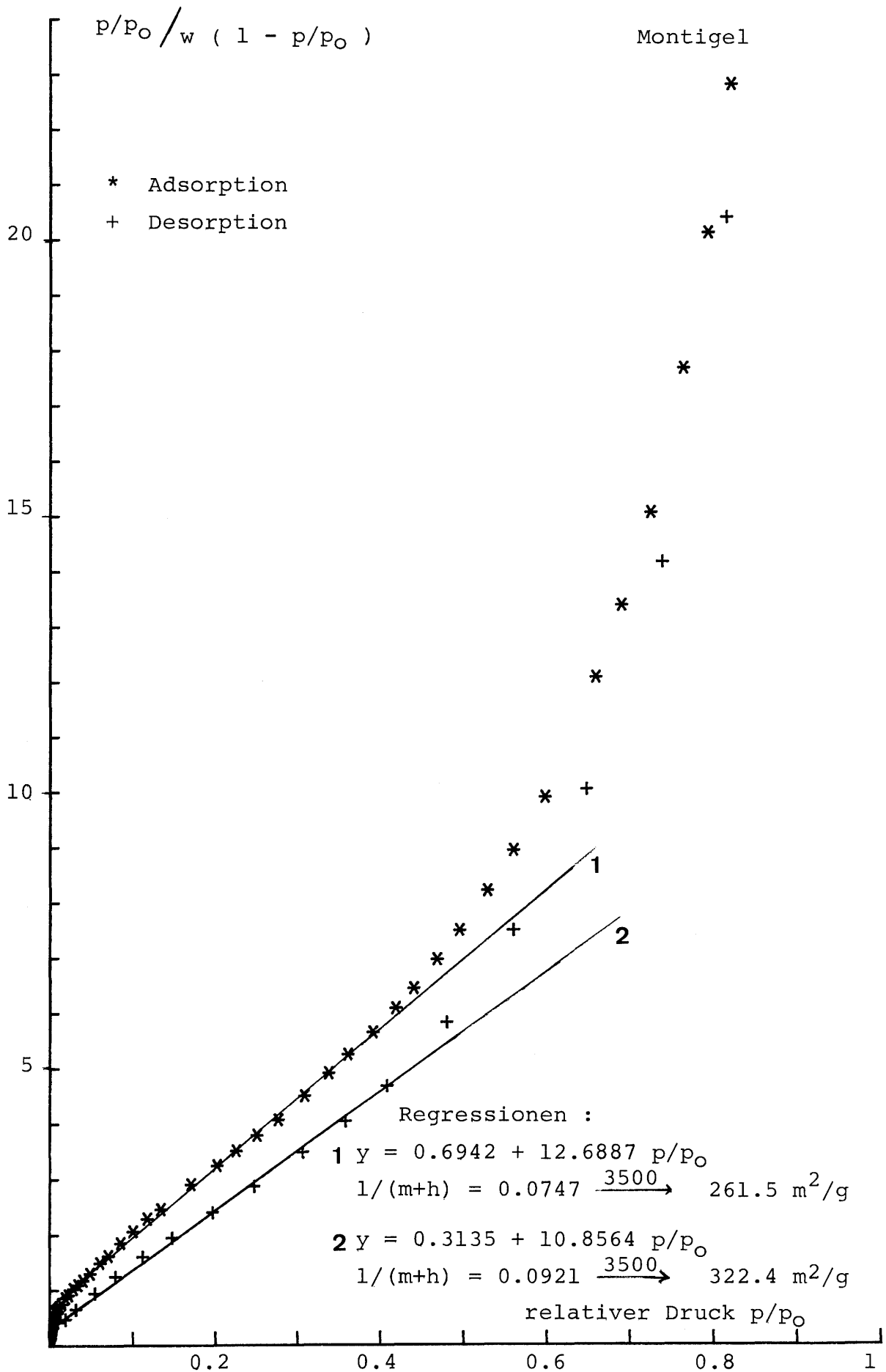
Figur 5 : Berechnete Quelldrücke aus der Adsorptions-Desorptions-Isotherme von MX-80 und Vergleich mit gemessenen Quelldrücken



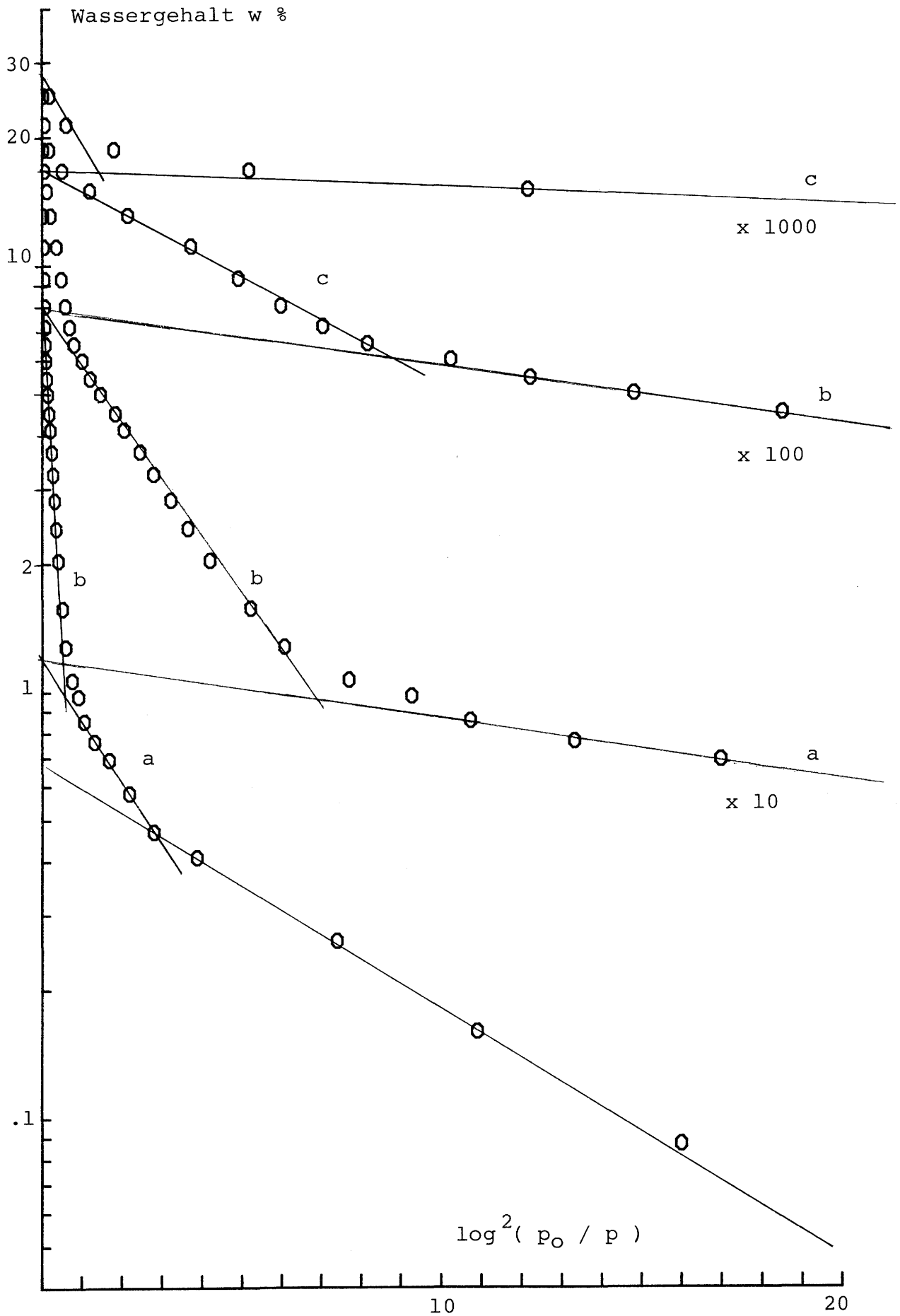
Figur 6 : Berechnete Quelldrücke aus der Adsorptions-Desorptions-Isotherme von Montigel und Vergleich mit gemessenen Quelldrücken



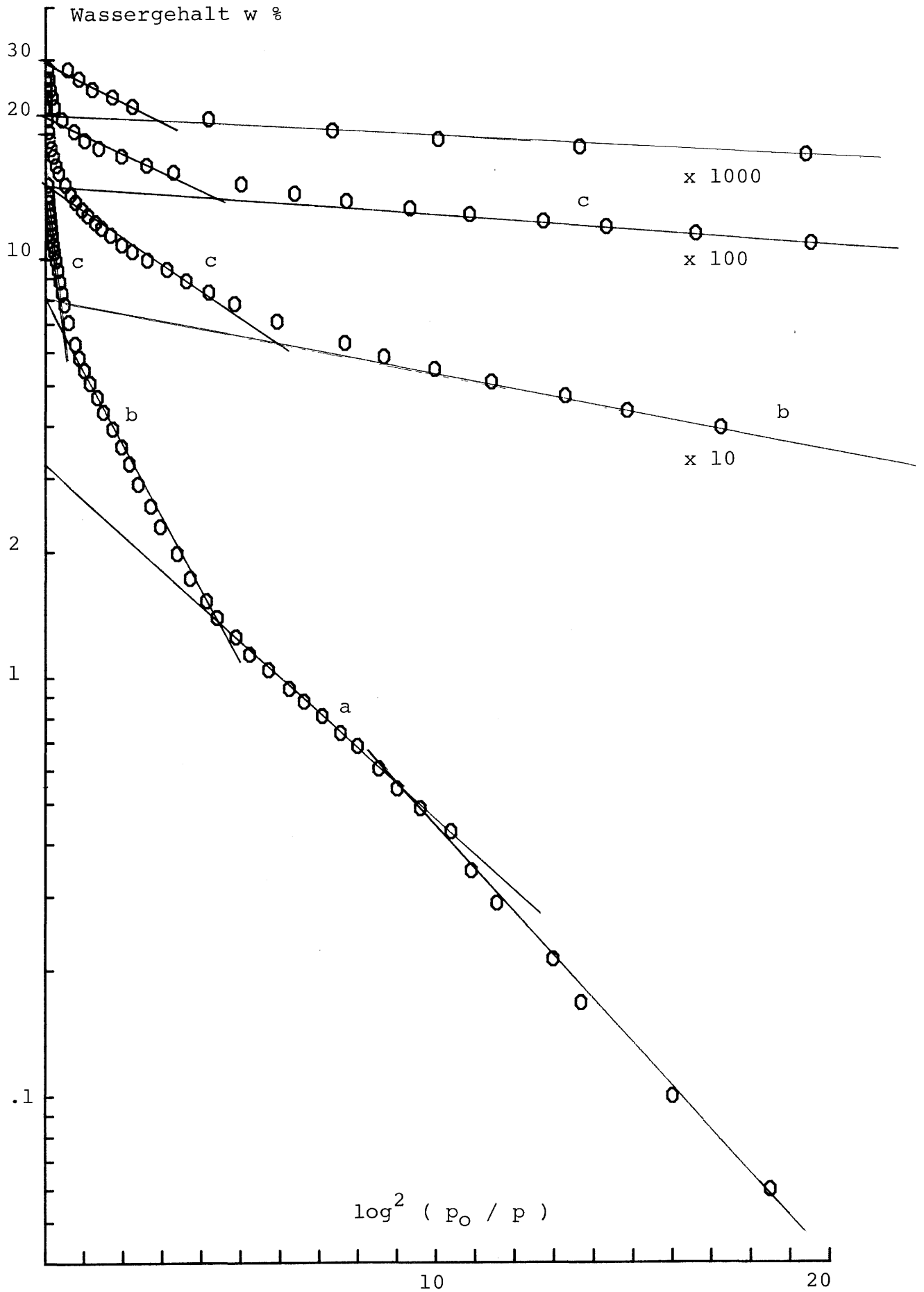
Figur 7 : Auswertung der Adsorptions- und Desorptions-Isotherme nach BET von MX-80



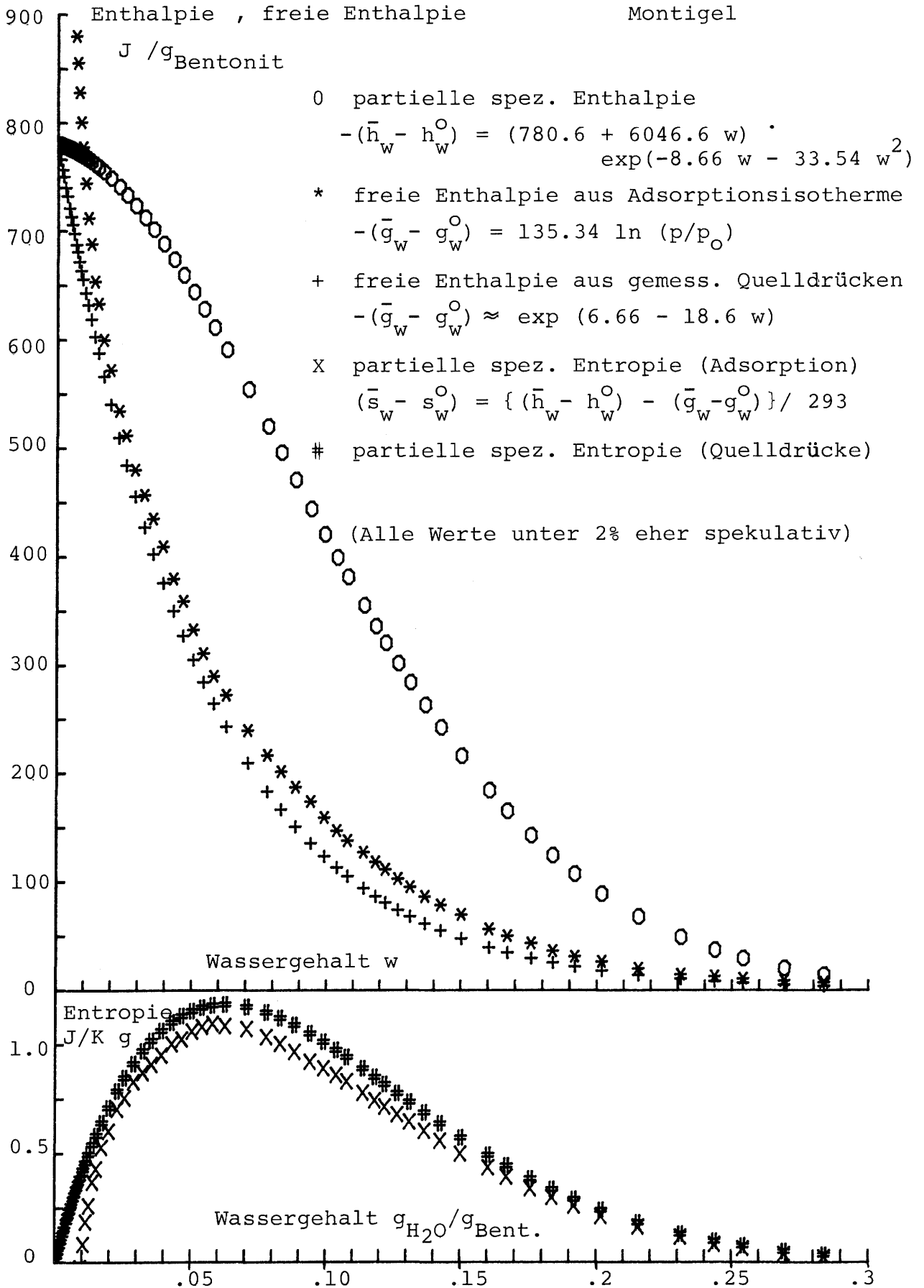
Figur 8 : Auswertung der Adsorptions - und Desorptions-Isotherme nach BET von Montigel



Figur 9 : Auswertung der Adsorptionsisotherme von MX-80 nach Dubinin-Radushkevich

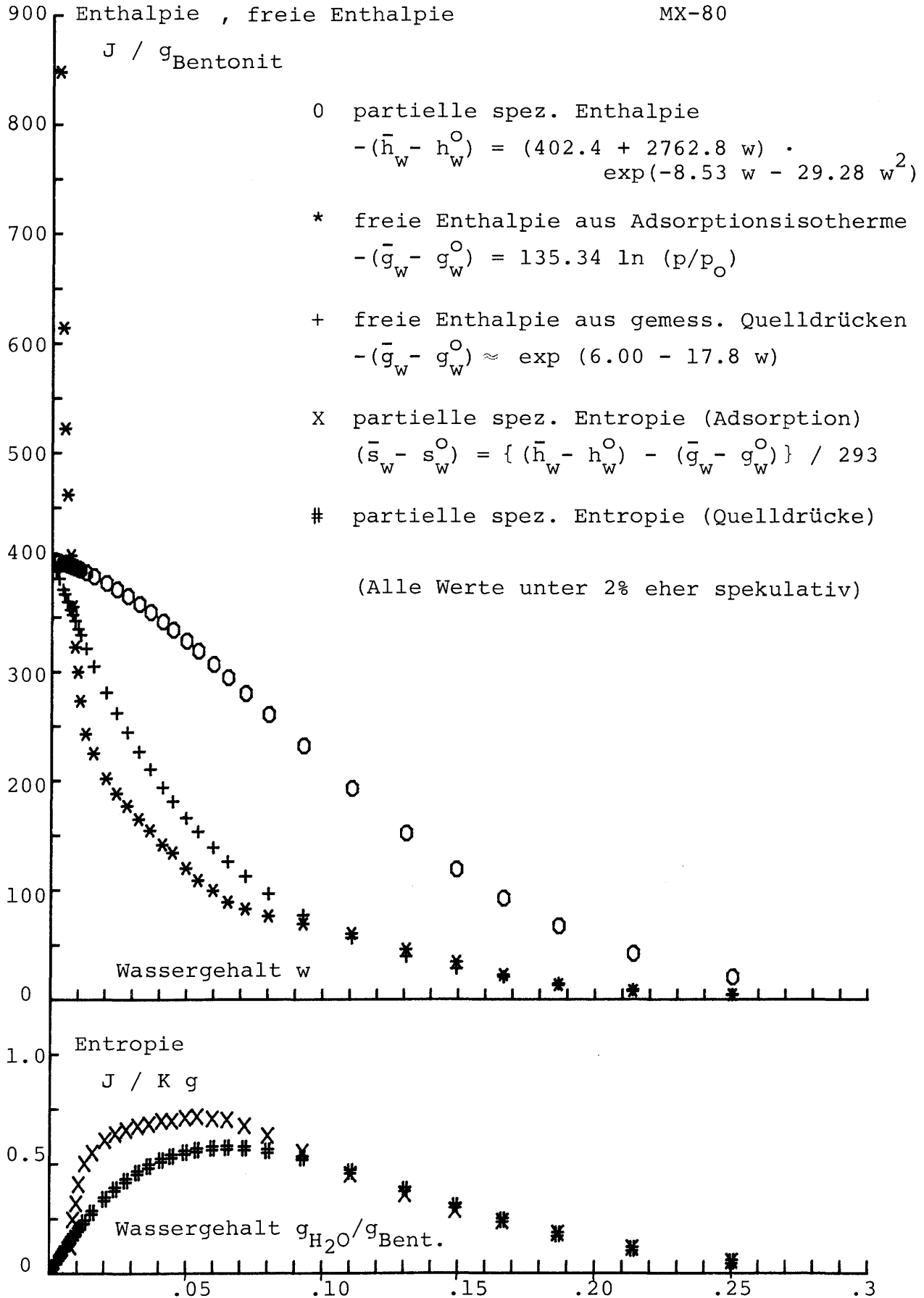


Figur 10 : Auswertung der Adsorptionsisotherme von Montigel nach Dubinin-Radushkevich

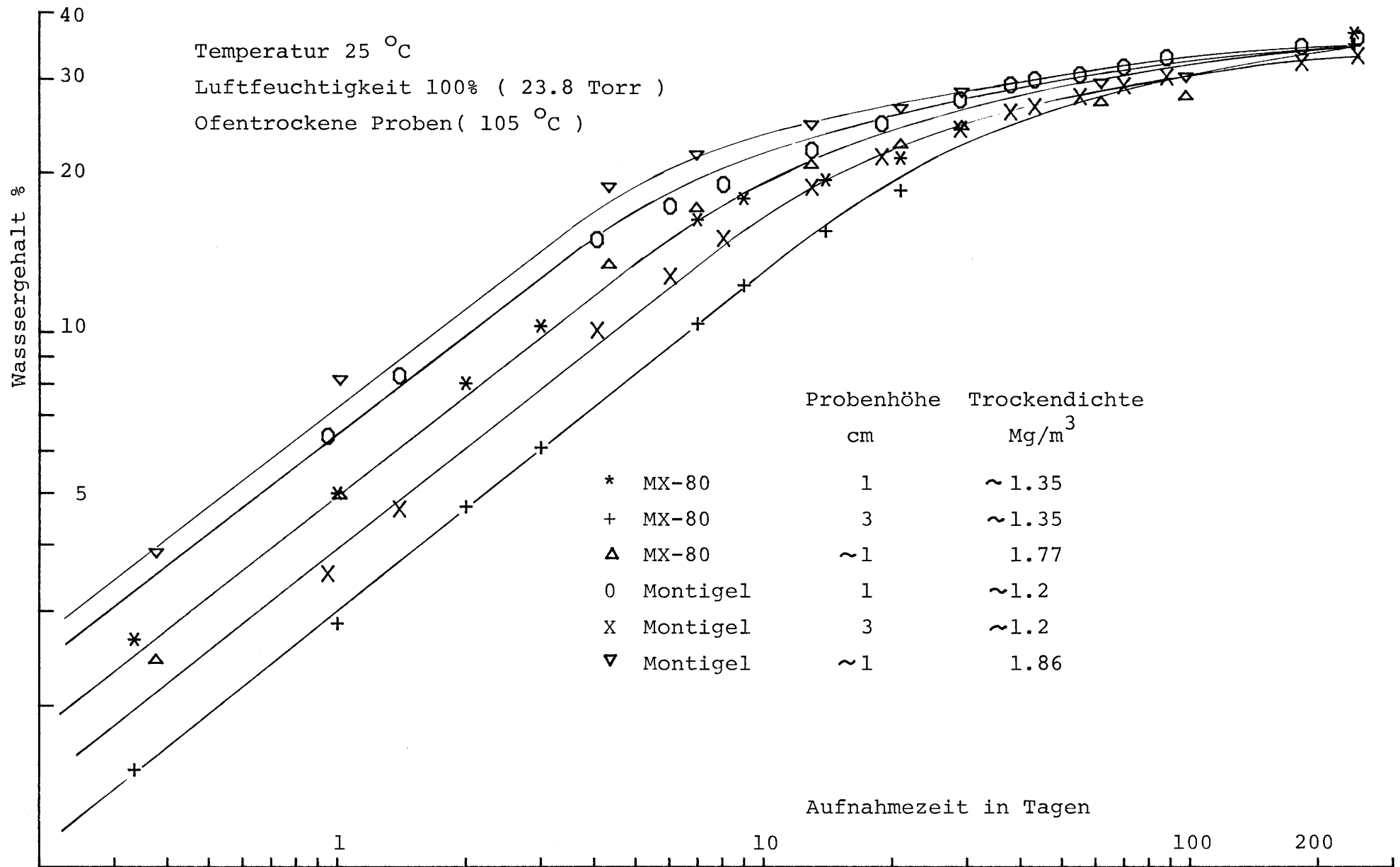


Figur 12 : Partielle spezifische Enthalpie, freie Enthalpie und partielle spezifische Entropie in Abhängigkeit vom Wassergehalt von Montigel

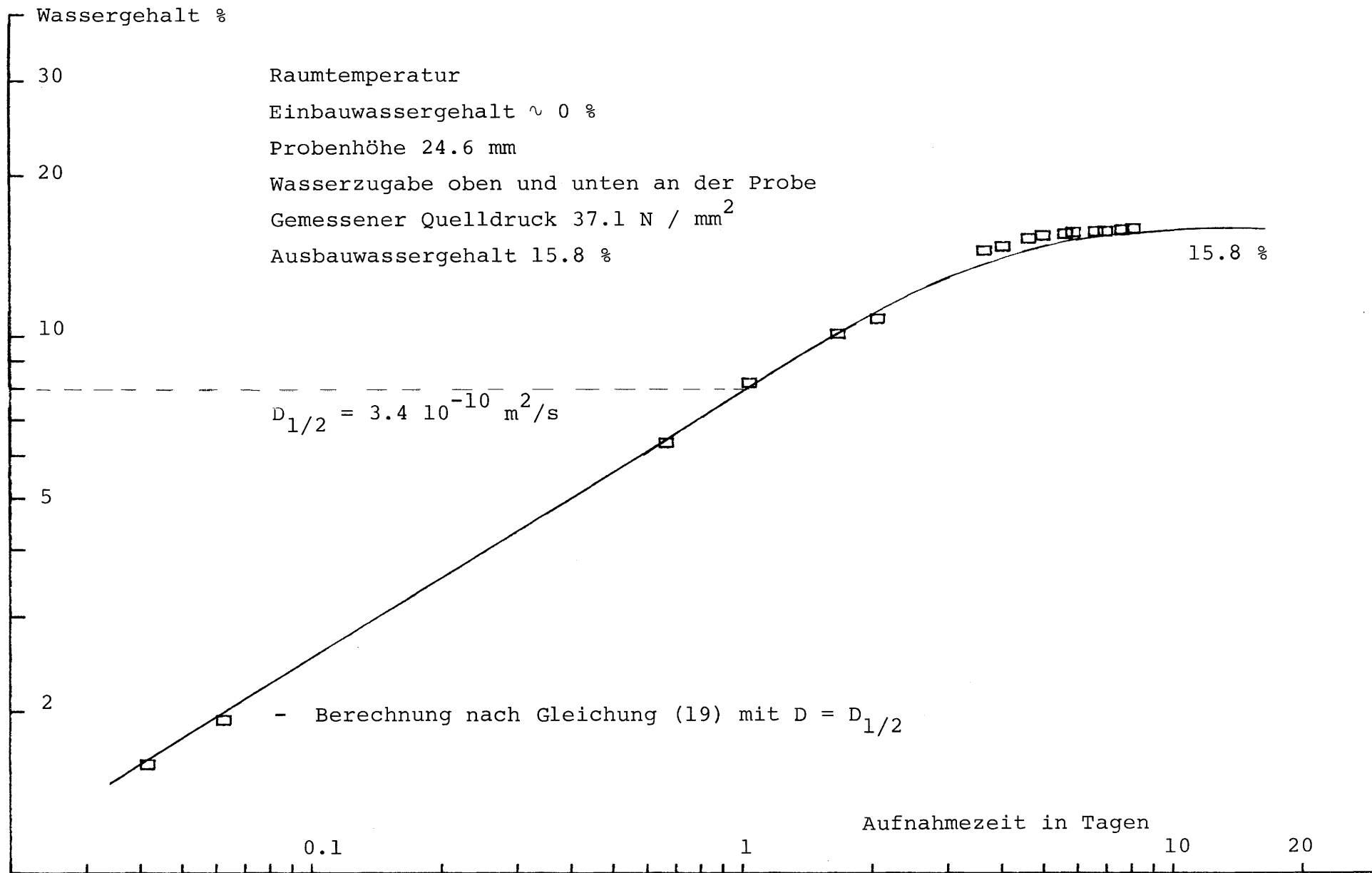
MX-80



Figur 13 : Partielle spezifische Enthalpie, freie Enthalpie und partielle spezifische Entropie in Abhängigkeit vom Wassergehalt von MX-80



Figur 14 : Wasseraufnahme aus der Dampfphase bei freier Quellung in Abhängigkeit der Zeit von MX-80 und Montigel



Figur 15 : Wasseraufnahme bei behindeter Quellung in Abhängigkeit der Zeit von MX-80

Glossar der verwendeten Symbole

d	Röntgenographischer Schichtabstand
d_o	Schichtabstand in trockenem Zustand
E_o	Charakteristische Energie aus der Dubinin-Astakhov-Gleichung
E_1	Charakteristische Energie aus der BET-Gleichung, Adsorptionswärme
E_L	Wärme bei der Verflüssigung des Wassers, 44,16 kJ/Mol Wasser (20 C)
\bar{g}_w	Partielle spezifische freie Enthalpie des Wassers am Ton
g_w^o	Partielle spezifische freie Enthalpie des reinen Wassers
\bar{h}_w	Partielle spezifische Enthalpie des Wassers am Ton
h_w^o	Partielle spezifische Enthalpie des reinen Wassers
m_w	Masse des Wassers
m_s	Masse des Festkörpers
M_w	Relatives Molekulargewicht des Wassers $1.8 \cdot 10^{-2}$ kg/Mol
p/p_w	Partialdruck von Wasserdampf im Gleichgewicht
p_o	Sättigungspartialdruck von Wasserdampf
P_s	Quelldruck
Q	Wärmemenge
R	Gaskonstante 8.31 J/Mol K
\bar{s}_w	Partielle spezifische Entropie des Wassers am Ton
s_w^o	Partielle spezifische Entropie des reinen Wassers
S_o	Oberfläche einer Wassermonoschicht $3500 \text{ m}^2/\text{g}$
S_m	Oberfläche nach BET aus dem linearen Bereich

S_{sp}	Oberfläche aus kristallographischen Daten oder den Werten der DR-Gleichung
T	Temperatur
v	partiell mit Wasser gefülltes Volumen
\bar{v}_w	spezifisches Volumen des Wassers am Ton
v_w^0	spezifisches Volumen des reinen Wassers
v_o	gesamtes Volumen, das ausgefüllt werden kann
v_p	spezifisch zu füllendes Volumen der Bentonite
w	Wassergehalt bezogen auf das Trockengewicht des Bentonits in %
w_M	Wassergehalt bezogen auf den Anteil des Montmorillonits in %
β	Affinitätskoeffizient in der Dubinin-Astakhov - Gleichung (Wasser : $\beta = 0.25$)
ρ_s	Dichte des Festkörpers
ρ_w	Dichte des reinen Wassers