

Tagungsbeitrag zu: Kom. VII

Thema Titel der Tagung:  
Jahrestagung der DBG

Böden - eine endliche Ressource,  
5.-13. September 2009

Berichte der DBG (nicht begutachtete online  
Publikation)

<http://www.dbges.de>

## **Gebundene Wasserschichten an der Oberfläche von Smectit und der Einfluss auf den diffusiven Transport in Tonen**

Birgit Schampera<sup>1</sup> and Stefan Dultz<sup>1</sup>

### **Zusammenfassung**

Der Einfluss von gebundenen Wasserschichten auf den diffusiven Transport in Bentoniten wurde mit Hilfe von  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$  Austauschexperimenten bei zwei verschiedenen Gesamtdichten und unterschiedlicher Wassersättigung untersucht. Die Oberflächeneigenschaften des Bentonits wurden mit drei organischen Kationen (Hexadecylpyridinium (HDPy), Benzethonium (BE) und Tetraphenylphosphonium (TPP)) modifiziert. Die Oberflächenladung und die damit zusammenhängende Benetzbarkeit haben einen deutlichen Einfluss auf die Menge des an der Oberfläche gebundenen  $\text{H}_2\text{O}$  und damit auf das für die Diffusion nutzbare Porenvolumen und die Porennetzgeometrie. Die Probe mit der größten Hydrophobie und der geringsten Menge an gebundenen Wasserschichten zeigt den höchsten  $D_{\text{eff}}$  mit einem Mittelwert von  $7.59 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  bei Gesamtdichten von  $1,0\text{-}1,5 \text{ g/cm}^3$  und Wassersättigung der Probe. Die in diesem zeitsparenden Verfahren (durchschnittlich 22h) ermittelten Diffusionskoeffizienten zeigen darüber hinaus eine gute Übereinstimmung mit denen klassischer Diffusionsexperimente. Der Bentonit weist einen mittleren Diffusionskoeffizienten von  $2.44 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  bei Gesamtdichten von  $1,0\text{-}1,5 \text{ g/cm}^3$  und Wassersättigung der Probe auf.

**Schlüsselwörter:** Diffusiver Transport, Bentonit, gebundene Wasserschichten, Oberflächenladung, Benetzbarkeit, *insitu* FTIR-Spektroskopie

### **Einleitung**

Gebundene Wasserschichten an der äußeren Oberfläche von Mineralen können, insbesondere in feinporenreichen Böden und Deponiebarrieren aus Ton, den diffusiven Transport von gelösten Stoffen durch eine Verringerung des verfügbaren Porenvolumens verlangsamen. In wassergefüllten Poren findet der diffusive Transport in freiem Wasser und nicht in der wenig mobilen gebundenen Wasserschicht an der Mineraloberfläche statt (Nakashima, 2003). Bei Schichtsilicaten hängt die Dicke der gebundenen Wasserschicht von den Eigenschaften der adsorbierten Kationen und der Ladungsdichte ab und beträgt bis zu 5. nm (Ichikawa et al., 2001). Durch die Modifizierung mit bestimmten organischen Kationen, die in der Geotechnik zur Erhöhung des Anionenaustauschvermögens eingesetzt werden (Behnsen, 2008), kann die Bildung gebundener Wasserschichten unterdrückt werden. Die hier durchgeführte Modifizierung der Tone mit organischen Kationen dient der Veränderung der Oberflächeneigenschaften wie Oberflächenladung und Benetzung um deren Einfluss auf den diffusiven Transport zu untersuchen.

### **Material und Methoden**

Die Oberflächeneigenschaften von Wyoming MX-80 Bentonit (Amcol) wurden durch Zusatz von den drei organischen Kationen Hexadecylpyridinium (HDPy), Benzethonium (BE) und Tetraphenylphosphonium (TPP) modifiziert. Sie sind in Mengen von 2 bis 400% der Kationenaustauschkapazität (KAK) des Tones in 16 verschiedenen Belegungsstufen zugesetzt worden. Die Aufnahme organischer Kationen wurde über den C-Gehalt, die Benetzbarkeit, den Kontaktwinkel und die Oberflächenladung durch Polyelektrolyttitration bestimmt. Der diffusive Transport wurde in  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$  Austauschexperimenten an Tonpresslingen in einer Messzelle an der ATR-Einheit eines

<sup>1</sup>Institut für Bodenkunde, Leibniz Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, D-30419 Hannover  
E-mail: schampera@ifbk.uni-hannover.de

FTIR-Spektrometers *in situ* untersucht (Schampera und Dultz, 2009). Zwei verschiedene Wassersättigungen und Bereiche für die Gesamtdichte wurden in der Diffusionszelle eingestellt.

**Ergebnisse**  
**Oberflächenladung**

Durch die Belegung mit organischen Kationen nimmt die Oberflächenladung von -101 mmol<sub>e</sub>/kg für den ursprünglichen Bentonit auf bis zu 223 mmol<sub>e</sub>/kg (Abb.1) zu. Für alle drei Organoton-Serien ist der Ladungsnullpunkt bei einer Belegung von ~80% der KAK erreicht. Bei höheren Belegungen steigt für HDPy- und BE-Montmorillonit die Oberflächenladung stark an (223 mmol<sub>e</sub>/kg für HDPy-Montmorillonit), während sie für TPP-Montmorillonit am Ladungsnullpunkt verbleibt.

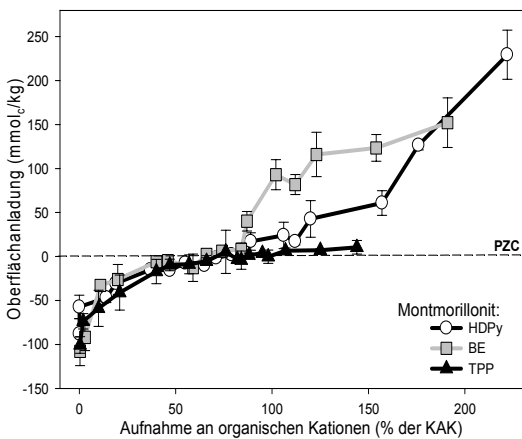


Abb. 1: Oberflächenladung in Abhängigkeit von der Aufnahme organischer Kationen.

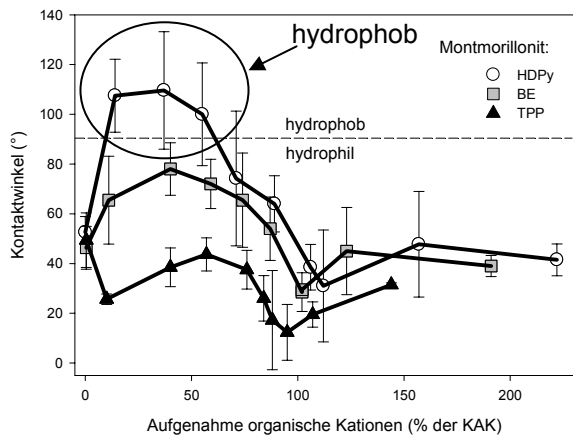


Abb. 2: Benetzbarkeit in Abhängigkeit von der Aufnahme organischer Kationen.

Allein HDPy-Montmorillonit zeigt bei Belegungen zwischen 10 und 80 % der KAK

hydrophobe Oberflächeneigenschaften (Abb. 2), die auf die Exposition der C-Kette mit 16 C-Atomen an der Oberfläche zurückzuführen ist. Für diese Proben ist von einer geringen bis fehlenden Ausprägung gebundener Wasserschichten auszugehen

**Mikrostruktur**

Aus der Variation der Gesamtdichte ergibt sich eine Veränderung der Mikrostruktur in den Tonpresslingen, die in Abb. 3 an Bruchflächen dargestellt ist. Während bei geringen Gesamtdichten keine bevorzugte Orientierung der Tonplättchen feststellbar ist (Abb. 3a), kommt es bei der Einstellung von relativ hohen Gesamtdichten zu einer Einregelung der Teilchen (Abb. 3b).

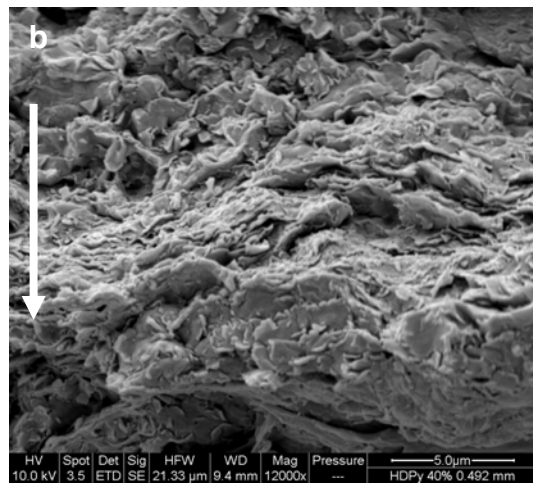
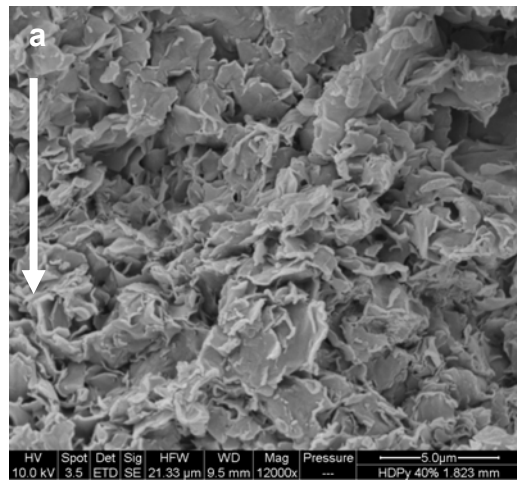


Abb. 3a,b: Rückstreuelektronenbild zur Mikrostruktur von HDPy-Montmorillonit (HDPy-Aufnahme: 37% der KAK) bei Gesamtdichte von 0.75 g/cm<sup>3</sup> (a) und einer Gesamtdichte von 1.5 g/cm<sup>3</sup> (b). Die Pfeile geben zugleich die Druck- und Diffusionsrichtung an.

Die Einregelung der Tonpartikel mit zunehmendem Auflastdruck verringert das Porenvolumen und verschiebt die Porengrößenverteilung zu geringeren Durchmessern. Es ergibt sich eine Erhöhung der Tortuosität und eine Anisotropie für den Stofftransport.

### Diffusionsgeschwindigkeit

Die Zunahme der Absorbanz der OH- $\nu$ -Streckschwingung während des H<sub>2</sub>O $\rightarrow$ D<sub>2</sub>O Austauschexperiments ist ein Maß für den Fortgang des diffusiven Transportes durch den Pressling zum ATR-Kristall und ist in Abb. 4 dargestellt. Diese wird zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten ( $D_{\text{eff}}$ ) genutzt.

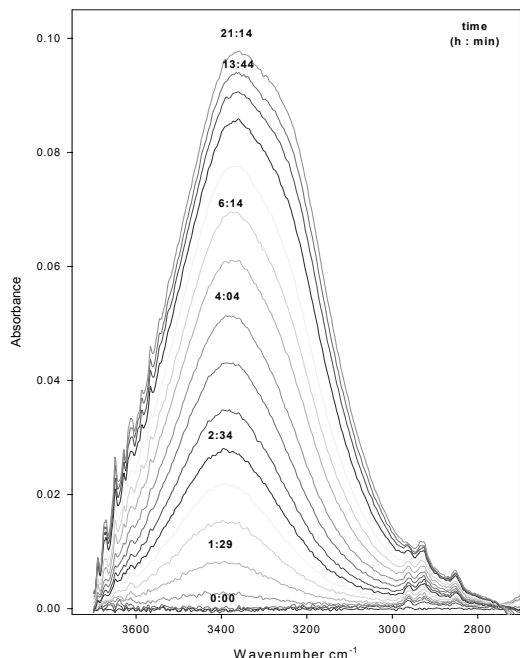


Abb. 4: Entwicklung der Absorbanz der OH- $\nu$ -Streckschwingung während des H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O-Austausches in einem Pressling aus HDPy-Montmorillonit (HDPy-Aufnahme: 37% der KAK).

Die Probe mit der größten Hydrophobie und der geringsten Menge an gebundenen Wasserschichten zeigt den höchsten  $D_{\text{eff}}$  mit einem Mittelwert von  $7.59 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  bei Gesamtdichten von  $1,0\text{-}1,5 \text{ g/cm}^3$  und Wassersättigung der Probe (Abb. 5). Mit zunehmend hydrophilen Oberflächeneigenschaften bei negativer und positiver Ladung nehmen die Diffusionskoeffizienten um bis zu eine Größenordnung ab. Bei geringeren Gesamtdichten kommt es für die

hydrophobe Probe zu keiner Erhöhung des  $D_{\text{eff}}$  (Abb. 6). Bei größeren Porendurchmessern nimmt offenbar der Effekt des Fehlens gebundener Wasserschichten deutlich ab und diese sind keine bestimmende Größe für  $D_{\text{eff}}$  mehr. Eine geringere Wassersättigung (40 % des Porenvolumens) führt zu einem Rückgang vom  $D_{\text{eff}}$  um bis zu einer halben Größenordnung.

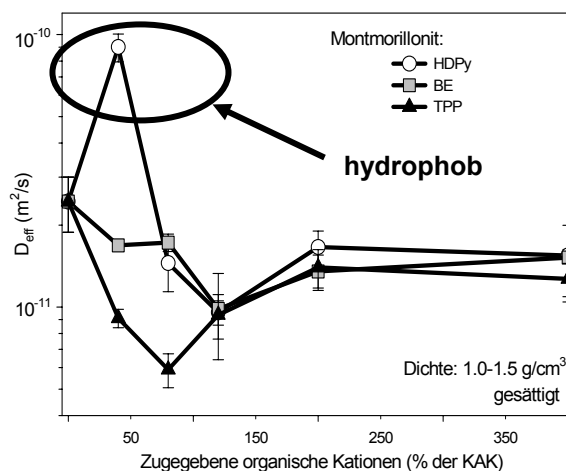


Abb. 5: Diffusionskoeffizienten ( $D_{\text{eff}}$ ) der Organotone in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an organischen Kationen.

Es ist festzustellen, dass die Oberflächenladung und die damit zusammenhängende Benetzbarkeit einen deutlichen Einfluss auf die Menge des an der Oberfläche gebundenen H<sub>2</sub>O und damit auf das für die Diffusion nutzbare Porenvolumen sowie die Porennetzgeometrie haben.

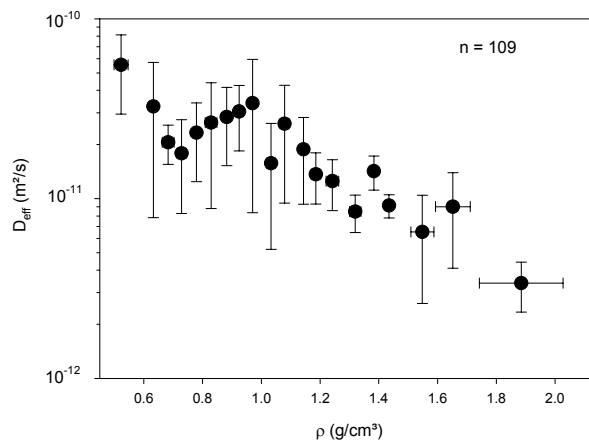


Abb. 6: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der hydrophilen Organotonproben von der Dichte. Unberücksichtigt sind die Diffusionskoeffizienten der

hydrophoben Probe HDPy-Montmorillonit mit einer Aufnahme von 37% der KAK.

## Ausblick

Die Versuche zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von den an die Oberfläche der Organotone gebundenen Wasserschichten. Durch die Modifizierung mit organischen Kationen können auch hydrophobe Bodeneigenschaften exemplarisch simuliert werden und deren Einfluss auf den Wasser- und Nährstofftransport untersucht werden. Die in diesem zeitsparenden Verfahren ermittelten Diffusionskoeffizienten zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen klassischer Diffusionsexperimente. Daher erscheint es aussichtsreich, diese Methode auch für weitere Anwendungen auszubauen, wie die Untersuchung von Transportvorgängen in Abhängigkeit von der Temperatur. Ebenso könnten weitere Stoffgruppen wie gelöste organische Substanz einbezogen werden.

## Danksagung

Die Untersuchungen wurden durch das BMWi unter der Projektnummer 02E 10025 gefördert.

## Literatur

Behnen, J. Riebe, B. (2008) Anion selectivity of organobentonites. *Applied Geochemistry*, **23**, 2746-2752.

Ichikawa, Y., Kawamura, K., Nakano, M., Kitayama, K., Seiki T. and Theramast, N. (2001) Seepage and consolidation of bentonite saturated with pure- or salt-water by method of unified molecular dynamics and homogenization analysis. *Engineering Geology*, **60**, 127-138.

Nakashima Y. (2003) Diffusion of H<sub>2</sub>O in smectite gels: obstruction effects of bound H<sub>2</sub>O layer, *Clays and Clay Minerals*, **51**, 9-22.

Schampera B. & Dultz S. (2009) Determination of diffusive transport in HDPy-montmorillonite by H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O exchange using in situ ATR-FTIR spectroscopy, *Clay Minerals*, **44**, 161-177.