

## **Thermische Integrität von Ton und Tonsteinen**

**Experiment und gekoppelte  
THMC-Simulationen  
(THMC-Sim)**

## Thermische Integrität von Ton und Tonsteinen

Experiment und gekoppelte  
THMC-Simulationen  
(THMC-Sim)

Artur Meleshyn  
Matthias Hinze  
Marvin Middelhoff  
Larissa Friedenber  
Kyra Jantschik

August 2024

### **Anmerkung:**

Das diesem Bericht zugrunde liegende Forschungsvorhaben wurde mit Mitteln der Bundesgesellschaft für Endlagerung (BGE) unter dem Kennzeichen 45185358 durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der GRS.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung der GRS wieder und muss nicht mit der Meinung der BGE übereinstimmen.

## **Deskriptoren**

Bentonit (Calcigel, B25), Friedlandton, geochemische Modellierung, Opalinuston, Permeabilität, Porenmikrostruktur, Quelldruck, Sättigungsgrad, THM-gekoppelte Modellierung

## Zusammenfassung

In dieser Studie wurde der gekoppelte Einfluss von Wärme und Flüssigkeitsperkolation auf das Quellverhalten und die Durchlässigkeit eines verdichteten bayerischen Bentonits, eines intakten Friedlandton und einer intakten tonigen Fazies des Opalinustons untersucht. Der angewandte Versuchsaufbau sieht vor, dass (i) eine lufttrockene Tonprobe, die sich in einer Miniatur-Oedometerzelle befindet, und die Opalinustonporenlösung auf eine Zieltemperatur erhitzt und von (ii) einer Probensättigung bei einem beidseitig angelegten Lösungsdruck von 7 MPa sowie (iii) einer Permeabilitätsmessung bei der Zieltemperatur gefolgt werden. Die Versuche wurden von der Quecksilberporosimetrie und Karbonatgehaltsanalysen begleitet. Bei bayerischem Bentonit wurde eine nicht-monotone Temperaturabhängigkeit der Übersättigung beobachtet, die auf die zunehmende Dichte des außerhalb der Smektit-Zwischenschichten befindlichen Porenwassers zurückzuführen ist. Für den Quelldruck und die Permeabilität der drei Tone wurde eine nicht-monotone Temperaturabhängigkeit festgestellt. Der Quelldruck nahm bei Temperaturen  $\leq 60$  °C für bayerischen Bentonit und Opalinuston und  $\leq 100$  °C für Friedlandton ab, vermutlich aufgrund des abnehmenden Hydratationsdrucks. Die Permeabilität blieb in diesen Temperaturbereichen konstant, was auf das unveränderte Porengefüge zurückzuführen ist. Bei höheren Temperaturen stieg der Quelldruck monoton an, vermutlich aufgrund des zunehmenden osmotischen Drucks im Zusammenhang mit der beobachteten Mineralauflösung. Dieser Anstieg ging bei bayerischem Bentonit und Friedlandton mit einer monotonen Zunahme der Permeabilität einher, die auf zunehmende Poreneingangsdurchmesser und Makroporenanteile zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu nahm die Durchlässigkeit von Opalinuston zwischen 60 und 100 °C um mehr als das Doppelte ab, was auf die beobachtete Zersetzung von Karbonaten und die vermutete Umlagerung von Tonmineralteilchen zurückzuführen ist, und blieb jenseits von 100 °C konstant.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Experimente und der begleitenden Analysen wurde die THM-Modellierung des Bentonits B25 und die geochemische Modellierung des Bentonits B25 und Opalinustons durchgeführt, die einen Beitrag zum besseren Verständnis des Temperatureffektes auf die untersuchten Tone aber auch zur Identifizierung offener Fragen bezüglich der Implementierung der verwendeten Modellierungsmethoden leisteten.

## **Datenverfügbarkeit**

Auf die Messdaten, die den hier veröffentlichten experimentellen Ergebnissen zugrunde liegen, kann über 10.17632/zmzs2b6xnh.1 zugegriffen werden.

## **Danksagung**

Dem Bereich Standortauswahl der Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH (vertreten durch Abteilungsleiter Sicherheitsuntersuchungen PD Dr. Wolfram Rühaak, Projektbetreuung Merle Bjorge) für die herausfordernde Fragestellung und Finanzierung des Projektes sowie fruchtbare Diskussionen über seine Ergebnisse. Unseren GRS-Kolleg:Innen Michael Kröhn für die Entwicklung und Betreuung der Fertigstellung der fünf Entwicklungsstufen der Oedometerzelle und die Mitwirkung bei der Entwicklung der ersten, hausinternen Version des Versuchsstandes, Julia Gose für die tatkräftige Mitwirkung an der Entwicklung und Durchführung der Tests der Entwicklungsstufen der Oedometerzelle und der ersten, hausinternen Version des Versuchsstandes, Veronika Prause für die Vorbereitung der Opalinustonporenlösung, Viktor Gillich für die Tests und Modifikationen des Versuchsstandes, die Probenvorbereitung, die Durchführung der Versuche, die Probenahmen und die Mitwirkung bei den Wärmeleitfähigkeitsmessungen, Nadine Zilling für die Karbonatbombenmessungen und Dr. Tina Scharge für die Koordination der Laborarbeiten. Dr. Lan Nguyen-Thanh (Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt) für die Zurverfügungstellung im Rahmen des Unterauftrags „Analysen\_THMC-Sim“ (Auftragsnummer 3573 - 45185358 - AN430020) von Daten zur mineralogischen Zusammensetzung der untersuchten Tone und Messdaten der Quecksilberporosimetrieanalysen von ausgewählten Probekörpern, die von Dr. Neven Ukrainczyk und Dipl.-Ing. (FH) Yvette Schales (Institut für Werkstoffe im Bauwesen, Technische Universität Darmstadt) durchgeführt wurden. Fa. GL Test Systems GmbH (Heiligenstadt, Geschäftsführer Dr. Eberhard Jahns) für die Entwicklung und Fertigstellung des Versuchsstandes. Dr. Stephan Kaufhold (BGR) für die Zurverfügungstellung des Bentonits B25. Dr. Ben Laurich (BGR) und Dr. David Jaeggi (Swisstopo) für die Zurverfügungstellung des Opalinustons. Dr. Jörn Kasbohm (Jörn Kasbohm – Consulting) für die Probenahme und die Zurverfügungstellung des Friedlandtons. Dr. Christian Ostertag-Henning (BGR) für den Hinweis zur Passivierung der Oedometerzellen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Materialien und Methoden.....</b>	<b>5</b>
2.1	Lösung und Tone.....	5
2.2	Karbonatgehaltsbestimmung .....	11
2.3	Quecksilberporosimetrie .....	12
2.4	Quelldruck- und Permeabilitätsmessungen.....	13
2.4.1	Aufbau und Funktionsweise der Oedometerzellen .....	13
2.4.2	Referenzpermeabilität der Oedometerzellen .....	14
2.4.3	Versuchsaufbau und -durchführung bei temperierten Messungen .....	16
2.4.4	Kalibrierung der Quelldruckmessung .....	21
2.5	Wärmeleitfähigkeit .....	25
2.6	Versuchsprogramm .....	28
2.7	Modellierung .....	31
2.7.1	Geochemische Modellierung .....	31
2.7.2	Thermisch-hydraulisch-mechanisch gekoppelte Modellierung .....	39
<b>3</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>45</b>
3.1	Quecksilberporosimetrie .....	45
3.1.1	Bentonit B25.....	48
3.1.2	Friedlandton.....	50
3.1.3	Opalinuston .....	50
3.2	Karbonatgehalt .....	51
3.3	Wärmeleitfähigkeit .....	52
3.4	Sättigungsgrad .....	54
3.5	Quelldruck und Permeabilität.....	55
3.5.1	Bentonit B25.....	55
3.5.2	Friedlandton.....	60
3.5.3	Opalinuston .....	64
3.6	Modellierung.....	68

3.6.1	Geochemische Modellierung .....	68
3.6.2	Thermisch-hydraulisch-mechanisch gekoppelte Modellierung .....	84
<b>4</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>97</b>
4.1	Sättigungsgrad .....	97
4.2	Quelldruck .....	102
4.3	Permeabilität.....	107
<b>5</b>	<b>Abschließende Bemerkungen.....</b>	<b>113</b>
	<b>Literatur .....</b>	<b>117</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>131</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>137</b>

# 1 Einleitung

Typische Konzepte für generische Endlagerstandorte in Tongesteinen sehen eine Einlagerung der Abfälle in einer Teufe von etwa 600 bis 800 Metern vor /JOB 17/, zum Beispiel in der tonigen Fazies des Opalinustons (Süddeutschland) als Wirtsgesteinsformation /BGE 20/. Nach diesen Konzepten werden die geotechnischen Barrieren und Verschlusselemente, die zusammen mit dem Tongestein für die Isolierung der Abfälle sorgen sollen, auf Bentonit und aufbereitetem Ausbruchmaterial basieren. Infolge von Wechselwirkungen mit Formationswässern aus dem Wirtsgestein bei erhöhten Temperaturen im Endlager können diese und das Tongestein mikrostrukturelle und mineralogische Umwandlungen erfahren, die ihre Isolationseigenschaften beeinträchtigen können /BRA 19/. Daher hat der Gesetzgeber den Grenzwert von 100 °C an der Oberfläche der Abfallbehälter vorsorglich festgelegt, bis Forschungsergebnisse zum Einfluss der höheren Temperaturen auf das Wirtsgestein eine etwaige Anpassung auf einen wissenschaftlich fundierten Grenzwert ermöglichen /BGB 17/. Die Endlagerkonzepte sehen auch vor, dass tonbasierte Versatz und Verschlusselemente ihre günstige Isolationseigenschaften, wie hoher Quelldruck und geringe Wasser- oder Gaspermeabilität, auch über die thermische Phase des Endlagers hinaus beibehalten /BGE 22/.

Seit dem Aufkommen von Bentonit-basierten Endlagerkonzepten wurden umfangreiche experimentelle Studien unternommen, um den Temperatureffekt auf das Quellverhalten von verdichteten Bentoniten zu quantifizieren und zu verstehen. Die Arbeit /PUS 90/ argumentiert auf der Grundlage einer theoretischen Untersuchung von Na- und Ca-GMM-Tonen (GMM steht für „generisches Mikrostrukturmodell“) bei Trockendichten von 1,6–2,1 g/cm<sup>3</sup> und Temperaturen von 20, 90 und 130 °C, dass der Quelldruck bei Na-Bentoniten mit der Temperatur zunehmen und bei Ca-Bentoniten abnehmen sollte. Die Studie /YE 20/, basierend auf experimentellen Ergebnissen für einen Na-Bentonit GMZ01 bei Trockendichten von 1,3–1,7 g/cm<sup>3</sup> und Temperaturen von 20–80 °C, den theoretischen Daten von /PUS 90/ und den experimentellen Daten aus drei anderen Studien zu FEBEX- /VIL 10/, MX-80- und Bikaner-Bentoniten bei Trockendichten von 1,3–1,7 g/cm<sup>3</sup> und Temperaturen von 20–90 °C schlussfolgerte jedoch, dass der Temperatureffekt nicht von der Identität des dominierenden Zwischenschichtkations, sondern von der angewendeten vertikalen Spannung abhängt: Das Quellungspotenzial steigt mit der Temperatur bei Spannungen unter etwa 0,1 MPa und nimmt bei höheren Spannungen ab. Diese Vermutung deckt sich mit der Beobachtung von /ROM 05/ für FEBEX-Bentonit bei einer Trockendichte von 1,6 g/cm<sup>3</sup> und Temperaturen von 30–80 °C, dass die

Quelldehnung mit steigender Temperatur bei einer vertikalen Spannung von 0,5 MPa abnimmt. Bei einer vertikalen Spannung von 3 MPa konnte in der letztgenannten Studie jedoch kein klarer Trend beobachtet werden, da die Ergebnisse stark streuten, ähnlich wie in der späteren Studie /VIL 10/. In einem weiteren Widerspruch zu dem Vorschlag von /YE 20/ wurde in einer Untersuchung des Na-Bentonits GMZ01 bei Trockendichten von 1,5–1,7 g/cm<sup>3</sup> und Temperaturen von 25–90 °C bei allen untersuchten vertikalen Spannungen im Bereich von 0,01–0,8 MPa mit der Temperatur zunehmende Quelldehnungen gemessen /XIA 20/.

Für Calcigel-Bentonit bei Trockendichten von 1,56–1,59 g/cm<sup>3</sup> und Temperaturen von 22 und 80 °C wurde herausgefunden, dass eine Erhöhung der Temperatur keinen Einfluss auf die volumetrische Schwindungsdehnung bei Vortrocknung hat, aber die hydraulische Leitfähigkeit signifikant erhöht und den Quelldruck leicht verringert /LAN 18/. In der Untersuchung von Kunigel-V1-, Volclay-, Kunibond-, MX-80- und Kunigel-GX-Bentoniten bei Trockendichten von 0,9–1,9 g/cm<sup>3</sup> und Temperaturen von 25, 50 und 80 °C /RUA 22/ wurde beobachtet, dass der Quelldruck bei Bentoniten, bei denen 95 % der Körner kleiner als 0,07 mm sind, mit der Temperatur zunimmt und bei Bentoniten, bei denen 50 % der Körner größer als 0,07 mm sind, abnimmt. In ähnlicher Weise wurde für hochdichte MX-80-Bentonitpellets mit einer Größe von < 3 mm bei gesättigten Schüttdichten von 1,66 und 1,93 g/cm<sup>3</sup> und Temperaturen von 22, 65 und 75 °C ein abnehmender Quelldruck bei steigender Temperatur beobachtet /PUS 03/. Im Gegensatz zu den beiden letztgenannten Beobachtungen berichtet die Studie /LIU 22/ für einen GMZ-Bentonit bei einer Trockendichte von 1,45 g/cm<sup>3</sup> und Temperaturen von 20–80 °C mit 84 % der Körner größer als 0,07 mm einen Anstieg des Quelldrucks mit steigender Temperatur.

Die oben genannten Untersuchungen zum Quellverhalten beschränkten sich auf Temperaturen unter 100 °C, da es technisch schwierig ist, ein Sieden des Wassers während des Versuchs zu verhindern. Es ist weit weniger schwierig, einen geeigneten Versuchsaufbau für die Messung der Wasserpermeabilität oder der hydraulischen Leitfähigkeit von Bentoniten zu realisieren. So wurde in einer Untersuchung des Kyungju-Bentonits mit Trockendichten von 1,4–1,8 g/cm<sup>3</sup> berichtet, dass der Quelldruck mit Temperaturen im Bereich von 20–80 °C ansteigt /CHO 00/. Die hydraulische Leitfähigkeit konnte in dieser Studie auch bei höheren Temperaturen untersucht werden und zeigte einen Anstieg um bis zu einer Größenordnung bei Temperaturen im Bereich von 20–150 °C über den Anstieg um das 5,5-fache hinaus, der aufgrund der Abnahme der Viskosität in diesem Temperaturbereich erwartet wird /PHI 80/. Für FEBEX-Bentonit bei einer Trockendichte

von  $1,6 \text{ g/cm}^3$  und Temperaturen von  $30\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$  berichtete die Studie /VIL 10/ einen geringeren Anstieg der hydraulischen Leitfähigkeit mit der Temperatur als aufgrund von Änderungen der Wasserviskosität erwartet. Diese Anstiegstendenz war jedoch bei einer Trockendichte von  $1,5 \text{ g/cm}^3$  nicht so deutlich, wobei die hydraulischen Leitfähigkeiten bei  $60\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$  die aus Viskositätsänderungen erwarteten Werte überstiegen. Für MX-80-Bentonit bei einer Trockendichte von  $1,56 \text{ g/cm}^3$  und Temperaturen von  $20\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde nur eine minimale Auswirkung auf die hydraulischen Eigenschaften des Bentonits nach Korrektur der Viskosität berichtet /DAN 17/.

Bei den oben genannten Studien handelt es sich um Versuchsaufbauten zur Durchführung von Messungen bei Zieltemperaturen. Bei einem anderen experimentellen Ansatz werden Bentonite bei Zieltemperaturen vorbehandelt und die Messungen nach dem Abkühlen der Proben unter Laborbedingungen durchgeführt. /PUS 00/ berichtete für MX-80-Bentonit mit 90 % der Körner kleiner als  $0,5 \text{ mm}$  und einer Trockendichte von  $1,9 \text{ g/cm}^3$ , der bei Temperaturen von  $90, 100$  und  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  mit Wasserdampf vorbehandelt wurde, über eine Abnahme des Quelldrucks um 70 %, 30 % bzw. 0 % sowie über eine Zunahme der hydraulischen Leitfähigkeit um mindestens eine Größenordnung. Eine Vorbehandlung mit Wasserdampf bei  $110, 125$  und  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  von hochdichten MX-80-Bentonitpellets mit einer Größe von  $< 3 \text{ mm}$  bei gesättigten Schüttdichten von  $1,75$  und  $1,85 \text{ g/cm}^3$  führte in einer weiteren Studie /PUS 03/ ebenfalls zu einer erheblichen Abnahme des Quelldrucks. In /OUH 10/ wurde ein Na-Bentonit-Pulver mit Wasser bis zur Flüssigkeitsgrenze gemischt und 72 Stunden lang bei Temperaturen von  $25\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, bevor er auf eine Trockendichte von  $1,56 \text{ g/cm}^3$  verdichtet und hinsichtlich der hydraulischen Leitfähigkeit untersucht wurde. Im Vergleich zum Wert bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden bei Temperaturen  $\leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$  keine signifikanten Veränderungen festgestellt, während die hydraulischen Leitfähigkeiten bei  $150$  und  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  um das Zwei- bis Dreifache höher waren. Ein Erhitzen von MX-80- und Deponit-CaN-Bentoniten mit Trockendichten von  $1,45\text{--}1,63 \text{ g/cm}^3$  und von Friedlandton mit Trockendichten von  $1,72\text{--}1,82 \text{ g/cm}^3$  bei Maximaltemperaturen von etwa  $105, 120$  bzw.  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  für etwa 1,5 Jahre im Testpaket 1 und 3–4 Jahre im Testpaket 2 des In-situ-ABM-Experiments führten zu keiner signifikanten Änderung des Quelldrucks von Bentoniten und der hydraulischen Leitfähigkeit aller Tone bei Messungen mit ausgebohrten Proben bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (Kumpulainen & Kiviranta, 2011; Kumpulainen et al, 2016). Lediglich für Friedlandton wurde im Testpaket 2 eine etwa dreifache Abnahme des Quelldrucks beobachtet.

Ziel der vorliegenden, vom Bereich Standortauswahl der Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH konzipierten und beauftragten Studie ist es, durch Messungen bei Zieltemperaturen im Bereich 35–150 °C einen Beitrag zur Verbesserung des diskutierten Kenntnisstandes über die Quellfähigkeit und die hydraulischen Eigenschaften von Tonen zu leisten. Calcigel-Bentonit und Friedlandton, die in den diskutierten Experimenten als Versatzmaterial untersucht wurden, werden hier zusammen mit Opalinuston untersucht. Sowohl der Friedlandton als auch der Opalinuston stellen derzeit zwei potenzielle Wirtsgesteine und damit potenzielle Tonmaterialien dar, die nach dem Ausbruch und der Aufbereitung als Versatzmaterial verwendet werden können. Dafür wird der gekoppelte Einfluss der Wärme und Fluidperkolation auf diese drei Tone in Laborversuchen bei einem für die potentielle Endlagerteufe relevanten Fluiddruck von 70 bar untersucht und in thermisch-hydraulisch-mechanisch (THM) bzw. thermisch-chemisch (TC) gekoppelten Modellen simuliert.

## 2 Materialien und Methoden

### 2.1 Lösung und Tone

In den nachfolgend beschriebenen Experimenten wurden drei verschiedene Tone in Wechselwirkung mit Opalinustonporenlösung (Pearson-Wasser) vom Typ A1 /PEA 99/ untersucht. Die Lösungszusammensetzung bei 25 °C ist in Tab. 2.1 aufgeführt. Das Reinstwasser für die Lösungsherstellung wurde drei Stunden und die fertige Lösung anschließend zwei Stunden mit Ar durchgeblubbert. Für die anschließende pH-Wert-Einstellung auf 7,6 wurde ein leichter Ar-Strom über das offene Gefäß mit Lösung gelegt, welches anschließend mit Alufolie vor Licht geschützt aufbewahrt wurde.

Die untersuchten Tone sind Bayrischer Bentonit (Calcigel), Opalinuston aus der tonigen Fazies und Friedlandton. Der Bayrische Bentonit, der bereits im Schachtverschluss Salzetfurth bei einer Dichte von 1,6 g/cm<sup>3</sup> und bei einer Fluiddruckbelastung von bis zu 70 bar erfolgreich eingesetzt wurde /BRE 02/, /SIT 03/, wurde von Stephan Kaufhold (BGR) zur Verfügung gestellt und stammt aus der Charge B25. Der Opalinuston wurde im Felslabor Mont Terri (Schweiz) gewonnen (Bohrung BLT-A7 vom 2013 /LAU 19/ und Bohrung BFS-B12 vom 31.10.2022; das Probenmaterial aus der Bohrung BLT-A7 wurde für das Ausarbeiten der Methode und die ersten Tests aufgebraucht, während die im Folgenden dokumentierten Ergebnisse mit dem Probenmaterial aus der Bohrung BFS-B12 gewonnen wurden). Der Friedlandton stammt aus der Tongrube Siedlungsscholle nahe Friedland in Mecklenburg-Vorpommern (Probenmaterial abgebaut im Ost-Feld im September/Oktober 2022, Probenahme im Außenlager am 12.01.2023). Für die Hauptversuche wurden aus den drei Materialien zylindrische Probekörper mit einer Höhe von 20 mm und einem Durchmesser von 22 mm hergestellt. Für jedes Material war ein etwas anderes Verfahren zur Probenpräparation nötig.

**Tab. 2.1** Zusammensetzung der verwendeten Opalinustonporenlösung Typ A1

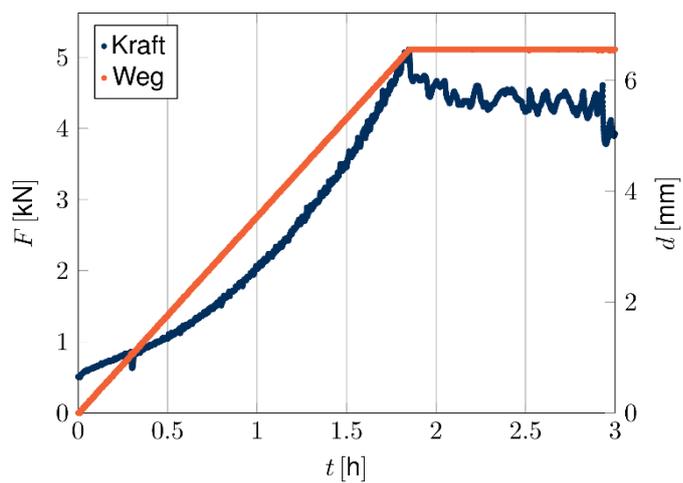
Chemikalie	Formel	Einwaage [g/kg]*
Natriumchlorid p. a.	NaCl	12,38
Kaliumchlorid p. a.	KCl	0,12
Magnesiumchlorid p. a.	MgCl <sub>2</sub>	1,61
Calciumchlorid p. a.	CaCl <sub>2</sub>	2,86
Strontiumchlorid p. a.	SrCl <sub>2</sub>	0,08
Natriumsulfat p. a.	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,00
Natriumhydrogencarbonat p. a.	NaHCO <sub>3</sub>	0,04

\*) Zahlenwerte in g pro kg Reinstwasser

Der Bayrische Bentonit B25 wurde als Pulver (gesiebt < 355 µm) in die für die Queldruck- und Permeabilitätsmessung verwendete Oedometerzelle eingefüllt und darin zu einem Probekörper verpresst. Dabei wurde ein Aluminiumstempel mithilfe einer Druckprüfmaschine mit einer Geschwindigkeit von 1 µm/s in den Probenraum der Oedometerzelle eingeführt und dabei das darunter befindliche Bentonitpulver bis zu einer Trockendichte von 1,6 g/cm<sup>3</sup> verdichtet (Abb. 2.1). Der zeitliche Verlauf der Kompaktion wurde für jeden Versuch aufgezeichnet und ist beispielhaft in Abb. 2.2 dargestellt. Nach Erreichen der Zielhöhe wurde der Probekörper jeweils noch für etwa die Hälfte der Zeit, die zur Kompaktion benötigt wurde, im eingespannten Zustand in der Prüfmaschine gehalten. Dadurch kommt es zu einer Homogenisierung des Probekörpers /YE 14/ und einem entsprechenden leichten Rückgang der gemessenen mittleren Kraft. Die leichte Oszillation der Kraft während des Haltevorgangs ist auf die Wegregelung der Druckprüfmaschine zurückzuführen. Die maximale Last während des Kompaktionsvorgangs ist für jeden Probekörper in Tab. 2.4 angegeben.



**Abb. 2.1** Probenpräparation des Bayrischen Bentonits B25

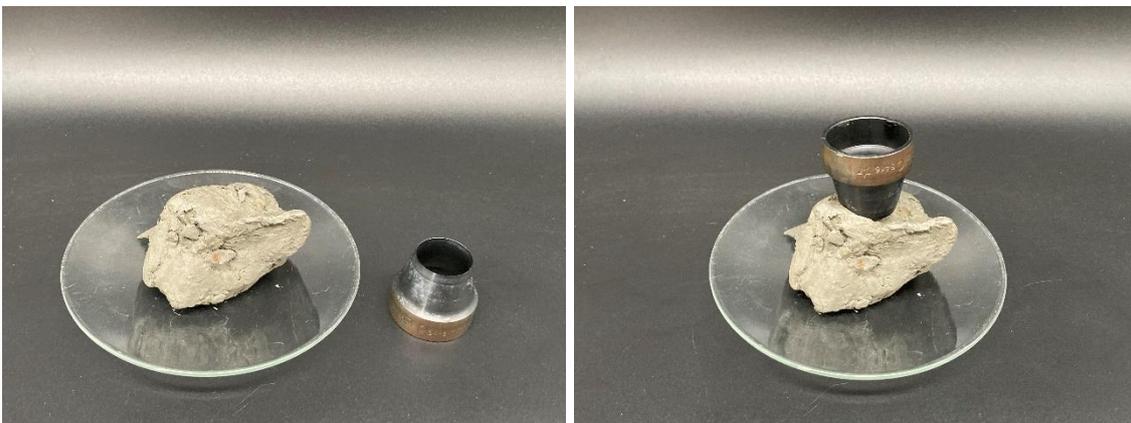


**Abb. 2.2** Weg- (orange) und Kraftverlauf (blau) während der Kompaktion eines B25 Probekörpers

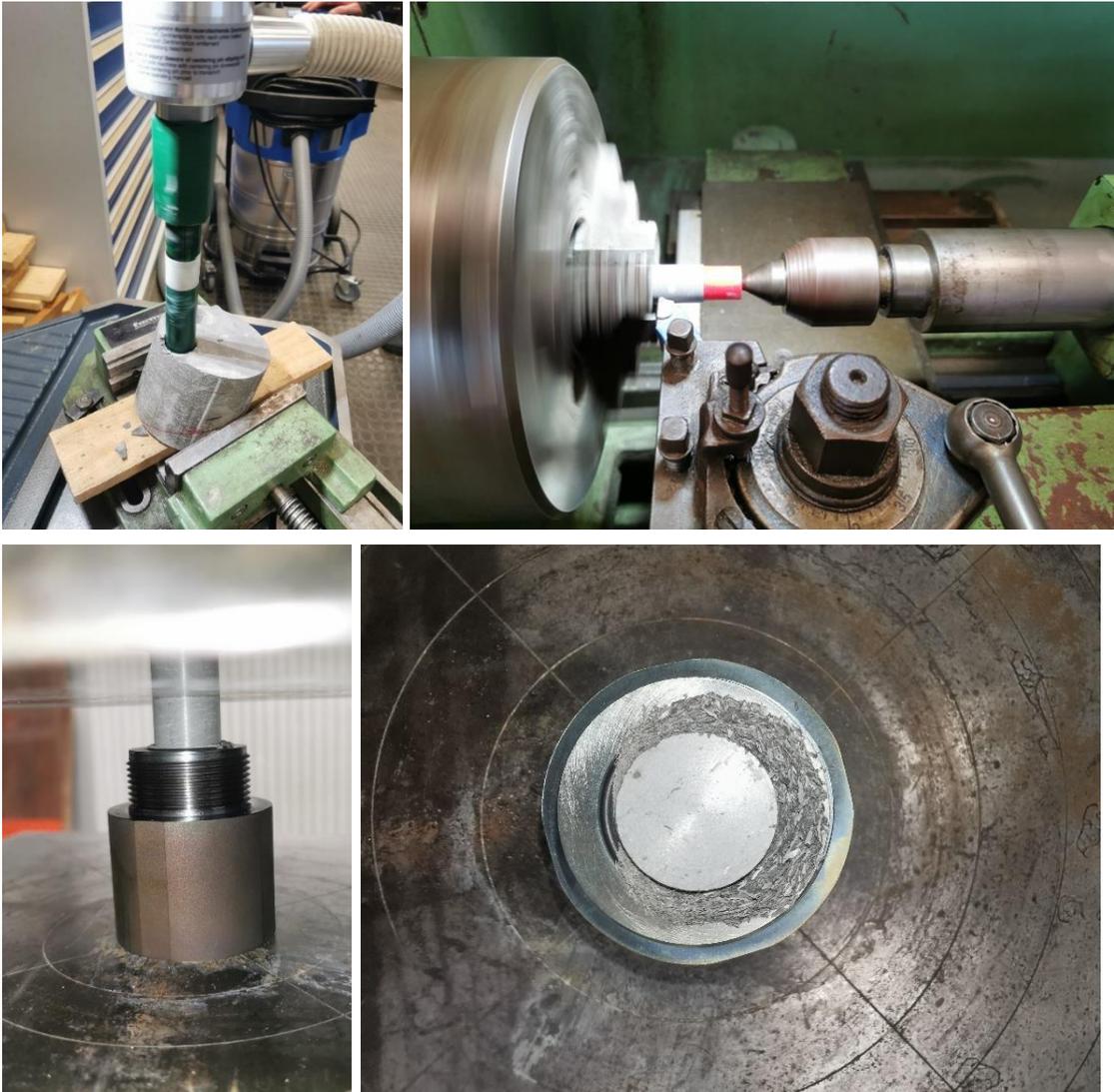
Aus dem weichen Friedlandton konnten händisch mit einem Stanzwerkzeug zylindrische Probekörper mit einem etwas geringeren Durchmesser als in der Oedeometerzelle

extrahiert werden (Abb. 2.3). Ähnlich wie beim Bayrischen Bentonit wurden diese Probenkörper dann in der Oedometerzelle mithilfe des Aluminiumstempels sowie der Druckprüfmaschine mit einer Geschwindigkeit von  $1 \mu\text{m/s}$  bis auf die Zielhöhe von 20 mm und eine Trockendichte von  $2,0 \text{ g/cm}^3$  verpresst. Analog zum Vorgehen bei B25 wurde eine Haltezeit nach Erreichen der Zielhöhe eingehalten und die maximale Last bei der Kompaktion erfasst (Tab. 2.5).

Zur Herstellung der Opalinustonproben wurden aus den vorhandenen Bohrkernen kleinere Teilkern senkrecht zur Schichtung gebohrt und auf eine Höhe von 20 mm sowie einen Durchmesser von 22,5 mm an einer Drehbank abgedreht (Abb. 2.4 oben).



**Abb. 2.3** Probenpräparation des Friedlandtons



**Abb. 2.4** Probenpräparation des Opalinustons

Anschließend wurde der Teilkern mithilfe einer Druckprüfmaschine auf die mittlere Komponente der Oedometerzelle gepresst, wobei kleinere Tonspäne am Rand der Probe abgeschert wurden (Abb. 2.4 unten). Durch dieses Einbauverfahren können Umläufigkeiten um die Probe in der Oedometerzelle während der Permeabilitätsmessung vermieden werden. In den ersten Versuchen bei 35 °C, 60 °C und 100 °C wurden zunächst kleinere Teilkern aus dem mittleren Bohrkernabschnitt des Opalinustons (Abb. 2.5) verwendet, für welche allerdings keine Abdichtung der Umläufigkeiten erreicht und somit keine Permeabilitätsmessungen vorgenommen werden konnten. Dieser Bohrkernabschnitt besteht überwiegend aus einem Ton, der im Folgenden aufgrund seines Erscheinungsbildes Opalinuston „weiß“ genannt wird. Daraufhin wurden für die weiteren Versuche die beiden anderen, dunkleren Bohrkernabschnitte verwendet, die im Folgenden Opalinuston „grau“ genannt werden.



**Abb. 2.5** Der für die Probenpräparation verwendete Opalinuston-Bohrkern

Der Wassergehalt der untersuchten Tone wurde durch Bestimmung des Trocknungsverlustes bei 105 °C für 24 Stunden gemessen. Die Korndichte wurde an gemahlenem und bei 105 °C für 24 Stunden getrocknetem Probenmaterial mit einem Pyknometer (Ultra-pyknometer 1000, Quantachrome Instruments, Boynton Beach, Florida, USA) nach /DIN 19/ mit sechsfacher Wiederholung ermittelt. Die Ergebnisse der Wassergehalts- und Korndichtemessung sind in Tab. 2.2 zu finden, die eine Übersicht der Material- und Probekörpereigenschaften für die untersuchten Tone gibt. Die mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Tone ist in der Tab. 2.3 zusammengefasst.

**Tab. 2.2** Eigenschaften der Tone und der daraus präparierten Probekörper

Eigenschaft	B25	FRT	OPA*
initialer Wassergehalt [-]**	0,0976	0,0863	0,0274
Korndichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,68	2,73	2,72
Trockendichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,60	2,00	2,33
Porosität [-]	0,4030	0,2673	0,1434
Sättigungsgrad [-]	0,39	0,65	0,45
Probenmasse [g]	13,35	16,52	18,20
Probenhöhe [mm]	20		
Probendurchmesser [mm]	22		
Probenvolumen [mm <sup>3</sup> ]	7.602,65		

\*) Trockendichte, Porosität, Sättigungsgrad und Probenmasse stellen Mittelwerte aus den gemessenen Probekörpern dar.

\*\*\*) Anteil der Probenmasse

**Tab. 2.3** Mineralogische Zusammensetzung (%) nach der BGMN-Rietveld-Methode aus den Röntgenpulverdiffraktometrie der untersuchten Tone<sup>1</sup>

Mineral	B25	FRT	OPA
Ca-Smektit	44	–	–
Illit-Smektit-Wechselagerung	–	6	3
Illit_1Mt	5	53	2
Illit_2M1	23	4	18
Chlorit	–	2	4
Kaolinit	14	20	40
Σ Tonminerale	86	85	67
Quarz	11	13	11
Orthoklas	1	–	2
Albit	2	2	2
Pyrit	–	–	1
Calcit	–	–	14
Siderit	–	–	1
Dolomit	–	–	1
Σ Minerale	100	100	99

<sup>1</sup>) /NGU 23/.

## 2.2 Karbonatgehaltsbestimmung

Dreifache Bestimmungen des Karbonatgehaltes der untersuchten Tone wurden mit Karbonatbombenmethode /MÜL 71/, /KLO 94/ durchgeführt. Dafür wurde 1 mL 6 M HCl-Säure (Honeywell Fluka™ 37 % HCl, Puriss. p.a., Charlotte, North Carolina, US) verwendet, um Karbonatminerale in 200 mg Probe zu zersetzen. Der Druck des dabei freigesetzten CO<sub>2</sub>-Gases wurde mit einem Präzisionsdruckaufnehmer (FDAD3302A, Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH, Holzkirchen) gemessen (Abb. 2.6). Die Nachweisgrenze dieser Methode bei der verwendeten Probenmasse von 200 mg beträgt 1,4 Gewichts%.

---

<sup>1</sup> Die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen der in diesem Projekt eingesetzten Tone (vor und nach den Quelldruck- und Permeabilitätsmessungen) wurden im Rahmen eines Unterauftrags der GRS am Institut für Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt und werden zu einem späteren Zeitpunkt in einem gesonderten Bericht veröffentlicht.



**Abb. 2.6** Karbonatbombenmessstand

### 2.3 Quecksilberporosimetrie

Quecksilberporosimetrie-Analysen (engl. Mercury-Intrusion-Porosimetry, MIP) wurden mittels eines Auto-Pore IV 9500-Geräts (Micrometrics, U.S.A.) durchgeführt<sup>2</sup>. Im Vorfeld wurden die Proben mittels des Gefriertrocknungsverfahrens präpariert. Dabei entgasten die Proben schlagartig, indem sie in flüssigen Stickstoff getaucht wurden. Das Verfahren ermöglicht das Austreiben der noch in den Poren verbliebenen Lösung, jedoch ohne die Mikrostruktur der Proben signifikant zu verändern z.B. /DEL 06/, /GAB 16/.

Die MIP-Analysen wurden gemäß /DIN 17/ durchgeführt. Das Verfahren basiert auf dem Prinzip, dass eine nicht-benetzende Flüssigkeit (hier Quecksilber) unter inkrementell ansteigendem Druck in ein poröses Medium injiziert wird. Das Ergebnis ist das kumulative Volumen des in das poröse Medium eingetretenen Quecksilbers ( $V_{Hg}$ ) als Funktion des entsprechenden Poreneingangsdurchmessers ( $d_i$ ) (= kumulative Porenvolumenverteilung). Die Porengrößenverteilung ist die Ableitung der kumulativen Porenvolumenverteilung nach dem dekadischen Logarithmus des Poreneingangsdurchmessers. Beide Verteilungen wurden unter Verwendung des in /JUA 86/ etablierten Ansatzes von Mess-Artefakten bereinigt („geglättet“). Der Bereich wurde auf  $0,2 \log_{10}(d_i)$  festgelegt, was nach der Bereinigung in 5 Werten pro Magnitude resultierte.

---

<sup>2</sup> Die MIP-Messungen erfolgten im Rahmen eines Unterauftrags der GRS an das Institut für Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt. Die Messergebnisse wurden der GRS zur Verfügung gestellt und von uns ausgewertet.

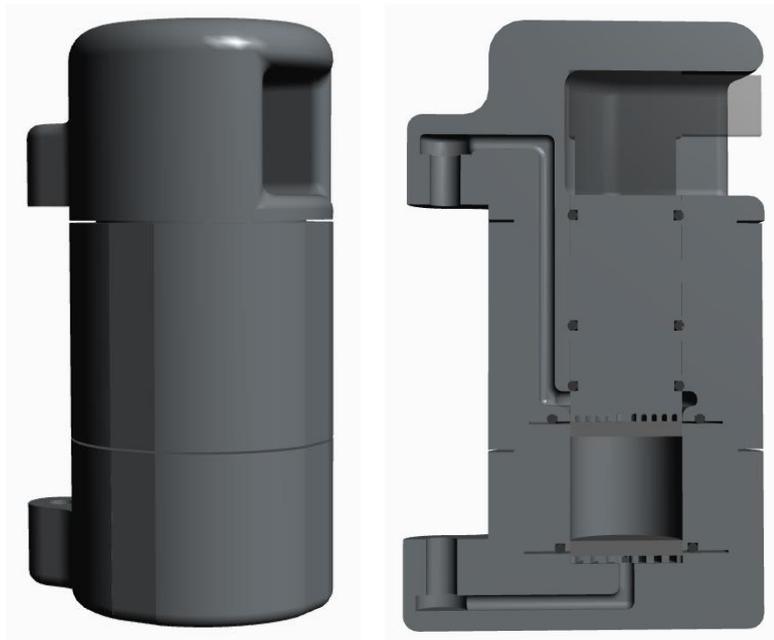
In dieser Studie wurde die Porenklassifikation nach IUPAC-Standard verwendet [THO 15]. Dieser unterscheidet zwischen Mikroporen ( $d_i \leq 2 \text{ nm}$ ), Mesoporen ( $2 \text{ nm} \leq d_i \leq 50 \text{ nm}$ ) und Makroporen ( $50 \text{ nm} \leq d_i$ ). Es muss hier angemerkt werden, dass Mikroporen und ein kleinerer Anteil der Mesoporen in der Analyse nicht erfasst wurden, da das untere Detektionslimit des Geräts 7 nm betrug. Aus diesem Grund wurde der obere Grenzdurchmesser der Mikroporen bzw. der untere Grenzdurchmesser der Mesoporen auf 7 nm verschoben. Diese Verschiebung resultierte zwar in einem Fehler von 5 %, welcher allerdings als vernachlässigbar bewertet wurde.

## **2.4 Quelldruck- und Permeabilitätsmessungen**

### **2.4.1 Aufbau und Funktionsweise der Oedometerzellen**

Für die Quelldruck- und Permeabilitätsmessungen werden Oedometerzellen verwendet, die speziell für die Versuche konstruiert und in einem 3D-Sinterverfahren (Craftcloud® by All3DP und Ohnhäuser GmbH, Wallenstein) hergestellt wurden. Dabei wurde Pulver aus der Titanlegierung TiAl6V4, die sehr hochfest und korrosionsbeständig ist, verwendet. Die Sinterteile wurden mechanisch nachbearbeitet (Gewindeschneiden, Oberflächenglättung) und durch Erhitzung auf 500 °C für etwa vier Stunden wurden die Oberflächen chemisch passiviert.

Die Messzellen (Abb. 2.7) bestehen aus drei Komponenten, die durch Verschraubung verbunden werden können, sowie einem Stempel, der in der oberen Komponente die Kraftübertragung vom Probekörper auf einen Druckkraftsensor ermöglicht (Abb. 2.8). In der mittleren Komponente befindet sich ein freies zylinderförmiges Volumen, in dem während des Versuchs der Probekörper ( $\varnothing 22 \times 20 \text{ mm}$ , Tab. 2.2) zwischen zwei Sinterplatten ( $\varnothing 22 \times 3 \text{ mm}$ ) aus Edelstahl AISI 316L / 1.4404 (Filterronde R20, Porosität 37–42 %, Porengröße 13  $\mu\text{m}$ , Temperaturbeständigkeit 500 °C in einer oxidierenden Atmosphäre, TRIDELTA Siper GmbH, Dortmund) eingespannt ist. Die untere und mittlere Komponente besitzt jeweils einen Anschluss für Fluidleitungen und eine in die Zellwand integrierte Leitung für die Lösungszufuhr zu den Stirnflächen der Probekörper (Abb. 2.7). In der oberen Komponente befindet sich ein freies Volumen zur Aufnahme des Druckkraftsensors DK0-20k-TY4H2 ( $\varnothing 22,4 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ , Nennkraft 20 kN, Nennwert 0,5 mV/V, HAEHNE GmbH, Erkrath) mit einer Betriebstemperatur von bis zu 200 °C (Abb. 2.8). Alle Übergänge zwischen den Komponenten der Messzellen werden durch O-Ringe aus VITON®, die bis 200 °C hitzebeständig sind, abgedichtet.



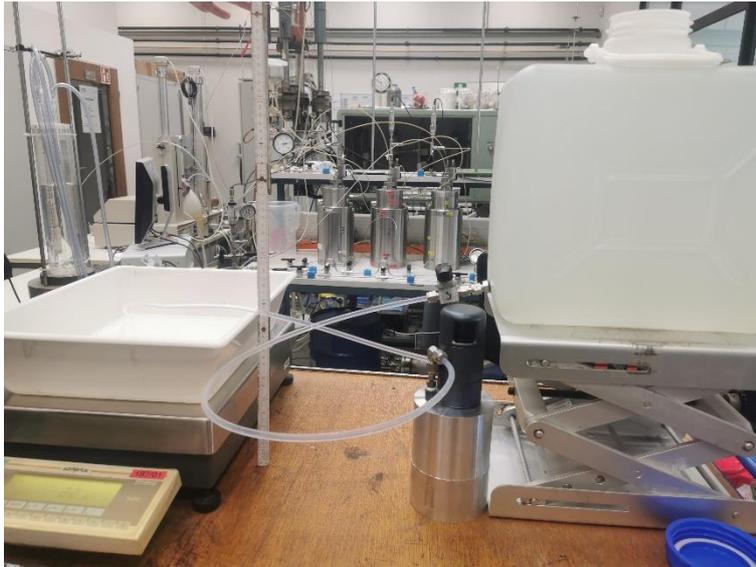
**Abb. 2.7** 3D- und Schnittzeichnung der Oedometerzelle



**Abb. 2.8** Komponenten der Oedometerzelle im Größenvergleich (links) und obere Komponente der Oedometerzelle mit Stempel und Druckkraftsensor (rechts)

#### 2.4.2 Referenzpermeabilität der Oedometerzellen

Zur Ermittlung des Einflusses der Durchströmung der Oedometerzelle zusammen mit den Sinterplatten auf die Permeabilitätsmessung wurde bei Raumtemperatur eine Referenzpermeabilität bestimmt. Hierzu wurde eine der Oedometerzellen mit zwei Sinterplatten im Probenraum mit einer Wassersäule von 30 cm beaufschlagt und die Durchflussrate ermittelt (Abb. 2.9). Bei den dreifachen Messungen wurde der Aufbau jeweils für 120 s durchströmt und alle 10 s die Wassermenge mit einer Analysewaage bestimmt.



**Abb. 2.9** Aufbau zur Messung der Referenzpermeabilität der Oedometerzellen inkl. Sintermetallfilter

Durch lineare Regression wurde daraus die Fließrate berechnet. Bezogen auf die Fläche und entsprechend der Höhe der Sintermetallfilter ergab sich unter Verwendung des Darcy-Gesetzes

$$k = \frac{Q\eta l}{\rho g A \Delta h} \quad (2.1)$$

$k$  [m<sup>2</sup>]: Permeabilität

$Q$  [m<sup>3</sup>/s]: Fließrate

$\eta = 8,9 \cdot 10^{-4}$  Ns/m<sup>2</sup>: Dynamische Viskosität von Wasser

$l$  [m]: Durchströmte Länge

$\rho = 1000$  kg/m<sup>3</sup>: Dichte von Wasser

$g = 9,81$  m/s<sup>2</sup>: Erdbeschleunigung

$A$  [m<sup>2</sup>]: Querschnittsfläche

$\Delta h = 0,3$  m: Höhe der Wassersäule

eine Permeabilität von  $(2,17 \pm 0,11) \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>. Die Permeabilität der Sintermetallfilter werden vom Hersteller mit  $8 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup> angegeben. In der gemessenen Referenzpermeabilität ist also auch der Einfluss der Oedometerzelle (und nicht nur der Sintermetallfilter) enthalten, was durch eine Vergleichsmessung ohne Sintermetallfilter aber mit ähnlichen Fließraten bestätigt werden konnte. Zur korrekten Berechnung der Referenzpermeabilität müssten dementsprechend bei Betrachtung der Fließwege innerhalb der Messzelle teilweise kleinere Querschnittsflächen und eine insgesamt größere durchströmte Länge berücksichtigt werden. Daher ist die oben bestimmte Referenzpermeabilität als

Abschätzung nach unten zu betrachten. Die Permeabilitäten der untersuchten Tonmaterialien liegen aber höchstens in der Größenordnung von  $10^{-19} \text{ m}^2$  und damit mindestens sieben Größenordnungen unter der Referenzpermeabilität. Folglich werden die Messergebnisse durch den Fließwiderstand der Messzelle nicht signifikant beeinflusst.

### **2.4.3 Versuchsaufbau und -durchführung bei temperierten Messungen**

Der prinzipielle Versuchsablauf sieht vor, dass sich vor der Lösungsbeaufschlagung sowohl der Probekörper in der Oedometerzelle als auch die Lösung und die lösungsberührten Komponenten bei der entsprechenden Zieltemperatur im Temperaturgleichgewicht befinden und danach die Aufsättigung der Probekörper bei einem definierten beidseitig angelegten Lösungsdruck (engl.: backpressure) beginnt. Die Anwendung des beidseitig angelegten Lösungsdrucks sorgt dabei für eine gesicherte und erheblich beschleunigte Aufsättigung des Probekörpers /CHA 90/. Während der Aufsättigung wird mithilfe des Druckkraftsensors in der Oedometerzelle der zeitliche Verlauf des Quelldrucks aufgezeichnet. Sobald der Quelldruck ein konstantes Niveau erreicht, werden nacheinander verschiedene Druckunterschiede zwischen der Unter- und Oberseite an der Probe aufgebracht, sodass sich ein Fluss durch die Probe ergibt. Anhand der gemessenen Fließrate (die nach dem Gesetz von Darcy nach einer kurzen Übergangszeit konstante Werte bei konstantem Druckunterschied annimmt) kann die Permeabilität des Probekörpers berechnet werden (Gleichgewichtsmethode).

Die experimentelle Umsetzung des Messvorhabens basiert auf den in /BOU 12/, /DAN 17/ und /LAY 19/ beschriebenen Versuchskonzepten. Nach dem oben beschriebenen Einbau des Probekörpers in die Oedometerzelle wird diese mit eingesetztem Druckkraftsensor derart verschlossen, dass eine axiale Kraft von etwa 1 kN (entspricht ca. 2,6 MPa) auf den Probekörper wirkt. Diese Last wurde gewählt, da sie durch handfestes Verschrauben der Oedometerzelle reproduzierbar eingestellt werden kann sowie deutlich unterhalb der während der Probenherstellung maximal aufgetragenen Last liegt und somit zu keiner signifikanten zusätzlichen Kompression führt.

Die Oedometerzelle befindet sich während des Versuches in einem Druckbehälter (DBHY-10-200, Betriebsdruck bis 10 MPa, Betriebstemperatur bis 200°C, GL Test Systems GmbH, Heiligenstadt), der während des Versuches mit Stickstoff bei einem Druck von 5 MPa gefüllt ist. Dadurch wird die Differenz zwischen dem Lösungsdruck in der Oedometerzelle (während der Aufsättigung bei 7 MPa, während der Permeabilitätsmessung im Bereich 6–8 MPa) und dem Umgebungsdruck begrenzt, um die Dichtheit der

Oedometerzelle zu gewährleisten. Die beiden hydraulischen Leitungen zur Oedometerzelle (Hastelloyrohr VC-THC130, 1/16 " AD, 0,03 " ID, Vici Valco Instruments Co Inc. Texas, USA), die hydraulische Leitung zur Befüllung mit Stickstoffgas (Edelstahlrohr SS-T2-S-035-6ME, 1/8 " AD, 0,035 " WS, Swagelok Company, Ohio, USA) und zur Überwachung des Gasdrucks im Druckbehälter (Druckaufnehmer FDAD3305U, Bereich bis 100 bar Überdruck, Auflösung 0,01 bar, Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH, Holzkirchen) sowie die vieradrige elektrische Leitung für das Signal des Druckkraftsensors werden über Durchführungen im Deckel des Druckbehälters nach außen geführt. Die hydraulischen Leitungen sind jeweils mit einem Zylinder (Volumen jeweils 9,3 ml) einer Präzisions-Doppelpumpenpumpe (Quizix Q5210-HC-A-AH-L, Chandler Engineering, Oklahoma, USA) verbunden. Mit der Pumpe können je Zylinder Fließraten zwischen 31 nl/min und 7,5 ml/min (Genauigkeit  $\pm 0,2\%$  der Fließrate) oder ein Druck bis 68,9 MPa (Genauigkeit  $\pm 0,2\%$  v. E.) geregelt werden. Die Steuerung der Pumpe erfolgt mithilfe der Software QC-A-1000 PumpWorks. Der Druckbehälter samt Oedometerzelle sowie die Pumpenzylinder befinden sich in einer Kammer des Temperaturprüfschranks (Temperaturprüfschrank T190/140, mytron Bio- und Solartechnik GmbH, Heiligenstadt) mit einem Temperaturbereich von 10 K über der Raumtemperatur bis 200 °C mit einer Temperaturkonstanz von  $\pm 0,1$  K (Abb. 2.10). Die Pumpenmotoren und -steuerung sind in einer temperierten Nebenkammer des Temperaturprüfschranks mit einem Temperaturbereich von 10 K über der Raumtemperatur bis 40 °C untergebracht.



**Abb. 2.10** Zwei Temperaturprüfschränke für temperierte Quelldruck- und Permeabilitätsmessungen (links) mit jeweils einem eingebauten Quizix Doppelpumpensystem und einem Druckbehälter zur Aufnahme der Oedometerzelle (rechts)

Ein Reservoir (Volumen ca. 4 l) zur Befüllung der Pumpenzylinder mit Opalinustonporenlösung Typ A1 befindet sich außerhalb des Temperaturprüfschranks und ist über eine hydraulische Leitung (Edelstahlrohr SS-T2-S-035-6ME, 1/8 " AD, 0,035 " WS, Swagelok Company, Ohio, USA) mit den Pumpenzylindern verbunden. Für die Messungen wurden zwei der beschriebenen Versuchsstände verwendet.

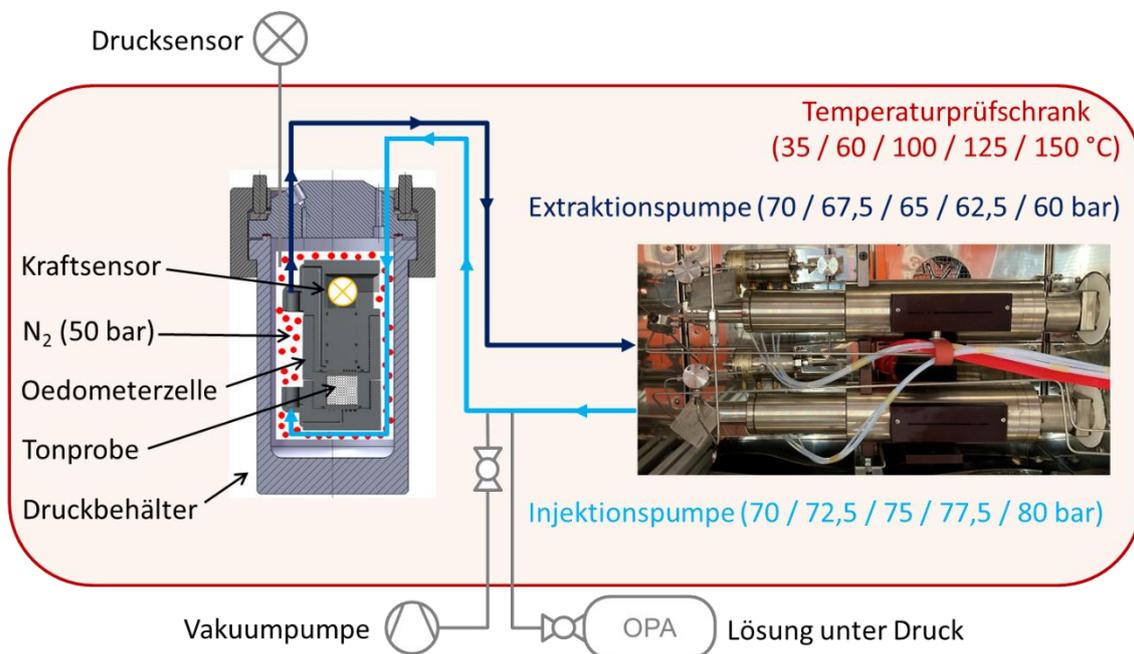
Zu Versuchsbeginn wird die Oedometerzelle samt Probekörper und Druckkraftsensor im Druckbehälter platziert und die hydraulischen und elektrischen Leitungen angeschlossen. Mithilfe einer Vakuumpumpe (Membran-Vakuumpumpe MZ 2C, VACUUBRAND GMBH + CO KG, Wertheim) wird das freie Volumen in der Oedometerzelle, im Druckbehälter sowie den hydraulischen Leitungen derart evakuiert, dass bei der jeweiligen Zieltemperatur ein absoluter Luftdruck von 40 kPa herrscht. Der Temperaturprüfschrank wird auf die jeweilige Zieltemperatur von 35 °C, 60 °C, 100 °C, 125 °C und 150 °C eingestellt und das Erreichen eines Temperaturgleichgewichts im evakuierten Probekörper und in der sich getrennt von dem Probekörper in den Pumpenzylindern befindlichen Lösung abgewartet. Dies kann durch Messung des Drucks in den hydraulischen Leitungen (mit einem zusätzlichen Druckaufnehmer FDAD3303A, Bereich bis 10 bar Absolutdruck, Auflösung 0,001 bar, Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH, Holzkirchen) sowie in den Pumpenzylindern während des Aufheizvorgangs überprüft werden.<sup>3</sup> Der Lösungsdruck in den Pumpenzylindern sowie im Reservoir wird anschließend auf etwa 9,5 MPa erhöht. Durch gleichzeitiges Öffnen der beiden Ventile zu den Leitungen, die zur Ober- und Unterseite des Probekörpers führen, findet eine schlagartige Befüllung des freien Volumens in den Leitungen und der Oedometerzelle sowie der frei verfügbaren Poren im Probekörper verbunden mit einem instantanen Druckabfall auf etwa 3,5 MPa statt. Nach Abkopplung des Lösungsreservoirs mit einem außerhalb des Thermoprüfschranks befindlichen Kugelhahnventil (2-Wege-Kugelhahn SS-41GS2, Swagelok Company, Ohio, USA) wird in beiden Pumpenzylindern (und damit an Ober- und Unterseite des Probekörpers) schrittweise ein Lösungsdruck von 7 MPa eingestellt und konstant gehalten. Parallel dazu wird der Gasdruck im Druckbehälter bis auf 5 MPa schrittweise erhöht. Während der Lösungsdruck von der Pumpensteuerung konstant bei 7 MPa gehalten wird, wird das Kraftsignal des Druckkraftsensors zusammen mit den Pumpenparametern erfasst und im Minutentakt aufgezeichnet, bis der ermittelte Quelldruck (bei den untersuchten Materialien nach etwa zwei bis vier Tagen) ein konstantes Niveau erreicht.

---

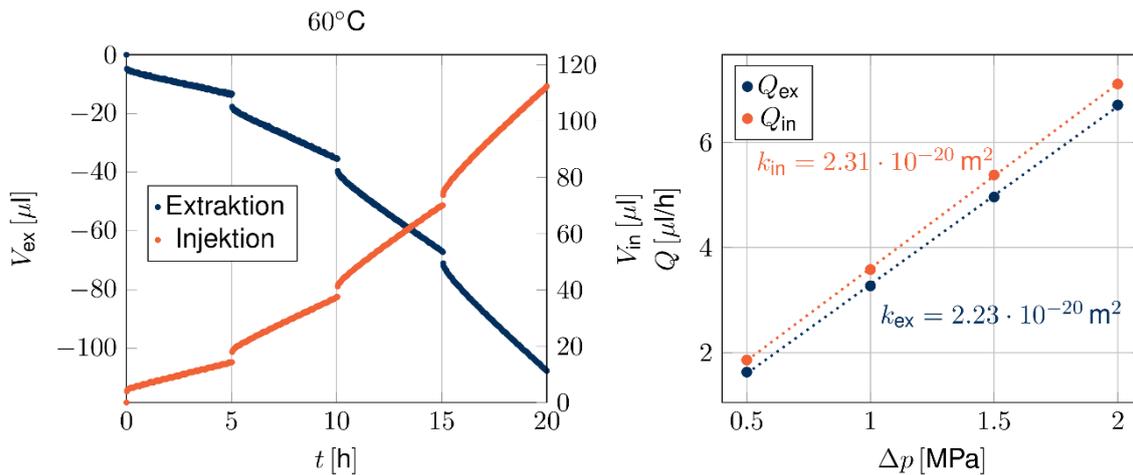
<sup>3</sup> Nachdem die gemessenen Drücke konstante Werte annehmen, kann von einem Temperaturgleichgewicht ausgegangen werden, da das Systemvolumen während des Aufheizvorgangs konstant bleibt.

Anschließend beginnt die Permeabilitätsmessung. Dazu werden nacheinander verschiedene Druckunterschiede zwischen Unter- und Oberseite des Probekörpers mithilfe der Druckregelung der Pumpe eingestellt. Dabei werden die Druckdifferenzen 0,5 MPa (7,25 MPa unten, 6,75 MPa oben), 1 MPa (7,5 MPa unten, 6,5 MPa oben), 1,5 MPa (7,75 MPa unten, 6,25 MPa oben) sowie 2 MPa (8 MPa unten, 6 MPa oben) für jeweils fünf Stunden konstant gehalten und die Volumenänderung in den Pumpenzylindern aufgezeichnet. Danach wird der Fluiddruck beidseitig wieder auf 7 MPa eingestellt und die Proben bleiben je nach Zeitpunkt der Beendigung der Permeabilitätsmessung (während oder außerhalb der Arbeitszeit) noch zwischen 1–48 Stunden bei diesem Fluiddruck und der Versuchstemperatur im Versuchstand. Ein Schema des Versuchsaufbaus und -ablaufs ist in Abb. 2.11 dargestellt. Nach Versuchsende und Abkühlung der Messapparatur wird die Oedometerzelle ausgebaut und die Masse des Probekörpers bestimmt.

Bei der Permeabilitätsmessung ergeben sich Volumenänderungen wie in Abb. 2.12 (links) dargestellt (vgl. /BOU 12/). An der Unterseite des Probekörpers wird entsprechend dem höheren Druck Lösung injiziert und an der Oberseite Lösung aus dem Probekörper extrahiert. Die zugehörigen Volumenänderungen werden von der Pumpe erfasst.



**Abb. 2.11** Versuchsschema der Quelldruck- und Permeabilitätsmessungen



**Abb. 2.12** Änderung der Injektions- und Extraktionsvolumina [μl] während der Permeabilitätsmessung (li.) und der entsprechenden Fließraten [μl/h] in Abhängigkeit von der Fluidruckdifferenz [MPa] für eine Probe des Bentonits B25 ( $\rho_{\text{Trocken}} = 1,6 \text{ g/cm}^3$ ) bei 60 °C (r.)

Nach Einstellung eines neuen Druckgradienten ergibt sich jeweils ein Volumensprung<sup>4</sup> sowie ein kurzer Übergangsbereich bis zur Einstellung eines konstanten Volumenstroms. Zur Ermittlung der Fließrate wird jeweils die Volumenänderung zwischen 1,5 h und 5 h nach Einstellung des Druckgradienten berücksichtigt. In der Gegenüberstellung der Fließraten zu den zugehörigen Druckdifferenzen zwischen Ober- und Unterseite der Probekörper ergibt sich die Permeabilität an der Unter- ( $k_{\text{in}}$ ) und Oberseite ( $k_{\text{ex}}$ ) der Probe durch lineare Regression wie in Abb. 2.12 entsprechend dem Darcy-Gesetz:<sup>5</sup>

$$Q = \frac{k A}{\eta l} \Delta p \quad (2.2)$$

- $Q$  [μl/h]: Fließrate
- $\Delta p$  [bar]: Druckdifferenz
- $k$  [m<sup>2</sup>]: Permeabilität
- $A = 380 \text{ mm}^2$ : Probenquerschnitt
- $\eta$  [Ns/m<sup>2</sup>]: Dynamische Viskosität
- $l = 20 \text{ mm}$ : Durchströmte Länge

<sup>4</sup> Der Volumensprung in der Größenordnung von wenigen Mikrolitern ergibt sich vermutlich durch die Kompression bzw. Expansion der verbliebenen Luftmenge (Anfangsdruck 40 kPa) im Probekörper.

<sup>5</sup> Durch kleinere Leckagen liegt der Graph der Extraktionsfließrate typischerweise unter dem Graphen der Injektionsfließrate (wie auf der Abb. 2.12 rechts). Solange der Leckagestrom während des Versuchs konstant ist, bleibt der Anstieg des Graphen und somit die Messung davon unbeeinflusst.

Dabei wird insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Viskosität<sup>6</sup> berücksichtigt. Aus den dreifachen Messungen je Versuchstemperatur wird durch Mittelwertbildung ein Permeabilitätswert bestimmt. Aus den in der Abb. 2.12 beispielhaft für einen Versuch bei 60 °C zusammengefassten Fließraten ergibt sich ein mittleres Volumen von ca. 110 µl der in den Probekörper injizierten bzw. aus dem Probekörper extrahierten Lösung. Aus dem Porenvolumen von 3,06 ml des Probekörpers (Tab. 2.2) und der Annahme seiner vollständigen Sättigung kann gefolgert werden, dass ca. 3,6 % der (teilweise) mit dem Ton equilibrierten Porenlösung durch die frische perkolierende Opalinustonporenlösung in diesem Versuch ersetzt wurden.

Durch Massenbestimmung mithilfe einer Laborwaage (LC 6200 S, Sartorius AG, Göttingen) vor und nach den Perkulationsversuchen ergibt sich die Lösungssättigung der Probekörper:

$$S_w = \frac{m_2 - \frac{m_1}{1+w}}{\rho_w \left(1 - \frac{\rho_{Trocken}}{G_s}\right) V}, \quad (2.3)$$

- $S_l$  [-]: Lösungssättigung
- $m_1$  [g]: Masse des lufttrockenen Probekörpers
- $m_2$  [g]: Masse des feuchten Probekörpers nach der Perkolation
- $w$  [-]: initialer Wassergehalt entsprechend Tab. 2.2
- $\rho_w$  [g/cm<sup>3</sup>]: Dichte der Lösung
- $\rho_{Trocken}$  [g/cm<sup>3</sup>]: Trockendichte des Probekörpers
- $G_s$  [g/cm<sup>3</sup>]: Korndichte des Probekörpers
- $\phi$  [-]: Porosität entsprechend Tab. 2.2
- $V$  [cm<sup>3</sup>]: Volumen des Probekörpers entsprechend Tab. 2.2

#### 2.4.4 Kalibrierung der Quelldruckmessung

In dem oben beschriebenen Versuchsaufbau hängt die mithilfe des Druckkraftsensors gemessene Kraft nicht nur vom Druck innerhalb der Oedometerzelle, sondern auch vom Gasdruck  $p_G$  im Druckbehälter sowie den temperaturabhängigen Wandreibräften des Druckstempels in der Messzelle ab. Hinzu kommt eine mögliche Temperaturabhängig-

---

<sup>6</sup> Es wird näherungsweise die Temperaturabhängigkeit von 0,4-molarer NaCl-Lösung nach /PHI 80/ verwendet.

keit des Messsignals<sup>7</sup>. Zur Kalibrierung der Kraftmessung wurden die Drucksensoren mit Oedometerzellen (allerdings ohne Probekörper) bei Versuchsbedingungen in den Prüfstand eingebaut. Der Druck innerhalb der Messzelle wurde dabei durch einen Lösungsdruck  $p_L$  realisiert, der mithilfe der Pumpe eingestellt wurde. Bei der Kalibrierung wurde nach Einstellung eines Lösungsdrucks von 5 MPa der Gasdruck im Druckbehälter ebenfalls auf 5 MPa erhöht.<sup>8</sup> Danach wurde der Lösungsdruck schrittweise erst bis auf 10 MPa erhöht, anschließend wieder auf 5 MPa erniedrigt und parallel das Signal des Druckkraftsensors erfasst. In einem weiteren Schritt wurde bei einem konstanten Lösungsdruck von 5 MPa der Gasdruck schrittweise bis auf Normaldruck verringert. Der Hintergrund für den dritten Schritt war eine Überprüfung der Annahme, dass das Kraftsignal zumindest nahe der Gasdruckbedingung im Versuch ( $p_G = 5$  MPa) linear von der Druckdifferenz  $p = p_L - p_G$  abhängt.

Das beschriebene Kalibrierprotokoll wurde für die beiden in den Versuchen verwendeten Druckkraftsensoren durchgeführt. Für Druckkraftsensor 1 sind die zugehörigen Ergebnisse für die Temperaturen 100 °C und 150 °C, bei denen er überwiegend eingesetzt wurde, in Abb. 2.13 dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen die Linearität des Sensorsignals in Bezug auf den Innendruck der Oedometerzelle mit geringer Abhängigkeit von der Richtung der Kraftänderung. Zudem wird die Annahme der linearen Abhängigkeit des Sensorsignals von der Druckdifferenz nahe der Versuchsgasdruckbedingung bestätigt.

Für die Berechnung der Druckdifferenz  $p = p_i - p_G$  zwischen dem Innendruck der Messzelle  $p_i$  und dem Gasdruck  $p_G$  aus dem Sensorsignal  $U$  kann der lineare Zusammenhang

$$p = a(U - U_0) \tag{2.4}$$

$a$  [MPa/mV]: Anstieg

$U_0$  [mV]: Nullpunktverschiebung

---

<sup>7</sup> Laut Herstellerangaben liegt der Temperaturkoeffizient bei 0,003 %/Kelvin.

<sup>8</sup> Bei Vorversuchen wurde deutlich, dass bei einer Überschreitung des Innendrucks der Oedometerzelle durch den äußeren Gasdruck sofort Gas an den Dichtungen vorbei in die Messzelle strömt. Um diesen Effekt zu vermeiden, wurde bei der Kalibrierung und der Konzeption des Versuchsablaufs darauf geachtet, dass der Innendruck der Oedometerzelle den äußeren Gasdruck nie unterschreitet.

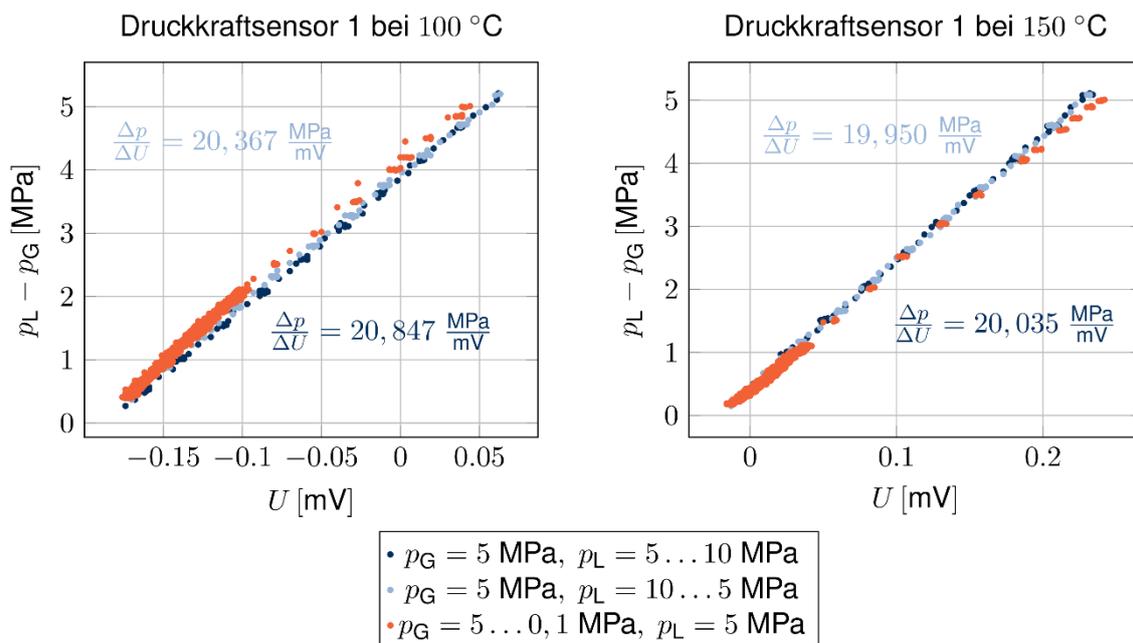
angesetzt werden, sodass sich eine Druckänderung  $\Delta p$  aus einer Änderung des Spannungssignals  $\Delta U$  durch  $\Delta p = a\Delta U$  ergibt. Für die Berechnung der Messunsicherheit  $u_{\Delta p}$  der Druckänderung folgt dann nach /DIN 99/

$$\frac{u_{\Delta p}}{\Delta p} = \sqrt{\left(\frac{u_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta U}}{\Delta U}\right)^2} \quad (2.5)$$

$u_a$  [MPa/mV]: Messunsicherheit des Anstieges

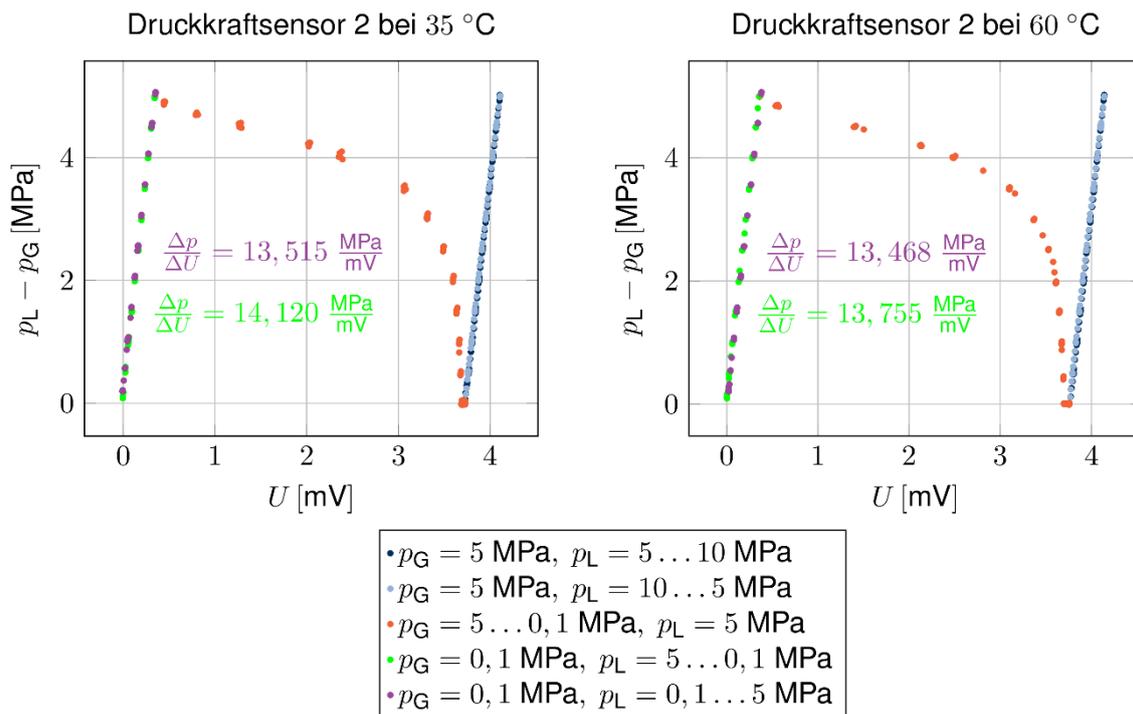
$u_{\Delta U}$  [mV]: Messunsicherheit der Sensorspannungsänderung

Für die relative Unsicherheit der Spannungsänderung über dem betrachteten Messbereich ergibt sich aus der Genauigkeit der Spannungsmessung  $\frac{u_{\Delta U}}{\Delta U} = \frac{0,002 \text{ mV}}{0,25 \text{ mV}} = 0,8 \%$ . Unter Berücksichtigung der Unterschiede zwischen den Anstiegen bei Lösungsdruckerhöhung und -verringering bei den in Abb. 2.13 betrachteten Temperaturen ergibt sich eine relative Unsicherheit des Anstiegs von  $\frac{u_a}{a} = 1,0 \%$  und folglich mit (2.5) eine relative Unsicherheit für die Messung des Druckunterschiedes von  $\frac{u_{\Delta p}}{\Delta p} = 1,3 \%$ . In Anbetracht der teilweise deutlich höheren Unterschiede bei den gemessenen Quelldrücken zwischen Proben gleichen Materials bei derselben Versuchstemperatur wird diese Unsicherheit als hinnehmbar betrachtet.



**Abb. 2.13** Kalibrierung von Druckkraftsensor 1 bei 100 °C und 150 °C

Für Druckkraftsensor 2 sind die Ergebnisse der Kalibrierung für die Temperaturen 35 °C und 60 °C, bei denen er überwiegend eingesetzt wurde und bei denen die Dichtigkeit der Oedometerzelle auch ohne erhöhten Außendruck gewährleistet werden, in Abb. 2.14 dargestellt. Durch eine leicht geänderte Bauweise des Sensors (Bohrung im Sensorgehäuse) im Vergleich zu Druckkraftsensor 1 ergab sich eine stark nichtlineare Abhängigkeit des Sensorsignals vom Gasdruck im Druckbehälter (vgl. orange Kurven in Abb. 2.14). Dies führt insbesondere dazu, dass bereits bei kleinen Abweichungen des Gasdrucks von den gewünschten Versuchsbedingungen<sup>9</sup> der gemessene Druck nicht mehr als Differenz zwischen Innendruck der Messzelle und dem Gasdruck interpretiert werden kann. Daraus ergibt sich für Druckkraftsensor 2 eine relative Unsicherheit des Anstiegs von  $\frac{u_a}{a} = 1,1\%$  und folglich mit (2.5) eine relative Unsicherheit für die Messung des Druckunterschiedes von  $\frac{u_{\Delta p}}{\Delta p} = 1,4\%$ . Durch die nichtlineare Gasdruckabhängigkeit wurde bei Verwendung von Druckkraftsensor 2 die Versuchsdurchführung geändert und im Druckbehälter während des Versuchs Normaldruck gehalten.



**Abb. 2.14** Kalibrierung von Druckkraftsensor 2 bei 35 °C und 60 °C

<sup>9</sup> Durch kleinere Leckagen im Gassystem entstanden bei einigen Messungen Gasdruckänderungen während des Versuchs von bis zu 0,5 MPa.

Im Gegensatz zum Anstieg  $\alpha$  wurde bei den Kalibriermessungen für die Nullpunktverschiebung  $U_0$  eine starke Temperaturabhängigkeit festgestellt. Insbesondere änderte sich der Nullpunkt der Druckkraftsensoren teilweise während des Aufheizvorgangs, blieb aber nach Erreichen eines Temperaturgleichgewichts konstant. Um einen Einfluss auf die Quelldruckberechnung zu vermeiden, wurde in den Versuchen der gemessene Anfangsdruck  $p_0$  vor Beginn der Beaufschlagung der Probekörper mit Lösung vom gemessenen Druck  $p$  abgezogen. Insbesondere ergibt sich dann der Quelldruck  $p_S$  aus

$$p_S = p - p_0 - p_L + p_G . \quad (2.6)$$

## 2.5 Wärmeleitfähigkeit

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit der gesättigten Probekörper im Anschluss an die Quelldruck- und Permeabilitätsmessung wurde das Transient Plane Heat Source (Hot Disc) Verfahren nach /ISO 22/ angewendet. Bei dieser Methode befindet sich ein scheibenförmiger selbstheizender Temperatursensor zwischen zwei zylinderförmigen Probekörpern des zu untersuchenden Materials. Nach Erreichen eines Temperaturgleichgewichts wird durch einen elektrischen Strom im Sensor ein stufenartiger Temperaturimpuls erzeugt, der zu einem dynamischen Temperaturfeld in den Probekörpern führt. Das Temperaturfeld wird wiederum durch den Sensor gemessen und die Wärmeleitfähigkeit entsprechend der Geometrie und angenommenen Randbedingungen wird für ein zylindrisches Modell durch Lösung der Wärmeleitungsgleichung ermittelt. Dazu wurde ein Messgerät vom Typ Hot Disk® Instrument TPS 1500 zusammen mit einem Kapton-isolierten Hot Disk® Sensor Typ 5501 ( $\varnothing=12,8$  mm) verwendet.

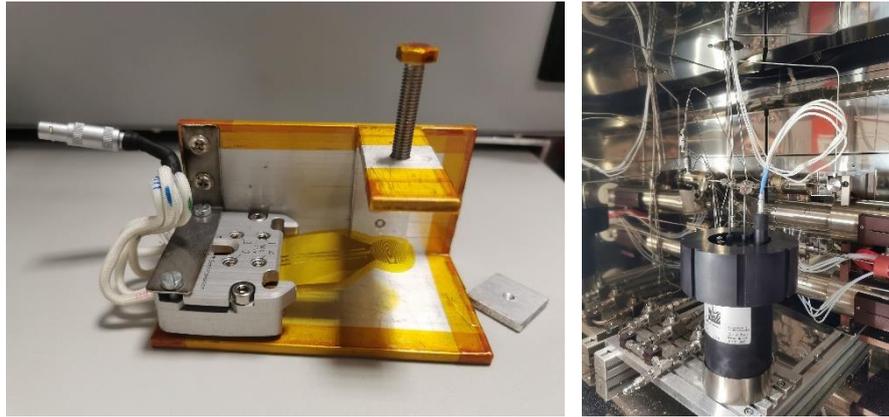
Es wurde zunächst versucht, die Wärmeleitfähigkeit bei der jeweiligen während der Quelldruck- und Permeabilitätsmessung herrschenden Versuchstemperatur zwischen 35 °C und 150 °C zu messen. Dazu wurde ein Hochtemperatur-Sensorhalter (Hot Disk® PEEK Sensor Holder) beschafft und ein Probenhalter konstruiert, um die Messung in einem der für die Quelldruck- und Permeabilitätsmessungen verwendeten Druckbehälter<sup>10</sup> durchzuführen (Abb. 2.15). Die Verbindung zu der außerhalb des Versuchsstandes befindlichen Messeinheit sollte über die elektrische Durchführung im

---

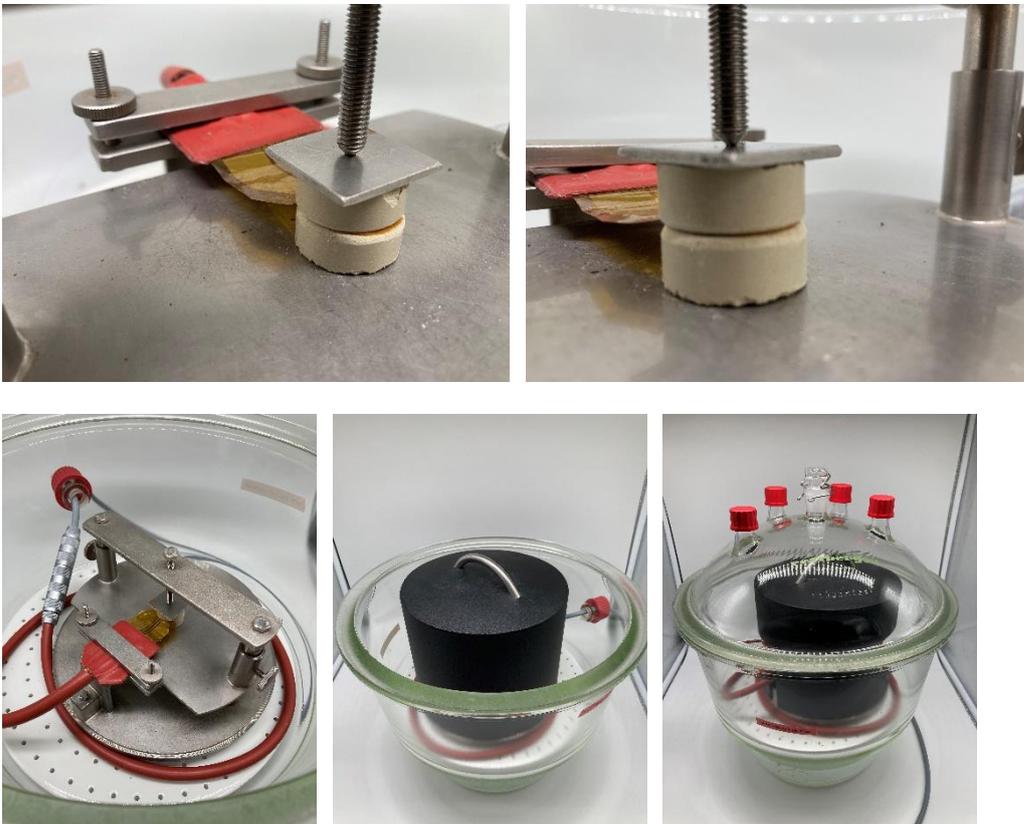
<sup>10</sup> Durch einen Überdruck im Druckbehälter sollte auch bei höheren Temperaturen das Austrocknen der Probekörper während der Messung verhindert werden.

Druckbehälterdeckel erfolgen. Allerdings ergaben Testmessungen, dass durch Anschluss an die elektrische Durchführung im Druckbehälterdeckel keine zuverlässigen Messwerte ermittelt werden können. Das Einsenden des Sensors zusammen mit dem Druckbehälterdeckel zum Hersteller hat leider keine Lösung dieses technischen Problems gebracht. Aufgrund dieses Umstandes sowie der begrenzten Projektzeit und -mittel konnte die Entwicklung des Wärmeleitfähigkeitsmessstands nicht abgeschlossen werden. Stattdessen wurde auf die im GRS-Labor etablierte und im Nachfolgenden beschriebene Methode zurückgegriffen.

Nach der Quelldruck- und Permeabilitätsmessung wurden die Probekörper aus den Oedometerzellen ausgepresst, mit einer Säge senkrecht zur Symmetrieachse halbiert und in einem Exsikkator bei 20 °C und 100 % RH gelagert. Die Wärmeleitfähigkeitsmessung wurde dann zu einem späteren Zeitpunkt ebenfalls bei 20 °C und 100 % RH durchgeführt (Abb. 2.16). Dazu wurde der Sensor zwischen den beiden Probenhälften im Exsikkator positioniert. Nach Abdeckung des Exsikkators und Erreichen eines Temperaturgleichgewichts wurde die Messung automatisch mithilfe der Software Hot Disk® Desktop App durchgeführt und die Wärmeleitfähigkeit ermittelt. Für jedes Material und jede Versuchstemperatur wurden zwei Probekörper jeweils dreifach gemessen. Da bei der Messung der Probekörper um einige Grad, in unseren Versuchen i. d. R. zwischen 3 °C und 7 °C je nach Material, erwärmt wird, erfolgte eine Wiederholungsmessung einen Tag später. Bei dieser Messmethode kann nicht eine Veränderung des Probekörpers aufgrund einer mechanischen Entspannung vermieden werden (wie z. B. in Bezug auf die Opalinuston-Proben „60 °C Exp. E“, „100 °C Exp. D“ und „125 °C Exp. C“ in Kapitel 3.1 eingangs diskutiert wird). Obwohl Probekörper bei 100 % RH aufbewahrt wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich ihr Wasser- bzw. Luftgehalt aufgrund der mechanischen Entspannung und der damit einhergehenden Rissbildung änderte.



**Abb. 2.15** Hot Disk® Sensor mit Hochtemperatur-Sensorhalter und Probenhalter (links) zur Wärmeleitfähigkeitsmessung im Druckbehälter (rechts)



**Abb. 2.16** Wärmeleitfähigkeitsmessung mit halbierten Probekörpern im Exsikkator

## 2.6 Versuchsprogramm

In Tab. 2.4, Tab. 2.5, und Tab. 2.6 wird für die drei untersuchten Materialien eine Übersicht der untersuchten Probekörper mit den jeweils durchgeführten Messungen gegeben. Grundsätzlich sind drei verschiedene Kategorien von Proben zu unterscheiden, was jeweils in den Probenbezeichnungen deutlich wird. Die erste Kategorie beinhaltet für jedes Material eine Ausgangsprobe (unperkoliert), die mineralogisch und porosimetrisch untersucht wurden (Bezeichnung „Init“). Die zweite Kategorie betrifft einige wenige Messungen mit Probekörpern aus B25 bei Temperaturen von 35 °C und 100 °C, die zu Testzwecken bei der Entwicklung des Messverfahrens durchgeführt wurden (Bezeichnung „Test <Ziffer>“). Die zugehörigen Versuchsergebnisse werden nur an ausgewählten Stellen herangezogen. Die letzte Kategorie betrifft für alle Materialien die bei den jeweiligen Zieltemperaturen durchgeführten (mindestens drei) Hauptversuche (Bezeichnung „Exp. <Buchstabe>“). Dabei sind auch solche Versuche aufgelistet, bei denen Probleme bei einem der Messverfahren aufgetreten sind.

Je ein Probekörper aus einer erfolgreichen Quelldruck- und Perkolationsversuchsreihe (bei einer der Zieltemperaturen) wurde unmittelbar nach Versuchsende zu quecksilberporosimetrischen (s. Kapitel 2.3) und mineralogischen Analysen an die TU Darmstadt verschickt, während mit zwei weiteren Probekörpern zunächst die Wärmeleitfähigkeitsmessungen wie im Kapitel 2.5 beschrieben durchgeführt wurden. Anschließend erfolgte eine Probenahme für die im Kapitel 2.2 beschriebene Karbonatgehaltsbestimmung und der Versand zu mineralogischen Analysen an die TU Darmstadt. Da die Anwendbarkeit der Ergebnisse der Porosimetriemessungen einen möglichst ungestörten hydraulischen und mechanischen Zustand des Probekörpers voraussetzt, wurde dafür eigens ein Transportbehälter entwickelt (Abb. 2.17). Dazu wurde der Probekörper für den Versand im Mittelteil der Oedometerzelle belassen und blieb so radial eingespannt. Die beiden axialen Öffnungen des Mittelteils wurden mit Dichtungen und Verschlusschrauben versehen, um ein Austrocknen des Probekörpers während des Transports zu verhindern. Da allerdings die Sinterplatten an beiden Seiten des Probekörpers etwas über die beiden Vorsätze zum nahtlosen Anschluss der Ober- und Unterteile im Mittelteil (Abb. 2.7) herausragen, mussten sie entgegen der ursprünglichen Konzeption zur Abdichtung gegen trocknungsbedingten Wasserverlust entfernt werden. Durch den verbleibenden Hohlraum zwischen den Grundflächen des Probekörpers und der Auflagefläche der Dichtungen bzw. Verschlusschrauben war eine Einspannung in axialer Richtung daher nicht möglich. Dies führte bei den Probekörpern des Opalinustons mit der Schichtung senkrecht zur axialen Richtung zu einer Verfälschung der Porosimetriemessung, war bei

Probekörpern des verdichteten Bentonits B25 und des plastischen Friedlandtons aber nicht kritisch (Kap. 3.1). Der Versand der Probekörper führte zudem zu Verzögerungen bei der Durchführung der Quelldruck- und Permeabilitätsmessungen, da nur eine begrenzte Zahl an Mittelteilen der Oedometerzellen zur Verfügung stand, und die Terminierung der Experimente somit an den Rückversand der Transportbehälter aus Darmstadt gebunden war. Da die Durchführung der Porosimetriemessungen zeitlich nicht mit der Durchführung der Quelldruck- und Permeabilitätsmessungen abgestimmt werden konnte, war außerdem eine teilweise Austrocknung der verschickten Probekörper nicht auszuschließen.



**Abb. 2.17** Transportbehälter für den Probenversand an die TU Darmstadt in Komponenten zerlegt (links) und verschraubt (rechts)

**Tab. 2.4** Übersicht der Versuche (Temperatur  $\vartheta$  [°C], Dauer  $t$  [h]) mit B25-Probekörpern (maximale Kompaktionskraft  $F$  [kN], lufttrockene (Init) oder feuchte Masse  $m$ ) und Messgrößen (Quelldruck  $p_s$ , Permeabilität  $k$ , Karbonatgehalt  $C_c$ , Porengrößenverteilung  $PSD$ )

$\vartheta$ [°C]	Probekörper	Beginn	$t$ [h]	$F$ [kN]	$m$ [g]	$p_s$	$k$	$C_c$	$PSD$	Kommentar
	Init	31.03.2023	0	–	13.35	–	–	✓	✓	
35	Test 1	01.11.2022	118	5.24	15.57	–	✓	–	–	(1), (2)
	Exp. A	17.11.2022	95	4.52	15.44	✓	✓	✓	–	
	Exp. B	23.11.2023	94	5.10	15.49	✓	✓	–	✓	
	Exp. C	14.12.2022	94	4.84	15.45	✓	✓	–	–	
	Exp. D	27.09.2023	265	3.93	15.40	–	–	–	✓	(3)
60	Exp. A	28.11.2022	189	5.03	15.39	✓	✓	✓	–	
	Exp. B	07.12.2022	123	5.11	15.39	✓	✓	–	–	
	Exp. C	20.12.2022	454	5.28	15.51	✓	✓	–	✓	

$\vartheta$ [°C]	Probekörper	Beginn	$t$ [h]	$F$ [kN]	$m$ [g]	$p_s$	$k$	$C_c$	PSD	Kommentar
100	Test 1	15.06.2022	134	4.95	–	–	–	–	–	(1), (2)
	Test 2	21.06.2022	850	5.68	15.47	✓	✓	–	✓	
	Test 3	27.07.2022	981	5.19	15.23	–	✓	–	–	(1), (2)
	Test 4	27.09.2022	19	4.85		–	–	–	–	(2)
	Exp. A	21.09.2022	99	5.34	15.41	✓	✓	–	✓	
	Exp. B	29.09.2022	113	5.31	15.45	✓	✓	–	–	
	Exp. C	30.01.2023	90	4.20	15.53	✓	✓	✓	–	
125	Exp. A	14.03.2023	110	4.25	15.38	–	✓	✓	–	(1)
	Exp. B	22.03.2023	115	4.66	15.28	✓	✓	–	–	
	Exp. C	12.06.2023	22	4.44	–	–	–	–	–	(2)
	Exp. D	15.06.2023	99	4.37	15.44	✓	✓	–	✓	
	Exp. E	03.07.2023	120	4.81	15.31	✓	✓	–	–	
150	Exp. A	05.10.2022	116	5.03	15.41	✓	✓	✓	–	
	Exp. B	11.10.2022	83	5.52	15.22	✓	✓	–	✓	
	Exp. C	02.05.2023	7	4.6	–	–	–	–	–	(2)
	Exp. D	04.05.2023	259	4.80	15.63	✓	✓	–	–	
	Exp. E	26.06.2023	122	4.92	15.61	–	–	–	–	(1), (2)

(1) Fehlerhafte Quelldruckmessung; (2) Undichtigkeiten; (3) Aufsättigung bei maximal 0,7 MPa

**Tab. 2.5** Übersicht der Versuche mit Friedlandton-Probekörpern

$\vartheta$ [°C]	Probekörper	Beginn	$t$ [h]	$F$ [kN]	$m$ [g]	$p_s$	$k$	$C_c$	PSD	Kommentar
	Init	05.09.2023	0	8.02	16.52	–	–	✓	✓	
35	Exp. A	22.02.2023	94	7.46	16.11	✓	✓	✓	–	
	Exp. B	28.02.2023	46	10.05	15.75	✓	✓	–	–	
	Exp. C	21.03.2023	46	19.81	16.30	✓	✓	–	✓	
60	Exp. A	06.03.2023	72	13.33	16.14	✓	✓	✓	–	
	Exp. B	15.03.2023	93	11.73	16.19	✓	✓	–	–	
	Exp. C	28.03.2023	46	12.51	16.21	✓	✓	–	✓	
100	Exp. A	08.02.2023	0	5.4	16.05	–	–	–	–	(2)
	Exp. B	09.02.2023	92	12.59	16.07	✓	✓	✓	–	
	Exp. C	07.03.2023	118	24.45	15.73	✓	✓	–	–	
	Exp. D	13.06.2023	144	12.56	16.21	✓	✓	–	✓	
125	Exp. A	28.03.2023	93	14.64	15.99	✓	✓	✓	–	
	Exp. B	04.04.2023	121	7.1	16.01	✓	✓	–	–	
	Exp. C	29.08.2023	114	11.23	16.01	✓	✓	–	✓	
150	Exp. A	11.04.2023	48	19.01	15.82	✓	✓	✓	–	
	Exp. B	11.04.2023	48	16.5	15.85	✓	✓	–	–	
	Exp. C	28.08.2023	68	9.9	15.85	✓	✓	–	✓	

(2) Undichtigkeiten

**Tab. 2.6** Übersicht der Versuche mit Opalinuston-Probekörpern

$\vartheta$ [°C]	Probekörper	Beginn	$t$ [h]	$m$ [g]	$p_s$	$k$	$C_c$	PSD	Kommentar
	Init (grey)	31.03.2023	0	18.20	–	–	✓	✓	
	Init (white)	31.03.2023	0	18.20	–	–	✓	–	
35	Exp. A	11.01.2023	116	18.79	✓	✓	–	–	
	Exp. B	16.01.2023	24	19.52	–	–	–	–	(2)
	Exp. C	18.01.2023	28	18.64	✓	(✓)	–	–	(1)
	Exp. D	07.02.2023	40	18.75	✓	(✓)	✓	–	(1)
	Exp. E	07.09.2023	74	–	✓	✓	–	✓	(3)
60	Exp. A	23.01.2023	24	19.10	✓	–	–	–	(4)
	Exp. B	25.01.2023	95	19.59	✓	–	–	✓	(4)
	Exp. C	01.02.2023	45	18.87	✓	✓	✓	–	
	Exp. D	09.02.2023	92	18.74	✓	✓	–	–	
	Exp. E	14.02.2023	45	18.74	✓	✓	–	✓	
100	Exp. A	19.12.2022	47	18.58	(✓)	✓	–	–	(6)
	Exp. B	04.01.2023	49	18.75	✓	(✓)	–	–	(1)
	Exp. C	12.01.2023	69	18.83	✓	✓	✓	–	
	Exp. D	14.02.2023	69	18.69	✓	✓	–	✓	
125	Exp. A	20.02.2023	49	18.71	✓	(✓)	✓	–	(1)
	Exp. B	28.02.2023	94	18.74	✓	✓	–	–	
	Exp. C	17.04.2023	48	18.72	✓	✓	–	✓	
150	Exp. A	03.04.2023	50	18.67	✓	✓	✓	–	
	Exp. B	17.04.2023	49	18.64	✓	✓	–	✓	
	Exp. C	08.05.2023	92	18.56	✓	(✓)	–	–	(5)

(1) Fehlerhafte Injektionspermeabilität (veränderliche Leckagefließrate); (2) Undichtigkeiten; (3) Zusatzversuch für PSD; (4) Permeabilitätsmessung nicht möglich; (5) Ausreißer Permeabilität; (6) Quelldruckmessung mit Unterbrechung

## 2.7 Modellierung

### 2.7.1 Geochemische Modellierung

Für die geochemische Modellierung wurde das Programm „PHREEQC Interactive“, Version 3.7.3.15968 verwendet. PHREEQC ist eine frei verfügbare Software für die Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte und wird kontinuierlich vom US Geological Survey weiterentwickelt. Als thermodynamische Datenbank wird die ThermoChimie, Version 12a verwendet. ThermoChimie ist eine Datenbank, die von der Andra entwickelt wurde und seitdem kontinuierlich weiterentwickelt wird. Sie umfasst Daten zu Radionukliden, chemisch-toxischen und weiteren endlagerrelevanten Elementen wie sie im

Wirtsgestein, Bentoniten oder Zementen vorkommen. ThermoChimie ist ausgelegt auf pH-Werte zwischen 6 und 14 und Temperaturen bis 80 °C.

Die Zusammensetzung der Opalinustonporenlösung für die Modellierung (OPA-Lösung) wurde entsprechend der im GRS-Labor ermittelten Zusammensetzung dieser Lösung in PHREEQC definiert. Die Zusammensetzung wird in Tab. 2.7 angegeben.

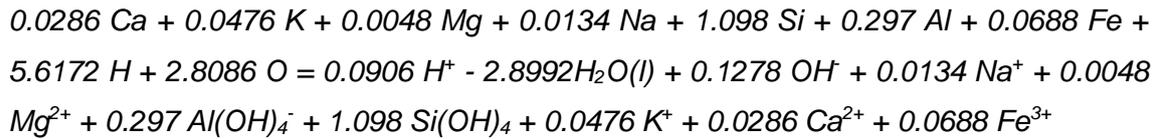
Die geochemische Modellierung wurde zunächst nur auf Bentonit B25 und Opalinuston angewendet, weil zum Beginn der Modellierungsarbeit kein vollständiger Datensatz der mineralogischen Untersuchungen für den Friedlandton vorlag. Dennoch war die Erwartungsstellung dabei, dass die für die untersuchten Tone eventuell aufzuzeigenden Zusammenhänge zwischen mineralogischen Umwandlungsreaktionen und dem Quell- bzw. Lösungspertolationsverhalten zur Interpretation der Ergebnisse für den Friedlandton herangezogen werden können. Für die Modellierung der Reaktion von Bentonit B25 bzw. Opalinuston mit der OPA-Lösung ist es notwendig die Tone in PHREEQC zu definieren. Die Zusammensetzung des B25 und Opalinustons wurde auf Grundlage der Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie-Analysen (XRD-Analysen) der TU Darmstadt (Tab. 2.3) /NGU 23/ berechnet und wird in Tab. 2.8 und Tab. 2.10 angegeben. Weil sich die Mineralphasen und ihre chemische Zusammensetzung zwischen der Datenbank ThermoChimie und den Angaben der TU Darmstadt zum Teil leicht unterscheiden, können die Mineralphasenkonzentrationen nicht direkt in PHREEQC verwendet werden. Deswegen müssen der Bentonit B25 und der Opalinuston als neue Phase in den Modellrechnungen definiert werden. Hierzu müssen die molaren Konzentrationen der einzelnen chemischen Elemente sowie die molaren Konzentrationen der zugehörigen Ionen bekannt sein.

**Tab. 2.7** Zusammensetzung der OPA-Lösung: Ermittelte Konzentrationen mittels ICP-OES (Ca, K, Mg, Na, S) und Titration (Cl) im GRS-Labor

<b>Element</b>	<b>Konzentration [mg/l]</b>
Calcium	1030,0
Chlorid	10300,0
Kalium	62,4
Magnesium	387,0
Natrium	5350,0
Sulfat	1650,0

### 2.7.1.1 Definition der Phase „Bentonit B25“ für PHREEQC

Die molaren Konzentrationen werden aus der Zusammensetzung des B25 (Tab. 2.8) berechnet. Anschließend wird über eine O<sub>2</sub>-Bilanz mit Hilfe der Elementoxide von Bentonit (CaO, K<sub>2</sub>O, MgO, Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sowie Wasser- und Sauerstoff die Phase für PHREEQC definiert (Tab. 2.9). Aus diesen Berechnungen ergibt sich folgende Formel für die Phase „Bentonit B25“ in PHREEQC:



**Tab. 2.8** Berechnung der molaren Konzentration des Mineralphasenbestandes im Bentonit B25

Mineralphase	Anteil [%] aus XRD	Formel	Konzentration der Mineralphase [mol/kg] (berechnet)
Ca-Smektit	44	Al <sub>2.9</sub> Ca <sub>1.46</sub> Fe <sub>1.2</sub> Mg <sub>0.4</sub> Si <sub>7.5</sub> O <sub>32.75</sub>	0.464
Illit_1Mt	5	Al <sub>5.98</sub> K <sub>1.40</sub> Si <sub>6.0</sub> O <sub>24</sub>	0.065
Illit_2Mt	23	Al <sub>11.68</sub> Fe <sub>0.32</sub> K <sub>4.0</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>48</sub>	0.144
Kaolinit	14	Al <sub>4</sub> [(OH) <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]	0.271
Quarz	11	SiO <sub>2</sub>	1.831
Orthoklas	1	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.036
Albit	2	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.076
	Σ 100		

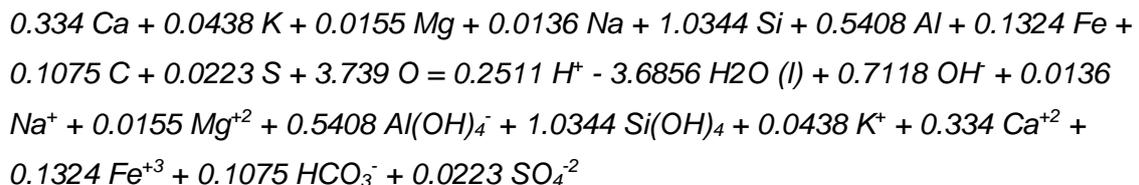
**Tab. 2.9** Berechnete Elementkonzentrationen und die damit im Zusammenhang stehenden Elementoxide\* für Bentonit B25

Element	Berechnete Konzentration Element [mol/kg]	Elementoxide für Bentonit	Konzentration der Elementoxide [mol/kg]
Ca	0.0286	CaO	0.0286
K	0.0238	K <sub>2</sub> O	0.0238
Mg	0.0048	MgO	0.0048
Na	0.0067	Na <sub>2</sub> O	0.0067
Si	1.0980	SiO <sub>2</sub>	1.0980
Al	0.1485	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1485
Fe	0.0344	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0344
		H	5.6172
		O	2.8086

) Aus der Zusammensetzung und Konzentration der Elementoxide wird die Sauerstoffkonzentration bestimmt. Die Konzentration von Wasserstoff wird anschließend über Ionenbilanz ermittelt.

### 2.7.1.2 Definition der Phase „Opalinuston“ für PHREEQC

Die molaren Konzentrationen werden aus der Zusammensetzung des Opalinustons (Tab. 2.10) berechnet. Anschließend wird über eine O<sub>2</sub>-Bilanz mit Hilfe der Elementoxide von Bentonit (CaO, K<sub>2</sub>O, MgO, Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>) sowie Wasser- und Sauerstoff die Phase für PHREEQC definiert (Tab. 2.11). Aus diesen Berechnungen ergibt sich folgende Formel für die Phase „Opalinuston“ in PHREEQC:



Das Element Titan, welches im IS-ml vorkommt, wird bei der Definition des Opalinustons nicht berücksichtigt, weil Titan in der Datenbank nicht enthalten ist. Aufgrund der sehr geringen Konzentration des Titans wird dessen Einfluss auf die Modellierung als nicht signifikant eingestuft, sodass auf eine Ergänzung des Titans in der Datenbank verzichtet wurde.

**Tab. 2.10** Berechnung der molaren Konzentration des Mineralphasenbestandes im Opalinuston

Mineralphase	Anteil [%] aus XRD	Formel	Konzentration der Mineralphase [mol/kg] (berechnet)
IS-ml	9	$\text{Ca}_{0.09}\text{Mg}_{0.06}\text{Na}_{0.01}\text{K}_{0.39}$ $\text{Al}_{1.40}\text{Fe}^{3+}_{0.42}\text{Mg}_{0.17}\text{Ti}_{0.01}(\text{OH})_2$ $\text{Si}_{3.46}\text{Al}_{0.54}\text{O}_{10}$	0.230
Illit_1Mt	2	$\text{Al}_{5.98}\text{K}_{1.40}\text{Si}_{6.0}\text{O}_{24}$	0.026
Illit_2Mt	13	$\text{Al}_{11.68}\text{Fe}_{0.32}\text{K}_{4.0}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$	0.084
Chlorit	4	$\text{Al}_{3.2}\text{Fe}_{5.1076}\text{Mg}_{5.2924}\text{Si}_{6.40}\text{O}_{36}$	0.040
Kaolinit	50	$\text{Al}_4[(\text{OH})_8]\text{Si}_4\text{O}_{10}$	0.968
Quarz	9	$\text{SiO}_2$	1.498
Orthoklas	1	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	0.036
Albit	2	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0.076
Pyrit	0.5	$\text{FeS}_2$	0.042
Calcit	8	$\text{CaCO}_3$	0.799
Siderite	0.5	$\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3$	0.043
Dolomite	1	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0.054
	$\Sigma$ 100		

**Tab. 2.11** Berechnete Elementkonzentrationen und die damit im Zusammenhang stehenden Elementoxide\* für Opalinuston.

Element	Berechnete Konzentration Element [mol/kg]	Elementoxide für Bentonit	Konzentration der Elementoxide [mol/kg]
Ca	0.334	CaO	0.312
K	0.022	K <sub>2</sub> O	0.022
Mg	0.016	MgO	0.016
Na	0.007	Na <sub>2</sub> O	0.007
Si	1.034	SiO <sub>2</sub>	1.034
Al	0.270	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.270
Fe	0.066	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.066
C	0.107	CO <sub>2</sub>	0.108
S	0.022	CaSO <sub>4</sub>	0.022
		H	7.522
		O	3.761

\*) Aus der Zusammensetzung und Konzentration der Elementoxide wird die Sauerstoffkonzentration bestimmt. Die Konzentration von Wasserstoff wird anschließend über Ionenbilanz ermittelt

### 2.7.1.3 Berechnungsschritte für Bentonit B25 und Opalinuston

Im ersten Schritt erfolgt die Berechnung der Bentonit B25 bzw. Opalinuston-Phase. Hiermit soll überprüft werden, ob die berechnete Mineralphasenzusammensetzung und der im Labor ermittelte Mineralphasenbestand via Röntgenpulverdiffraktometrie zusammenpassen (Tab. 2.12). Für die Reaktion von B25 und Opalinuston mit der OPA-Lösung werden insgesamt je drei Berechnungen bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Temperaturen von 35 °C und 60 °C orientieren sich an den Temperaturen aus den Versuchen (siehe Kapitel 2.6). Aufgrund dessen, dass die thermodynamische Datenbank ThermoChimie nur auf Temperaturen bis 80 °C ausgelegt ist, konnten keinen höheren Temperaturen wie in den Versuchen modelliert werden. Die Berechnungen bei 80 °C werden nachfolgend in den Ergebnissen berücksichtigt, um die Auswirkungen höherer Versuchstemperaturen besser verstehen zu können. Alle Randbedingungen für die Reaktion von B25 mit OPA-Lösung sind in Tab. 2.13 zusammengefasst.

**Tab. 2.12** Definition von Bentonit B25 und Opalinuston in PHREEQC

<b>Randbedingungen Definition Bentonit B25 / Opalinuston</b>		
<b>Umgebungsbedingungen</b>		
	Temperatur / Druck	25 °C / 0.1 MPa
<b>Reaktanten</b>		
	Bentonit B25	0.464 mol/kg Ca-Smektit 0.065 mol/kg Illit_1Mt 0.144 mol/kg Illit_1Mt 0.271 mol/kg Kaolinit 1.831 mol/kg Quarz 0.036 mol/kg Orthoklas 0.076 mol/kg Albit
	Opalinuston	0.230 mol/kg IS-ml 0.026 mol/kg Illite_1Mt 0.084 mol/kg Illite_2Mt 0.040 mol/kg Chlorit 0.968 mol/kg Kaolinit 1.498 mol/kg Quarz 0.036 mol/kg Orthoklas 0.076 mol/kg Albit 0.042 mol/kg Pyrit 0.799 mol/kg Calcit 0.043 mol/kg Siderit 0.054 mol/kg Dolomit
<b>Reaktion</b>		
	Titration von B25(zu 1.0 kg H <sub>2</sub> O)	10 mol in 100 steps: 1 mol B25 entspricht 909,2 g (Gewicht der Formeleinheit)
	Titration von Opalinuston (zu 1.0 kg H <sub>2</sub> O)	10 mol in 100 steps: 1 mol Opalinuston entspricht 574,9 g (Gewicht der Formeleinheit)

**Tab. 2.13** Randbedingungen für die Reaktion von Bentonit B25 mit OPA-Lösung.

<b>Randbedingungen Reaktion Bentonit B25 mit OPA-Lösung</b>		
<b>Umgebungsbedingungen</b>		
	Temperatur	35 °C / 60 °C / 80 °C
	Druck	0.1 MPa
<b>Reaktanten</b>		
	OPA-Lösung	5350.0 mg/l Na 387.0 mg/l Mg 1030.0 mg/l Ca 62.4 mg/l K 10300.0 mg/l Cl 550.0 mg/l S
	Bentonit B25	0.464 mol/kg Ca-Smektit 0.065 mol/kg Illit_1Mt 0.144 mol/kg Illit_1Mt 0.271 mol/kg Kaolinit 1.831 mol/kg Quarz 0.036 mol/kg Orthoklas 0.076 mol/kg Albit
	Opalinuston	0.230 mol/kg IS-ml 0.026 mol/kg Illite_1Mt 0.084 mol/kg Illite_2Mt 0.040 mol/kg Chlorit 0.968 mol/kg Kaolinit 1.498 mol/kg Quarz 0.036 mol/kg Orthoklas 0.076 mol/kg Albit 0.042 mol/kg Pyrit 0.799 mol/kg Calcit 0.043 mol/kg Siderit 0.054 mol/kg Dolomit
<b>Reaktion</b>		
	Titration von B25 zu 1.0 kg OPA-Lösung	30 mol in 100 steps: <i>1 mol B25 entspricht 909,2 g (Gewicht der Formeleinheit)</i>
	Titration von Opalinuston (zu 1.0 kg H <sub>2</sub> O)	15 mol in 100 steps: <i>1 mol Opalinuston entspricht 574,9 g (Gewicht der Formeleinheit)</i>

Wie zuvor beschrieben, sind die Zusammensetzungen und Benennungen der verschiedenen Phasen zwischen den Messungen mit der Röntgendiffraktometrie und Thermogravimetrie und den Phasen, die in der ThermoChimie definiert sind, nicht komplett identisch. Um die Ergebnisse aus dem Labor mit den Modellrechnungen vergleichen zu können, ist es daher notwendig zu definieren, welche Phase aus den Labormessungen durch welche Phase in der Datenbank repräsentiert wird. Eine Übersicht hierzu gibt die Tab. 2.14 für den Bentonit B25 und Tab. 2.15 für den Opalinuston.

**Tab. 2.14** Übersicht über die im Labor ermittelten Phasen und die Phasen, die in der Modellierung mit PhreeqC für den Bentonit B25 als Gleichgewichtsphasen (EQUILIBIRUM\_PHASES) berücksichtigt werden

<b>Phasen im Ausgangsmaterial des Bentonit B25</b>	
<b>Labor</b>	<b>PhreeqC (ThermoChimie)</b>
Albit	Albite
Ca-Smektit (Beidellite-Montmorillonit-Wechselagerung)	Beidellite Montmorillonite
Illite_1Mt	Illite-Al
Illite_2Mt	Illite-Fe
Kaolinit	Kaolinite
Quarz	Quartz
Orthoklas	Sanidine Microcline
<b>Reaktionsprodukte nach Reaktion von B25 mit OPA-Lösung</b>	
<b>Labor</b>	<b>PhreeqC (ThermoChimie)</b>
Plagioklas	Albite Anorthite
Anhydrit	Anhydrite
Diaspor	Diaspore
Calcit	Calcite
Zeolithe (wie Analcim, Natrolith)	Analcime Natrolite
Rutil & Anatas	in Datenbank nicht vorhanden

**Tab. 2.15** Übersicht über die im Labor ermittelten Phasen und die Phasen, die in der Modellierung mit PhreeqC als Gleichgewichtsphasen (EQUILIBRIUM\_PHASES) für den Opalinuston berücksichtigt werden.<sup>\*)</sup>

<b>Ausgangsphasen &amp; Reaktionsprodukte des Opalinustons (1. Berechnung)</b>	
<b>Labor</b>	<b>PhreeqC (ThermoChimie)</b>
diVS-ml ( <i>Diocahedral Vermiculite-Smectite mixed layer</i> )	Beidellite Montmorillonite
Illite_1Mt	Illite-Al
Illite_2Mt	Illite-Fe
Kaolinit + KS-ml	Kaolinite
Chlorit	Clinochlore
Quarz	Quartz
K-Feldspar	Microcline Sanidine
Plagioklas	Albite
Pyrit	Pyrite
Calcit	Calcite
Siderit	Siderite
Dolomit	Dolomite
Orthoklas	Sanidine Microcline
<b>Ausgangsphasen &amp; Reaktionsprodukte des Opalinustons (2. Berechnung)</b>	
	Alle Phasen aus 1. Berechnung + CO <sub>2</sub> (g)

<sup>\*)</sup> Im Opalinuston ändert sich der Phasenbestand während der Reaktion im Labor nicht. Es ändern sich währenddessen nur die Verhältnisse der Mineralphasen zueinander.

Im Folgenden unterscheiden sich die Mineralnamen in ihrer Schreibweise entsprechend Tab. 2.14 und Tab. 2.15, je nachdem, ob es sich auf die ermittelte Phase aus dem Labor oder aus der Modellierung bezieht.

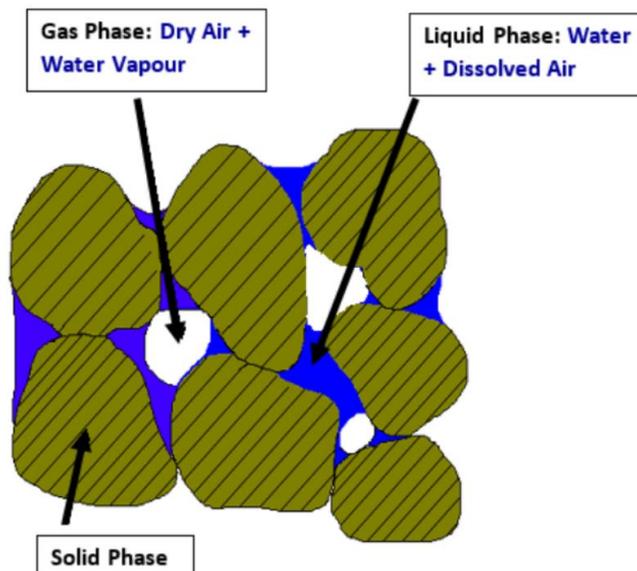
## 2.7.2 Thermisch-hydraulisch-mechanisch gekoppelte Modellierung

Für die Modellierung des thermisch-hydraulisch-mechanisch (THM) gekoppelten Materialverhaltens während der Quelldruckversuche wurde der Finite Elemente (FEM) Code CODE\_BRIGHT angewendet. CODE\_BRIGHT ist ein Open Source Programm und wird an der Polytechnischen Universität von Katalonien (Barcelona) vom Department für Bau- und Umweltingenieurswesen entwickelt /UPC 23/. Als Prä- und Postprozessor wird das Programm GiD verwendet, welches ebenfalls an der Polytechnischen Universität von Katalonien vom CIMNE (International Center for Numerical Methods in Engineering) entwickelt wird. Das Ziel der hier beschriebenen Modellierung war es zu untersuchen, ob

das aktuell von der GRS verwendete Modell qualitativ die ablaufenden Prozesse bei der Bentonitaufsättigung bei unterschiedlichen Temperaturen abbilden kann.

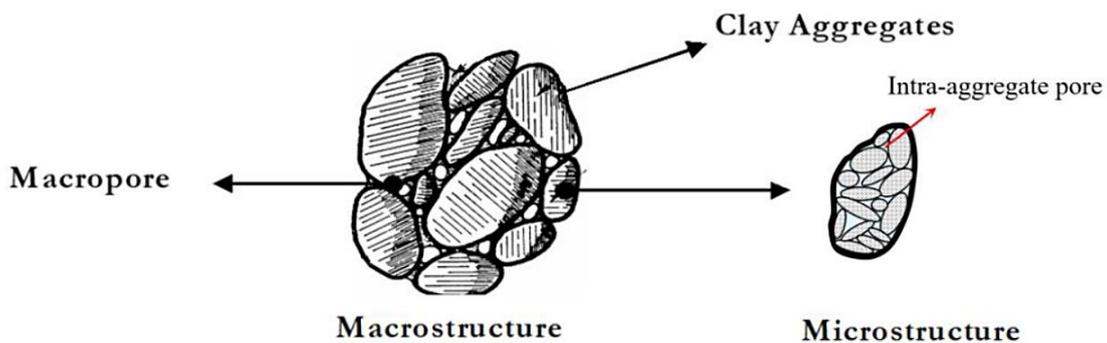
CODE\_BRIGTH wurde speziell für die Modellierung von THM-gekoppelten Problemen in porösen Medien entwickelt. Der Ansatz umfasst die drei Phasen: Feststoff, flüssige und gasförmige Phase. Die beiden Fluidphasen umfassen verschiedene Spezies, das heißt in der flüssigen Phase kann sowohl Wasser als auch im Wasser gelöste Luft vorliegen. Ebenso kann sich in der gasförmigen Phase neben Luft auch Wasserdampf befinden (Abb. 2.18). Für die Modellierung des Verhaltens von quellenden Materialien, wie Bentonit oder Tonstein, ist in CODE\_BRIGTH das „Barcelona Expansive Model for Soils“ (BExM) implementiert. Das Modell ermöglicht die Unterscheidung zwischen einer Mikro- und einer Makrostruktur im Material und berücksichtigt unterschiedliches Materialverhalten auf den beiden Ebenen.

Im Folgenden wird das Modell mit seinen wichtigsten Eigenschaften kurz beschrieben. Tiefergehende Informationen sind in /UPC 23/ und /VAS 21/ zu finden. Beim BExM ergibt sich die Gesamtporosität des Materials aus der Summe der Makroporosität und der Mikroporosität. Die Makrostruktur des Mediums wird durch die Anordnung der Tonaggregate gebildet, somit ergibt sich die Makroporosität aus den Porenräumen zwischen den einzelnen Aggregaten (inter-aggregate pores).

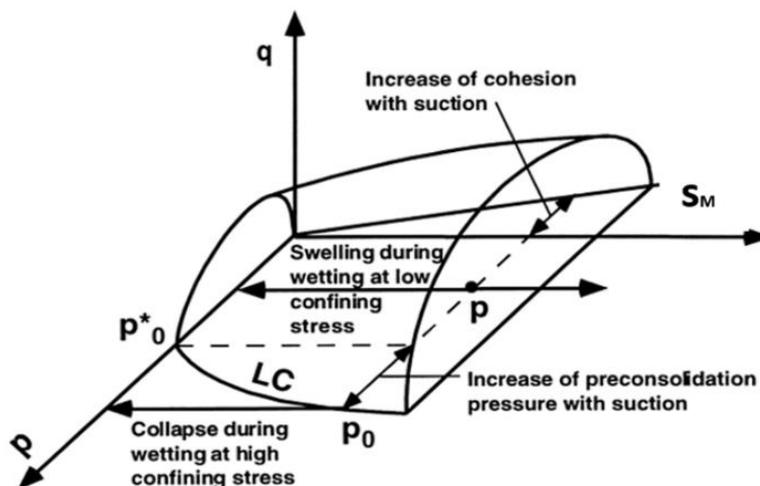


**Abb. 2.18** Schematische Abbildung des Aufbaus eines porösen Mediums in CODE\_BRIGTH /VAS 21/

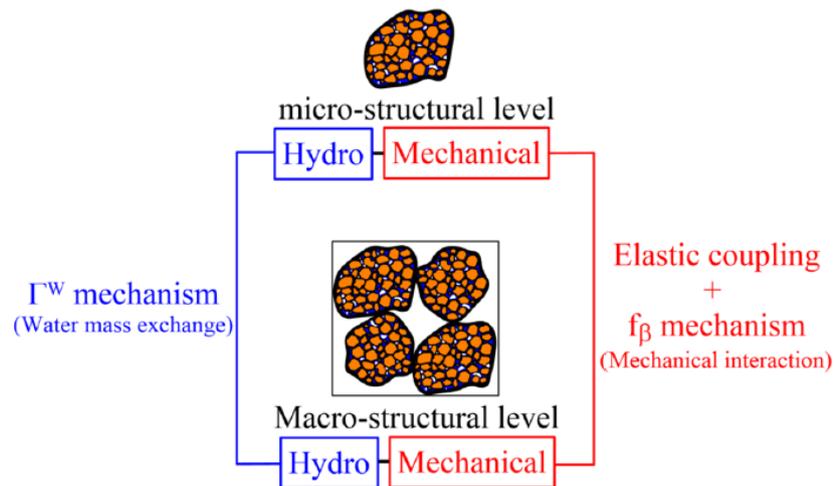
Die Mikrostruktur umfasst die Tonpartikel innerhalb eines Aggregates, die Mikrostruktur bestimmt sich somit durch den Porenraum zwischen den einzelnen Tonpartikeln (intra-aggregate pores) (Abb. 2.19). Das Verhalten der Makrostruktur wird durch ein thermoelastoplastisches Modell beschrieben. Abb. 2.20 gibt einen Überblick über die betrachteten Prozesse. Das Modell beschreibt Änderungen der mechanischen Eigenschaften des Materials durch den Einfluss von Spannung und Änderungen des Sättigungsgrades, es kann somit das Quell-/Schrumpfungsverhalten und Bruchverhalten beschreiben. Das Verformungsverhalten der Mikrostruktur wird durch ein elastisches Modell beschrieben. Die beiden Strukturebenen werden über verschiedene Mechanismen und Kopplungsfunktionen miteinander verknüpft. Abb. 2.21 gibt einen Überblick über die hydraulisch-mechanisch gekoppelten Interaktionen zwischen den Strukturebenen.



**Abb. 2.19** Schematische Abbildung der beiden Strukturebenen des BExM /VAS 21/



**Abb. 2.20** Dreidimensionale Darstellung des makrostrukturellen Verhaltens im BExM /GEN 21/



**Abb. 2.21** Hydro-mechanisch gekoppelte Interaktionen zwischen der Makro- und Mikrostruktur /RUI 20/

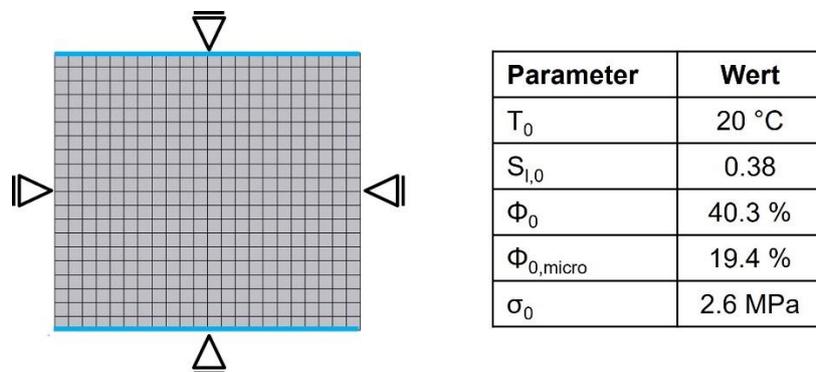
Die mechanische Interaktion wird durch den  $f_{\beta}$ -Mechanismus beschrieben. Dies beinhaltet die Annahme, dass die mikrostrukturelle Deformation unabhängig von der Makrostruktur ist, die plastische Volumenänderung der Makrostruktur allerdings durch die Mikrostruktur beeinflusst wird. Die hydraulische Interaktion zwischen den Strukturebenen wird durch den  $\Gamma^w$ - Mechanismus beschrieben: Es wird kein hydraulisches Gleichgewicht angenommen, sodass ein Wasseraustausch zwischen den Strukturebenen möglich ist /RUI 20/. Das hydraulische Materialverhalten wird durch eine Retentionskurve nach van Genuchten sowie eine Porosität-Permeabilitätsbeziehung nach Kozeny-Carman beschrieben /UPC 23/.

Bei der hier verwendeten Version des BExM beschränkt sich der thermische Effekt auf die flüssige Phase. D.h. es werden nur temperaturbedingte Änderungen in den physikalischen Eigenschaften der flüssigen Phase sowie deren Einfluss – vermittelt über die hydraulisch-mechanisch gekoppelten Interaktionen im BExM – auf den Spannungszustand der festen Phase abgebildet. Der thermische Einfluss auf das Deformationsverhalten von expansiven tonhaltigen Materialien sollte jedoch darüber hinaus noch thermisch-induzierte Dehnungen und Auswirkungen auf das Quellverhalten umfassen. Diese beiden Aspekte sind noch nicht in der aktuell verfügbaren Version des BExM enthalten, sind aber hinsichtlich der entsprechenden Ergänzung des Modells in dem EU-Projekt BEACON bereits adressiert worden /VAS 21/.

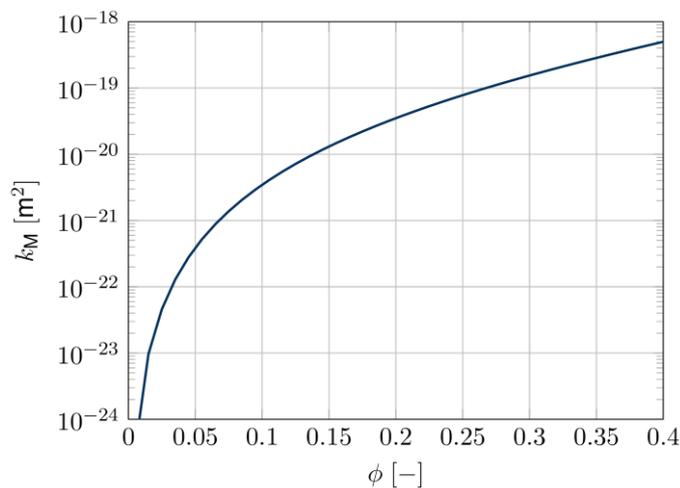
Im Laufe dieses Projekts wurden nur Modellierungen für das Quellverhalten des Bentonit B25 durchgeführt. Das Modell in Abb. 2.22 hat einen Durchmesser von 22 mm und eine

Höhe von 20 mm und entspricht somit den genauen Abmaßen der untersuchten Proben. Außerdem zeigt Abb. 2.22 die Anfangsbedingungen, welche den Laborbedingungen gleichgesetzt wurden. Für die Modellierung wurde der folgende Ablauf gewählt: (1) Initialer Zustand, (2) Erhöhung der Temperatur auf 35, 60, 100, 125 oder 150 °C, (3) konstante Temperatur über 20 h, (4) Aufbringung des Fluiddrucks auf den oberen und unteren Rand des Models und (5) konstanter Fluiddruck von 7 MPa.

Abb. 2.23 zeigt die für den B25 gewählte Porositäts-Permeabilitäts-Beziehung. Die Permeabilität ist in dem BExM eine Funktion der Makroporosität. Die Materialparameter für den Bentonit B25 sind in Tab. 2.16 dargestellt.



**Abb. 2.22** Modell und Anfangsbedingungen in CODE\_BRIGHT. Blaue Linien indizieren die Möglichkeit von Fluidfluss durch die Ränder (Injektion und Extraktion)



**Abb. 2.23** Porositäts-Permeabilitätsbeziehung für die THM-Modellierung von B25

**Tab. 2.16** Materialparameter für die THM-Modellierung von B25

Parameter	Einheit	Wert	Definition
$\Phi_{\text{micro}}$	-	0,194	Initialer Wert der Mikroporosität (berechnet aus $e_{\text{micro}}$ der Probe B25 Init in Tab. 3.1)
$P_0^*$	MPa	5,0	Initialer Wert für die mittlere Vorkonsolidierungsspannung
<b>Elastische Parameter</b>			
$\kappa^{\text{Macro}}$	-	0,02	Elastischer Steifigkeitsparameter für die Makrostruktur abhängig von Änderungen in der mittleren Spannung
$\kappa^{\text{micro}}$	-	0,02	Elastischer Steifigkeitsparameter für die Mikrostruktur abhängig von Änderungen in der effektiven mittleren Spannung
$\kappa_s$	-	0,01	Elastischer Steifigkeitsparameter für die Makrostruktur abhängig von Änderungen in der Saugspannung
$\nu$	-	0,2	Poisson Zahl
<b>Plastische Parameter</b>			
M	-	1,3	Neigung der „critical state line“
r	-	0,65	Koeffizient für die Änderung der Kohäsion mit Saugspannungsänderungen
$\beta$	MPa <sup>-1</sup>	0,01	Koeffizient für die Änderung der Kohäsion mit Saugspannungsänderungen
$p_c$	MPa	0,075	Referenzdruck
$p_{t0}$	MPa	0,1	Kohäsion bei einer Saugspannung gleich 0
<b>Hydraulische Parameter</b>			
$P_0$	MPa	15,3	Initialer Wert für P
$\sigma_0$	Nm <sup>-1</sup>	0,072	Oberflächenspannung bei T = 20 °C
$\lambda$	-	0,35	Formparameter für die van Genuchten Retentionskurve
$k_i$	m <sup>2</sup>	$3,5 \times 10^{-20}$	Intrinsische Permeabilität
$\Phi_{0,\text{Kozeny}}$	-	0,2	Anfangsporosität für die Kozeny-Carman Gleichung

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Quecksilberporosimetrie

Im Nachfolgenden werden die Ergebnisse der MIP-Analysen gruppenweise beschrieben und interpretiert. Es ist hier anzumerken, dass der gruppenübergreifende Vergleich nicht sinnvoll ist, da die Mineralogie sowie die initiale Trockendichte bedeutende Einflüsse auf die Struktur der Materialien hatten.

Zum Zwecke einer erleichterten Interpretation wurde die kumulative Porenverteilung auf das Volumen des Feststoffs in der Probe ( $V_s$ ) normiert. Dies resultierte in einer kumulativen Porenzahlenverteilung, einschließlich der korrespondierenden Mikro- ( $e_\mu$ ), Meso- ( $e_m$ ) und Makroporenzahlen ( $e_M$ ). Dabei ist die Mikroporenzahl als Differenz der (theoretischen bzw. kalkulierten) Gesamtporenzahl ( $e_{Tot}$ ) und der Summe der Meso- und Makroporenzahlen definiert. Tab. 3.1 beinhaltet alle relevanten mikrostrukturellen Parameter der Materialien und dient einer erleichterten Interpretation. Die Porenvolumenverteilungs- und Porengrößenverteilungskurven der untersuchten Probekörper sind in Abb. 3.1 dargestellt. Es wurden aus den im Folgenden beschriebenen Gründen einige der gemessenen Kurven in der Abbildung nicht berücksichtigt. Ob eine Probe berücksichtigt wurde, ist in der Spalte „Berücksichtigt“ in Tab. 3.1 beschrieben.

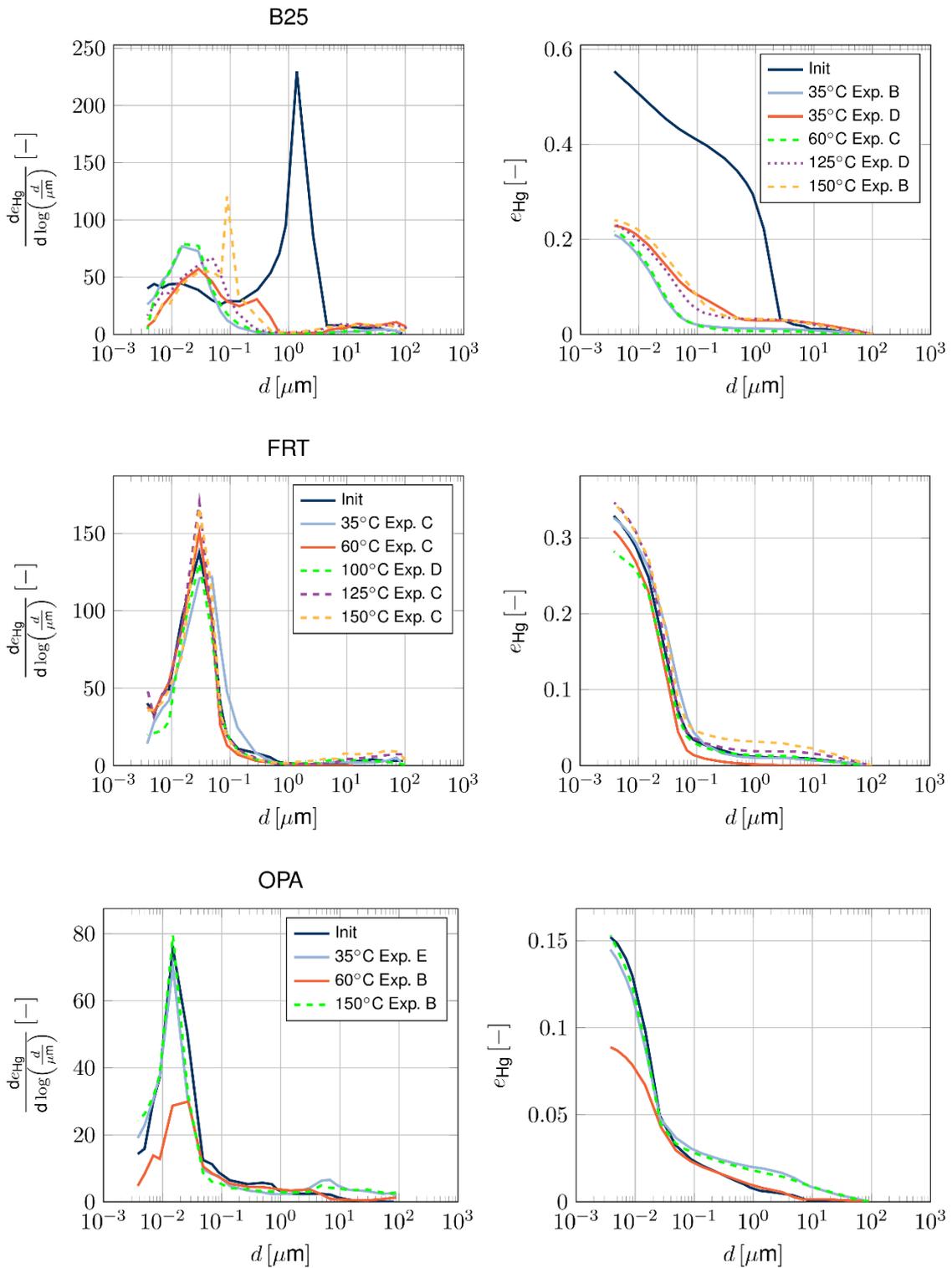
Die Porenvolumenverteilungs- und Porengrößenverteilungskurven der Opalinuston-Proben „60 °C Exp. E“, „100 °C Exp. D“ und „125 °C Exp. C“- wurden nicht berücksichtigt, da während derer Analysen das Volumen des injizierten Quecksilbers das (theoretische bzw. kalkulierte) totale Porenvolumen überschritt. Solch eine Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass sich die Höhe der Proben nach der experimentellen Analyse (beispielsweise während des Transports) vergrößert hat (beispielsweise durch das Quellen unter freien Volumenbedingungen), und die Annahme einer initialen Trockendichte zur Kalkulation des Porenvolumens nicht anwendbar ist. Die Expansion der Proben ist in den entsprechenden Porengrößenverteilungskurven sichtbar, da diese Proben einen Makroporenanteil aufweisen. Dieser Makroporenanteil kann auf die Bildung von Mikrorissen nach dem Quelldruck- und Permeabilitätsexperiment zurückgeführt werden.

Des Weiteren wurden die Porenvolumenverteilungs- und Porengrößenverteilungskurven der B25-Proben „100 °C Exp. A“ und „100 °C Test 2“ nicht berücksichtigt. Im Falle der ersteren Probe scheint ein druckloses Einfließen des Quecksilbers geschehen zu sein,

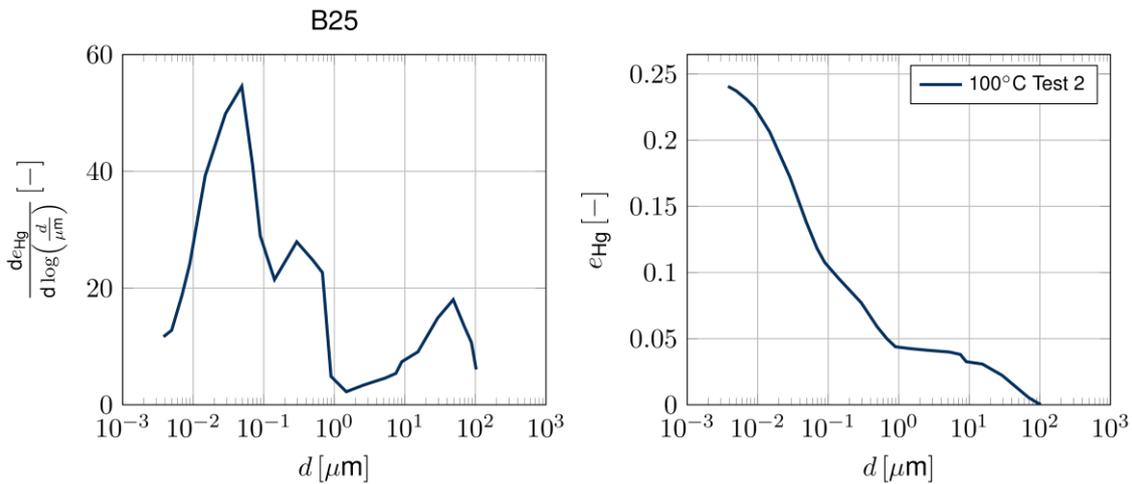
weswegen die Messung erst bei einem Injektionsdruck begonnen wurde, der mit dem Poreneingangsdurchmesser von 4  $\mu\text{m}$  einhergeht. Informationen bzgl. des Vorhandenseins und Verteilung der Makroporen konnten somit nicht gewonnen werden. Im Falle der letzteren Probe (Abb. 3.2) kann der deutlich erhöhte Makroporenanteil auf einen Fehler während der Präparation der Probe für die MIP-Analyse hinweisen. Die Probe scheint nach der Entnahme aus dem Transportbehälter und vor dem Gefriertrocknen eine Zeit lang der Atmosphäre ausgesetzt gewesen zu sein, was schließlich zu Schrumpfungsrissen geführt hat.

**Tab. 3.1** Berechnete und gemessene mikrostrukturelle Parameter für Bentonit B25 ( $\rho_{Trocken} = 1,6 \text{ g/cm}^3$ ,  $G_s = 2,68 \text{ g/cm}^3$ ), Friedlandton ( $\rho_{Trocken} = 2,0 \text{ g/cm}^3$ ,  $G_s = 2,73 \text{ g/cm}^3$ ), und Opalinuston ( $\rho_{Trocken} = 2,33 \text{ g/cm}^3$ ,  $G_s = 2,72 \text{ g/cm}^3$ )

	Probenbezeichnung	$e_{tot}$	$e_{macro}$	$e_{meso}$	$e_{micro}$	Berücksichtigt
		[-]	[-]	[-]	[-]	
Bentonit B25	Init	0,67	0,43	0,12	0,12	✓
	35 °C Exp. B	0,67	0,04	0,17	0,46	✓
	35 °C Exp. D	0,67	0,11	0,12	0,44	✓
	60 °C Exp. C	0,67	0,04	0,18	0,45	✓
	100 °C Test 2	0,67	0,14	0,10	0,43	-
	100 °C Exp. A	0,67	0,05	0,14	0,48	-
	125 °C Exp. D	0,67	0,09	0,14	0,44	✓
	150 °C Exp. B	0,67	0,13	0,11	0,43	✓
Friedlandton	Init	0,36	0,07	0,26	0,03	✓
	35 °C Exp. C	0,36	0,10	0,22	0,03	✓
	60 °C Exp. C	0,36	0,04	0,26	0,05	✓
	100 °C Exp. D	0,36	0,06	0,22	0,08	✓
	125 °C Exp. C	0,36	0,07	0,28	0,02	✓
	150 °C Exp. C	0,36	0,09	0,26	0,02	✓
Opalinuston	Init (grau)	0,17	0,03	0,12	0,01	✓
	35 °C Exp. E	0,17	0,04	0,11	0,02	✓
	60 °C Exp. B	0,17	0,03	0,06	0,08	✓
	60 °C Exp. E	0,17	0,09	0,24	-0,16	-
	100 °C Exp. D	0,17	0,12	0,12	-0,08	-
	125 °C Exp. C	0,17	0,04	0,14	-0,02	-
	150 °C Exp. B	0,17	0,03	0,12	0,01	✓



**Abb. 3.1** Porengrößenverteilungskurven (links) und kumulative Porenvolumenverteilungskurven (rechts) für Bentonit B25 (obere Reihe), Friedlandton FRT (mittlere Reihe) und Opalinuston OPA (untere Reihe)



**Abb. 3.2** Porengrößenverteilungskurve (links) und kumulative Porenvolumenverteilungskurve (rechts) für Bentonit B25 100 °C Test 2

### 3.1.1 Bentonit B25

Zur Kalkulation der Gesamtporenzahl für Bentonit B25 wurden die gemessenen Werte für die Korndichte von  $2,69 \text{ g/cm}^3$  und für die Trockendichte von  $1,60 \text{ g/cm}^3$  verwendet. Die resultierende Gesamtporenzahl ist 0,67.

Die Porengrößenverteilungskurve der B25 Ausgangsprobe „Init“ weist eine duale Porenverteilung auf, die von den Makroporen dominiert wird (Abb. 3.1). Der Anteil der Makroporen in der Probe übersteigt 60 %. Die Hauptpopulation der Makroporen liegt bei Poreneingangsdurchmesser von  $2 \mu m$ . Im Gegensatz dazu reicht der Bereich der Population der Mesoporen von  $0,007 \mu m$  bis  $0,04 \mu m$ . Typischerweise weisen Bentonite, deren Wassergehalte weit auf der trockenen Seite des optimalen Wassergehalts liegen, eine solche Porengrößenverteilungskurve auf, z.B. /ALO 87/. Dies begründet sich auf der Tatsache, dass die während der statischen Kompaktion aufgebrauchte Energie die Scherspannungen an den Kontaktpunkten zwischen den Tonaggregaten nicht überschritten hat und Makroporen erhalten geblieben sind, z.B. /MIT 05/.

Die anderen Porengrößenverteilungskurven zeigen eine deutliche Vergrößerung der Population der Mikroporen und eine Verringerung der Makroporen. Im Vergleich zu der Population der Mikroporen stieg der Anteil der Population der Mesoporen nur geringfügig an. In allen Proben übersteigt die relative Vergrößerung der Population der Mikroporen das Dreifache des initialen Wertes. Die Vergrößerung der Population der Mikro- sowie Mesoporen ist auf deren Öffnung zurückzuführen, welche typischerweise durch die

Sättigung des Materials unter konstanten Volumenbedingungen ausgelöst wird, und mit der Reorganisation von Tonpartikeln und -aggregaten einhergeht, z.B. /MAS 16/.

In den Experimenten wurden Injektionsdrücke von 7 MPa auf beiden Stirnseiten der Proben aufgebracht. Von diesem Verfahren abweichend wurde im Falle der B25-Probe „35 °C Exp. D“ ein Injektionsdruck von lediglich 0,7 MPa verwendet. Die Sättigung mit erhöhten Injektionsdrücken führt i.d.R. zunächst zu einer Herabsetzung der Steifigkeit der Tonaggregate sowie der Scherspannungen an deren Kontaktflächen. Der durch den Injektionsdruck provozierte Kollaps der Interaggregatporen (= Makroporen) resultiert abschließend in der Konsolidation des Materials, z.B. /MIT 05/.

Die deutliche Verringerung der Makroporen begründet sich auf dem Sättigungsverfahren. Darauf weist der Vergleich der Porengrößenverteilungskurven der B25-Proben „35 °C Exp. B“ und „35 °C Exp. D“ hin. Im Gegensatz zu der Porengrößenverteilungskurve der ersteren zeigt die der letzteren eine duale Porosität, dessen Hauptpopulationen bei ähnlichen Poreneingangsdurchmessern liegen. Diese verengte duale Porosität ist im Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen, z.B. /CHE 19/.

In den Fällen der B25-Proben „35 °C Exp. B“ und „60 °C Exp. C“ liegt die Hauptpopulation der Mesoporen bei einem Poreneingangsdurchmesser von 0,02  $\mu\text{m}$ . Diese verschieben sich mit ansteigender Temperatur in Richtung größerer Werte. Entsprechend liegen die Poreneingangsdurchmesser der Hauptpopulation der Mesoporen in den Fällen der B25-Proben „125 °C Exp. D“ und „150 °C Exp. B“ zwischen 0,04  $\mu\text{m}$  und 0,06  $\mu\text{m}$ . Wie zuvor kann auch diese Verschiebung als Öffnung der Mesoporen gedeutet werden. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass unter gleichen hydraulischen Randbedingungen ein Anstieg der Temperatur mit einer Vergrößerung der Population der Makroporen und mit einer Verringerung der Population der Mesoporen einhergeht. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu denen, welche in der Literatur beschrieben und diskutiert wurden, z.B. /ROM 05/. Entsprechend der Literatur induziert ein Anstieg der Temperatur zwei Mechanismen: Auf der Interpartikelebene verformen sich Minerale und Haftwasser aufgrund der thermischen Expansion reversibel. Dies geht mit der Öffnung der Mesoporen einher. Auf Interaggregateebene begründet der Anstieg der Temperatur die thermische Expansion der Tonaggregate. Aufgrund deren Kollapses und derer Reorientierung verringert sich der Abstand der Tonaggregate zueinander, was schließlich zur Verringerung der Makropopulation und zur irreversiblen Kontraktion des Materials führt. Es ist allerdings anzumerken, dass dieser Interpretationsansatz auf Experimenten basieren, in welchen die Temperatur auf unter 100 °C limitiert waren.

### 3.1.2 Friedlandton

Zur Kalkulation der Gesamtporenzahl für Friedlandton wurden die gemessenen Werte für die Korndichte von  $2,73 \text{ g/cm}^3$  und für die Trockendichte von  $2,00 \text{ g/cm}^3$  verwendet. Die resultierende Gesamtporenzahl ist 0,36. Die Porengrößenverteilungskurve der FRT-Ausgangssprobe „Init“ ist monomodal und weist auf die ausschließliche Existenz von Mesoporen hin (Abb. 3.1). Die Hauptpopulation der Mesoporen liegt bei einem Poreneingangsdurchmesser von  $0,030 \mu\text{m}$ . Diese Beobachtungen sind konsistent mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen, z.B. /BAI 14/, und begründen sich auf der von Illit dominierten mineralogischen Zusammensetzung des Friedländer Tons. Im Vergleich zu denen des Montmorillonit tendieren die Aggregate des Illit weniger zur Bildung einer kartenhausähnlichen Anordnung, wodurch weniger bis kaum Porenraum zwischen den Aggregaten (= Makroporen) vorhanden ist /MIT 05/.

Im Hinblick auf den Einfluss der Temperatur auf die Mikrostruktur der Friedlandton-Proben ist festzustellen, dass die Mikrostruktur anscheinend wenig sensitiv auf die Temperaturänderungen reagierte, was keine Rückschlüsse zulässt.

### 3.1.3 Opalinuston

Zur Kalkulation der Gesamtporenzahl für Opalinuston wurden die gemessenen Werte für die Korndichte von  $2,72 \text{ g/cm}^3$  und die Trockendichte von  $2,33 \text{ g/cm}^3$  verwendet. Die resultierende Gesamtporenzahl ist 0,17.

Die Porengrößenverteilungskurve der OPA-Ausgangssprobe „Init“ ist monomodal und zeigt das ausschließliche Vorliegen von Mesoporen (Abb. 3.1). Deren Hauptpopulation liegt bei einem Poreneingangsdurchmesser von  $0,015 \mu\text{m}$ . Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Porengrößenverteilungskurven für die tonige Fazies des Opalinustons, z.B. /FER 14/, und kann auf die Diagenese des Opalinustons zurückgeführt werden.

Zusätzlich zu den Porenvolumenverteilungs- und Porengrößenverteilungskurven der OPA-Probe „Init“ werden diejenigen der OPA-Proben „35 °C Exp. E“, „60 °C Exp. B“ und „150 °C Exp. B“- berücksichtigt, um den potenziellen Einfluss der Temperatur auf die Mikrostruktur zu ermitteln. Es ist festzustellen, dass sich die Mikro-, Meso- und Makroporenzahlen der OPA-Proben „Init“, „35 °C Exp. E“ und „150 °C Exp. B“ nur geringfügig voneinander unterscheiden. Auch blieben die Poreneingangsdurchmesser der

Mesoporen bei 0,015 µm erhalten. Somit kann kein direkter Einfluss der Temperatur auf die Mikrostruktur identifiziert werden. Interessanterweise weist die OPA-Probe „60 °C Exp. B“ eine Zunahme des Mikroporenanteils und eine Abnahme des Mesoporenanteils sowie eine Öffnung der Mesoporen auf. Die Hauptpopulation der Mesoporen liegt bei einem Poreneingangsdurchmesser von 0,03 µm. Diese Beobachtungen wurden zwar durch Veränderungen der Mikrostruktur induziert. Allerdings ist davon auszugehen, dass diese Veränderungen nicht nur auf das Auslassen der Permeabilitätsmessung zurückzuführen sind.

### **3.2 Karbonatgehalt**

Die gemessenen Karbonatgehalte des Bentonits B25 (Ausgangsprobe und reagierte Proben) und des Friedlandtons (Ausgangsprobe) waren unterhalb der Nachweisgrenze von 1,4 Gewichts% der hier verwendeten Karbonatbombenmethode in Übereinstimmung mit dem fehlenden Nachweis der Karbonatminerale in diesen Tonen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Tab. 2.3).

Der gemessene Karbonatgehalt der Ausgangsproben des Opalinustons „weiß“ und „grau“ (s. Kapitel 2.1) beträgt jeweils  $26,9 \pm 1,3$  und  $16,3 \pm 1,1$  Gewichts%. Die in Tab. 3.2 und Abb. 3.3 dargestellten Werte wurden aus den dreifachen Versuchen mit Opalinuston „grau“ gemessen. Sie belegen einen mit der Temperatur statistisch signifikant abnehmenden Karbonatgehalt der Proben. Das untere Drittel der Probe aus dem Versuch bei 100 °C kann vom Karbonatgehalt her eindeutig dem Typus „weiß“ zugeordnet werden, was die inhärente Inhomogenität der In-situ-Proben auch auf der Zentimeter-Skala und die eingeschränkte Effizienz der visuellen Kontrolle beim Herstellen der Probe veranschaulicht.

Die temperaturabhängige Reaktion von Tonmineralen und Karbonatmineralen in tonhaltigen Materialien, die zur Zersetzung der letzteren und zur Freisetzung von CO<sub>2</sub> führt, ist in der Literatur belegt /COU 98/. Diese Zersetzung kann zu einer Umstrukturierung eines nicht zu vernachlässigenden Teils der Porenstruktur führen. Aus dem Karbonatgehalt der Ausgangsprobe des Opalinustons "grau", den Werten in der folgenden Tabelle und der Korndichte des Kalzits von 2,71 g/cm<sup>3</sup> lässt sich nämlich abschätzen, dass insgesamt 1,4 Vol.-% der Probe zwischen 35 und 150 °C zersetzt und wahrscheinlich durch neu gebildete nichtkarbonatische Minerale ersetzt wurden.

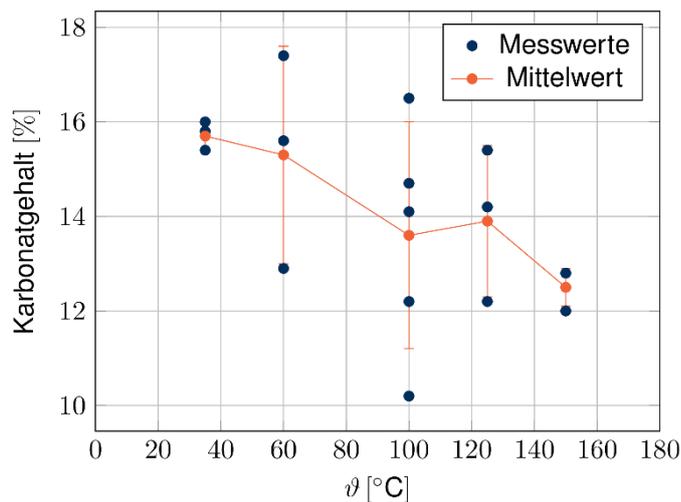
**Tab. 3.2** Karbonatgehalte im oberen, mittleren bzw. unteren Teil der ausgewählten Proben aus den dreifachen Versuchen mit Opalinuston „grau“

Temperatur $\vartheta$ [°C]	35	60	100	125	150
Probenbezeichnung	Exp. D	Exp. C	Exp. C, B, (D)	Exp. A	Exp. A
Karbonatgehalt [Gewichts%]					
Oben	15,4	12,9	10,2, 12,2	15,4	12,0
Mitte	15,8	15,6	14,1, 14,7	12,2	12,8
Unten	16,0	17,4	23,7 <sup>#</sup> , (16,5) <sup>§</sup>	14,2	12,8
Mittelwert	15,7	15,3	13,6	13,9	12,5
STD*	0,3	2,3	2,4	1,6	0,4

<sup>\*</sup>) erwartungstreue empirische Standardabweichung

<sup>#</sup>) wird als eine Inhomogenität dem Opalinuston „weiß“ zugeordnet und als ein Ausreißer behandelt

<sup>§</sup>) ein Rest der Probe „Exp. D“, der nach mineralogischen Untersuchungen an der TU Darmstadt für die Karbonatbombenmessung noch zur Verfügung stand; die vertikale Position innerhalb des Probekörpers konnte nicht zurückverfolgt werden



**Abb. 3.3** Ergebnisse der Karbonatgehaltsbestimmung für Opalinuston „grau“

### 3.3 Wärmeleitfähigkeit

Eine Sichtung der aktuellen Literatur gibt ein etwas uneinheitliches Bild der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit ab. So belegt eine aktuelle Studie /YOO 22/ für einen auf eine Trockendichte von 1,75 g/cm<sup>3</sup> kompaktierten Bentonit bei den untersuchten Sättigungen von 0, 0,11 und 0,22 einen leichten Anstieg der Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich 25–100 °C und eine Abnahme im Temperaturbereich 100–150 °C. Das wird mit dem Zusammenspiel der Wärmeleitfähigkeit des Korngerüstes des Bentonits, des adsorbierten Wassers und, untergeordnet, der adsorbierten Luft in Verbindung

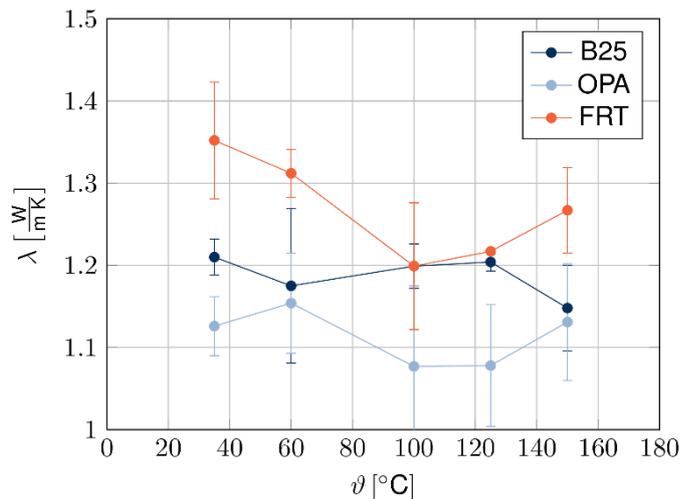
gebracht. Für den Bentonit MX-80 mit einem Wassergehalt von 17 Gewichts% und einer Dichte von 2,0 g/cm<sup>3</sup>, welche einer Trockendichte von 1,71 g/cm<sup>3</sup> entspricht, wurde eine stetige Abnahme der Wärmeleitfähigkeit um 33 % im Temperaturbereich 40–120 °C und eine stetige Zunahme um 68 % im Temperaturbereich 120–200 °C gemessen /YIL 08/. In einer anderen aktuellen Studie /YU 23/ wurde ein Tongestein mit einer Dichte von 2,5 g/cm<sup>3</sup> und einer Porosität von 2,5 % im Temperaturbereich 25–80 °C untersucht. Hier zeigte sich eine mit steigender Temperatur leicht abnehmende bzw. konstant bleibende Wärmeleitfähigkeit. Für Opalinuston wurde in /JOB 07/ eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit bis 110 °C und eine anschließende Zunahme bis 140 °C dokumentiert. Die letztere Zunahme wird auf die Kontraktion von Opalinuston und den dadurch bedingten besseren Kontakt der Mineralkörner und verringerten Porenraum zurückgeführt. Diese Diskussion verdeutlicht, dass sowohl die Beschaffenheit des tonigen Materials als auch sein Wassergehalt und sein thermomechanisches Verhalten die Wärmeleitfähigkeit beeinflussen kann.

Die hier gewonnenen Messergebnisse sind in Tab. 3.3 und Abb. 3.4 dargestellt. Aufgrund der Messunsicherheiten der hier verwendeten Methode kann für den Temperaturbereich 35–100 °C keine statistisch signifikante Aussage hinsichtlich der in den Studien /YOO 22/, /YIL 08/ und /YU 23/ beobachteten gegensätzlichen Trends getroffen werden, wobei sich für die Temperatur von 150 °C eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit in Übereinstimmung mit /YOO 22/ andeutet. Aus dem gleichen Grund kann auch für Opalinuston keine statistisch signifikante Aussage zur Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit gemacht werden. Für Friedlandton wird jedoch eine statistisch signifikante Abnahme (um 7–8 %) zwischen 60 °C und 100–125 °C und eine sich zur Temperatur von 150 °C andeutende Zunahme in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Studie /JOB 07/ beobachtet.

**Tab. 3.3** Wärmeleitfähigkeit für B25, Friedlandton und Opalinuston

Temperatur $\vartheta$ [°C]		35	60	100	125	150
		Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ [W/(m K)]				
B25	Mittelwert	1,21	1,18	1,20	1,20	1,15
	STD*	0,02	0,09	0,03	0,01	0,05
Friedlandton	Mittelwert	1,35	1,31	1,20	1,22	1,27
	STD*	0,07	0,03	0,08	0,00	0,05
Opalinuston	Mittelwert	1,13	1,15	1,08	1,08	1,13
	STD*	0,04	0,06	0,10	0,07	0,07

\*) erwartungstreue empirische Standardabweichung



**Abb. 3.4** Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen

### 3.4 Sättigungsgrad

Die hier für Friedlandton gemessene Korndichte von  $2,735 \pm 0,006 \text{ g/cm}^3$  steht im Vergleich zu den Werten im Bereich von  $2,71\text{--}2,74 \text{ g/cm}^3$  /MUU 10/ und von  $2,793 \pm 0,009 \text{ g/cm}^3$  /KUM 11/. Die gemessenen Massen der feuchten Probekörper für Friedlandton waren systematisch niedriger als die lufttrockene Masse der Ausgangsprobe mit einer Sättigung von 0,65 (Tab. 2.5). Der Grund dafür war, dass anders als bei Bentonit B25 oder Opalinuston kleinere Kompartimente dieses plastischen Tons bei der Entnahme vor dem Wiegen an den Sinterplatten klebten. Aus diesem Grund wurden die Sättigungsgrade für diesen Ton nicht berechnet. Wir gehen dennoch davon aus, dass die untersuchten Probekörper durch den hohen beidseitig angelegten Fluidruck im Vorfeld der Permeabilitätsmessungen vollständig gesättigt waren. Nach den 1-5-tägigen Sättigungen dieses Tons während der 20-stündigen Perkolationen wurden nämlich nahezu identische Injektions- und Extraktionsfließraten und -volumina gemessen, was zeigt, dass keine zusätzlichen Lösungsvolumina aufgenommen wurden. Daraus lässt sich schließen, dass die gewählte gravimetrische Methode zur Bestimmung des Wassergehalts nicht auf Friedland-Ton anwendbar ist und in künftigen Studien geändert werden muss.

Die mittleren Sättigungen der untersuchten Probekörper des Bentonits B25 bzw. Opalinustons in Tab. 3.4 wurden nach Gl. (3) mit den gemessenen Massen der feuchten Probekörper (Tab. 2.4, Tab. 2.6), Korndichten (Tab. 2.2) und einer Porenwasserdichte von  $1,0 \text{ g/cm}^3$  berechnet.

**Tab. 3.4** Mittlerer Sättigungsgrad  $S_w$  [-] für Bentonit B25, Friedland- bzw. Opalinuston

Temperatur $\vartheta$ [°C]	35	60	100	125	150
B25	1,08 ± 0,02 <sup>1</sup>	1,06 ± 0,02	1,06 ± 0,04	1,03 ± 0,02	1,07 ± 0,06
Opalinuston	1,06 ± 0,10	1,07 ± 0,13	0,99 ± 0,07	0,98 ± 0,07	0,90 ± 0,05

(1) der beim Fluiddruck von 0,7 MPa gesättigte Probekörper (s. Tab. 2.4) wurde nicht in die Mittelwertbildung einbezogen

Für Bentonit B25, unser Wert von  $2,69 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$  ist höher als der in der Studie /KAU 13a/ gemeldete Wert von  $2,59 \text{ g/cm}^3$ , was auf Unterschiede in der Probenvorbereitung, in den verwendeten Unterproben oder im Messprotokoll zurückzuführen sein könnte. Der Wert von  $2,72 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  für Opalinuston steht im Vergleich zu Korndichten im Bereich von  $2,71\text{--}2,79 \text{ g/cm}^3$ , die in /PEA 03/ berichtet wurden. Die Werte in Tab. 3.4 zeigen eine statistisch signifikante scheinbare Übersättigung im Bereich von  $1,04\text{--}1,08$  für Bentonit B25 und eine Über- oder Untersättigung im Bereich von  $0,90\text{--}1,07$  für Opalinuston.

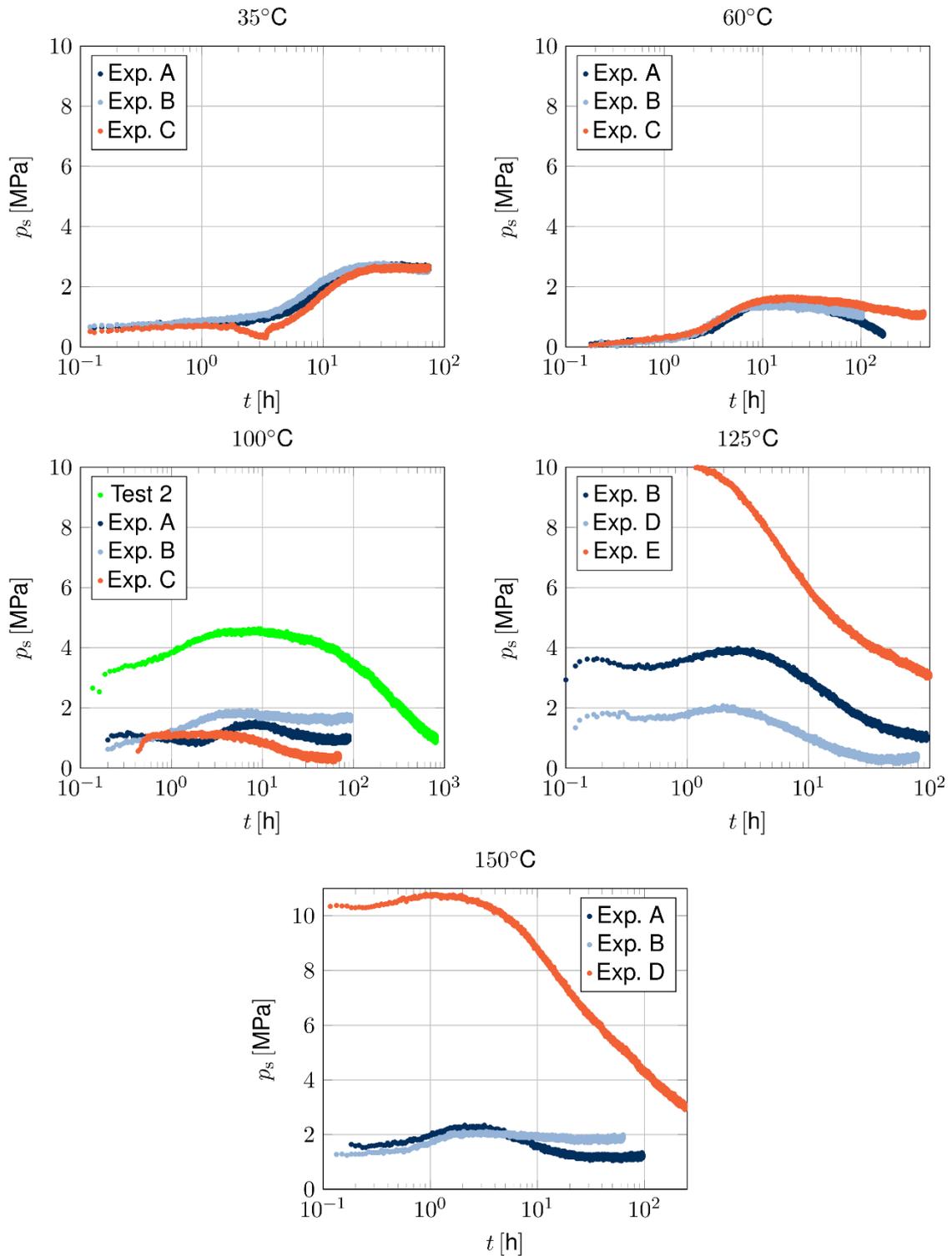
Es wurde beobachtet, dass die Probekörper des Opalinustons und noch mehr die des Friedlandtons nach der Entnahme aus der Oedometerzelle sehr schnell ihre Farbe änderten, insbesondere bei höheren Temperaturen, was auf eine teilweise Austrocknung hindeutet. Es ist daher nicht auszuschließen, dass ein Teil des Porenwassers innerhalb der ca. fünf Minuten, die für die Entnahme der Sinterplatten vor der Wägung benötigt wurden, aus den Stirnseiten der Proben entwichen ist. Eine scheinbare Untersättigung bzw. Übersättigung kann im Opalinuston auch ggf. durch die natürliche Variabilität des Poreninhaltes der Proben herrühren.

### 3.5 Quelldruck und Permeabilität

#### 3.5.1 Bentonit B25

Die Quelldruckentwicklung infolge der Aufsättigung des Bentonits bei den unterschiedlichen untersuchten Temperaturen zeigt ein einheitliches Muster insofern, als dass alle Quelldruckkurven in der Anfangsphase der Aufsättigung nach einem Anstieg bis zu einem Maximum eine anschließende Abnahme durchlaufen (Abb. 3.5). Entsprechend der Aufgabenstellung mit einer dreifachen Versuchsdurchführung bei allen Versuchsbedingungen innerhalb einer vorgegebenen Projektzeit wurde die Dauer der meisten Versuche auf drei bis vier Tage (70–100 Stunden) festgelegt, die in Vorversuchen als ausreichend für die Aufsättigung des Bentonits befunden wurden. In den Proben, die innerhalb

dieser Zeit das Minimum überschritten haben, z. B. bei 100 °C, wird auch das weitere charakteristische Merkmal des Quellverhaltens der Bentonite – das zweite Maximum der Quelldruckentwicklung erreicht.



**Abb. 3.5** Quelldruckentwicklung während der Aufsättigung in Versuchen mit Bentonit B25 ( $\rho_{\text{Trocken}} = 1,6 \text{ g/cm}^3$ ) bei 35–150 °C

Dieses Phänomen lässt sich durch die Konkurrenz zwischen dem Quellen der Smektit-Aggregate und dem Kollaps der Makroporen zwischen den Smektit-Aggregaten erklären, z. B. /YE 20/. Die ansetzende Aufsättigung der Smektit-Aggregate führt zum ersten Anstieg des Quelldrucks, der vom Kollaps des Korngerüstes – manifestiert durch die Quelldruckabnahme und die Verringerung des Makroporenvolumens (Tab. 3.1) – gefolgt wird. Die fortschreitende Aufsättigung der Smektit-Aggregate führt – nach dem Auffüllen der Makroporen – zur Wiederherstellung der Zwischenaggregat-Kontakte (mit anderen Worten, zum Wiederaufbau des Korngerüstes) und dem entsprechenden zweiten Anstieg des Quelldrucks. Die gemessenen Endwerte des Quelldrucks sind in der Tab. 3.5 zusammengefasst.

Ein in der einschlägigen Literatur erst in der Studie /LIU 22/ explizit angesprochenes, jedoch auch in anderen Studien, z. B. /YE 20/, /RUA 22/, beobachtetes Merkmal des Quellverhaltens der Bentonite wird in den hier vorgelegten Ergebnissen ebenfalls erkennbar. Es zeigt sich mit zunehmender Temperatur eine deutliche, stetige Verschiebung des ersten Maximums entlang der Zeitachse von 20–30 Stunden bei 35 °C hin zu 1–2 Stunden bei 150 °C (Abb. 3.5), die entsprechend dem vorangehend ausgeführten Mechanismus auf eine beschleunigte Aufsättigung der Aggregate hinweist. Es lässt sich, wenngleich wegen der begrenzten Versuchsdauer weniger deutlich – auch die entsprechende Verschiebung des darauffolgenden Minimums beobachten. Z. B. verschiebt sich das Minimum von ca. 350 Stunden bei 60 °C hin zu ca. 50–70 Stunden bei 100 °C und 30–40 Stunden bei 150 °C.

**Tab. 3.5** Quelldruckendwerte in Versuchen mit B25

Temperatur $\vartheta$ [°C]	35	60	100	125	150
	Quelldruckendwert $p_s$ [MPa]				
Test 2	-	-	0,99	-	-
Exp. A	2,64	0,45	0,92	-	1,16
Exp. B	2,61	1,07	1,69	1,05	1,93
Exp. C	2,65	1,10	0,42	-	-
Exp. D	-	-	-	0,37	2,95
Exp. E	-	-	-	3,10	-
Mittelwert	2,63	0,87	1,01	1,51	2,01
STD*	0,02	0,36	0,52	1,42	0,90

\*) erwartungstreue empirische Standardabweichung

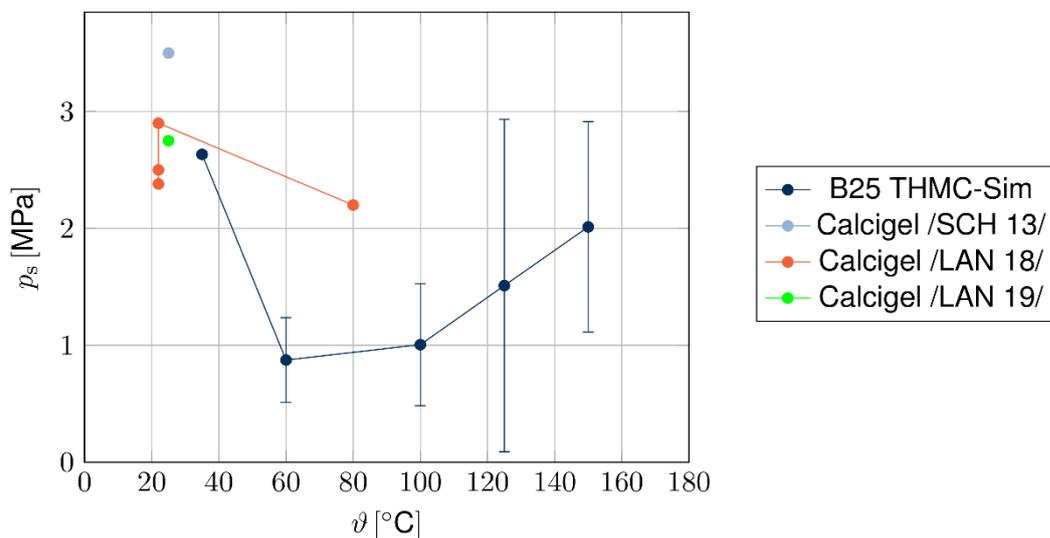
In der Studie /LIU 22/ wurde für den Bentonit GMZ eine ähnliche Tendenz mit der Verschiebung des ersten Maximums und darauffolgenden Minimums entlang der Zeitachse von ca. 80 bzw. 100 Stunden bei 20 °C hin zu ca. 40 bzw. 60 Stunden bei 80 °C beobachtet. Insbesondere die Beobachtung des sich verschiebenden Minimums stimmt mit der in der Literatur belegten Erkenntnis /COC 16/ überein, dass eine Änderung der gegenseitigen Ausrichtung der sich in einem direkten Kontakt befindlichen Aggregate, die schließlich zum Kollaps des Korngerüsts führt, der Überwindung einer der intergranularen Reibung entsprechenden energetischen Barriere bedarf und somit mit einem zunehmenden Eintrag der thermischen Energie begünstigt wird.

Eine weitere Beobachtung ist, dass sich die Streuung der Anfangswerte der Quelldruckkurven in den mehrfachen Versuchen mit der steigenden Temperatur vergrößert. Da alle untersuchten Bentonitpellets aus einer sichtbar homogenen pulverigen Bentonitprobe auf eine einheitliche Weise hergestellt und – für die gegebene Temperatur – im gleichen Versuchsstand wenngleich mit Einsatz von unterschiedlichen Oedometerzellen untersucht wurden, kann der Einfluss der einzelnen Bauteile der Oedometerzelle nicht ausgeschlossen werden. Z. B. wären ein erschwertes Gleiten des Stempels infolge eines geänderten Temperaturverhaltens der O-Ringe aufgrund der zwischen den einzelnen Versuchen auftretenden Abkühlungen vorstellbar. Die Materialbeanspruchung steigt mit der Temperatur, was einen Beitrag zur höheren Streuung der Werte mit steigender Temperatur liefern kann. Außerdem zeigt der Vergleich der Quelldruckergebnisse für B25 (Abb. 3.5), Friedlandton (Abb. 3.8) und Opalinuston (Abb. 3.11), dass der Unterschied in den Anfangswerten für Opalinuston deutlich geringer ist. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass die Probekörper des Opalinustons nicht verdichtet wurden, sondern ausgebohrt und in die Oedometerzelle eingepresst. In verdichteten Proben findet hingegen auch bei einer konstanten Belastung eine Homogenisierung des Probekörpers statt /YE 14/, welche zu einem Rückgang der gemessenen Kraft führt. Obwohl die Probekörper nach dem Verdichten auf die gleiche Belastung durch das Verschrauben der Oedometerzelle gebracht wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass z. B. durch eine geringere Luftfeuchte oder Inhomogenitäten im Probenmaterial diese Homogenisierung in einigen Proben gehindert wurde. Das würde mit der steigenden Streuung bei höheren Temperaturen – ab 100°C – insofern korrelieren, als dass sich der initiale Wassergehalt in solchen Proben beim Equilibrieren auf die Zieltemperatur vor der Aufsättigung ggf. stärker reduzieren kann. Möglicherweise benötigt die Reorganisation der Mikrostruktur in diesem Fall einen längeren Weg zur Quelldruckeinstellung trotz der erreichten

Sättigung. Die Ermittlung der tatsächlichen Gründe für diese Beobachtung bedarf jedoch einer gesonderten Untersuchung.

Der Vergleich der von uns erhaltenen Werte mit den Literaturwerten für den Bentonit Calcigel in der Abb. 3.6 zeigt, dass die von uns beobachtete Quelldruckabnahme zwischen 35 und 60 °C mit dem in der Studie /LAN 18/ beobachteten Abnahmetrend im Temperaturbereich 20–80 °C übereinstimmt. Zum Vergleich wurde für den MX-80 bei 90 °C ein um den Faktor 2 geringerer Quelldruck als bei 20 °C gemessen /PUS 80/. Dieser Rückgang entspricht von der Größenordnung her dem hier beobachteten Rückgang um den Faktor 2,6–3,0 im Temperaturbereich 60–100 °C (Tab. 3.5). Bei höheren Temperaturen – zumindest ab 100 °C – deutet sich ein gegenläufiger Trend der Zunahme des Quelldrucks an, wobei dieser aufgrund der größeren Messunsicherheiten in diesem Temperaturbereich nicht statistisch signifikant ist.

Die gemessenen Permeabilitäten (Tab. 3.6, Abb. 3.7) belegen eine statistisch signifikante Zunahme der Permeabilität bei Temperaturen  $\geq 100$  °C (bei 125 °C im Vergleich zu 35 °C oder 60 °C und bei 150 °C im Vergleich zu niedrigeren Temperaturen) unter den hier eingesetzten konstanten Volumenbedingungen. Bei Temperaturen  $< 100$  °C wird eine konstante Permeabilität beobachtet, die den Anstieg der Permeabilität um eine Größenordnung bei der Temperaturerhöhung von 20 °C auf 80 °C in der Studie /LAN 18/ nicht unterstützt.

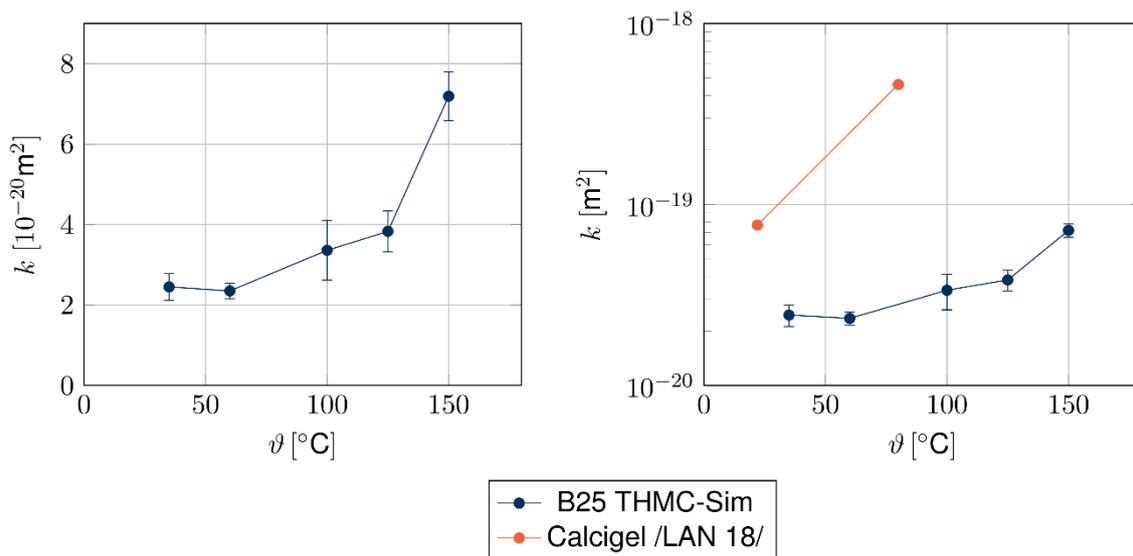


**Abb. 3.6** Gemessene und veröffentlichte Quelldruckwerte für Bentonit B25 bzw. Calcigel ( $\rho_{\text{Trocken}}$  beträgt 1,6 g/cm<sup>3</sup> im THMC-Sim-Versuch und /SCH 13/ bzw. 1,56–1,59 g/cm<sup>3</sup> /LAN 18/, 1,58 g/cm<sup>3</sup> /LAN 19/)

**Tab. 3.6** Permeabilitätswerte in Versuchen mit B25

Temperatur $\vartheta$ [°C]	35		60		100		125		150	
	Permeabilität $k_{in}$   $k_{out}$ [ $10^{-20}$ m <sup>2</sup> ]									
Test 1	2,18	2,52	-	-	-	-	-	-	-	-
Test 2	-	-	-	-	2,98	3,11	-	-	-	-
Test 3	-	-	-	-	3,15	3,22	-	-	-	-
Exp. A	2,23	2,41	2,66	2,42	2,32	3,26	4,68	4,43	7,71	7,74
Exp. B	2,30	2,32	2,41	2,09	3,10	3,65	3,86	3,93	6,13	7,47
Exp. C	3,23	2,41	2,31	2,23	5,20	3,56	-	-	-	-
Exp. D	-	-	-	-	-	-	3,37	3,23	7,14	6,92
Exp. E	-	-	-	-	-	-	3,49	3,63	-	-
Mittelwert	2,45		2,35		3,36		3,83		7,19	
STD*	0,33		0,19		0,74		0,51		0,61	

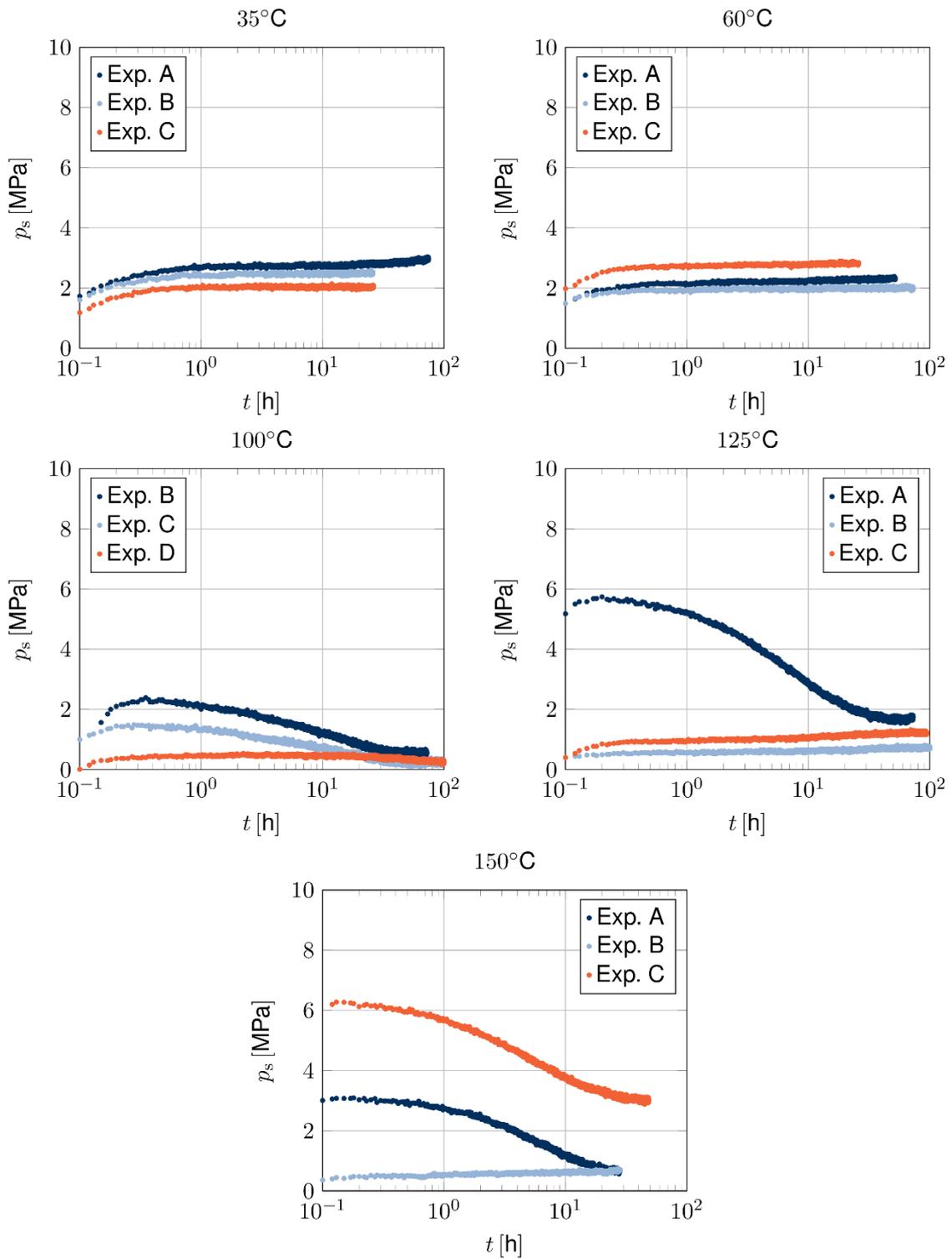
\*) erwartungstreue empirische Standardabweichung



**Abb. 3.7** Gemessene (li.) und veröffentlichte (r.) Permeabilitätswerte für Bentonit B25 bzw. Calcigel ( $\rho_{\text{Trocken}}$  beträgt 1,6 g/cm<sup>3</sup> im THMC-Sim-Versuch bzw. 1,57–1,58 g/cm<sup>3</sup> /LAN 18/)

### 3.5.2 Friedlandton

Im Unterschied zum Quellverhalten des Bentonits B25 zeigen alle Quelldruckkurven für Friedlandton bei 35 °C und 60 °C sowie ein Teil der Quelldruckkurven bei höheren Temperaturen in der Anfangsphase der Aufsättigung einen Anstieg bis zu einem nach ein bis vier Tagen beobachteten Endwert (Abb. 3.8).



**Abb. 3.8** Quelldruckentwicklung während der Aufsättigung in Versuchen mit Friedlandton ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,0 \text{ g/cm}^3$ ) bei 35 °C (o. li.), 60 °C (o. r.), 100 °C (m. li.), 125 °C (m. r.) und 150 °C (u.)

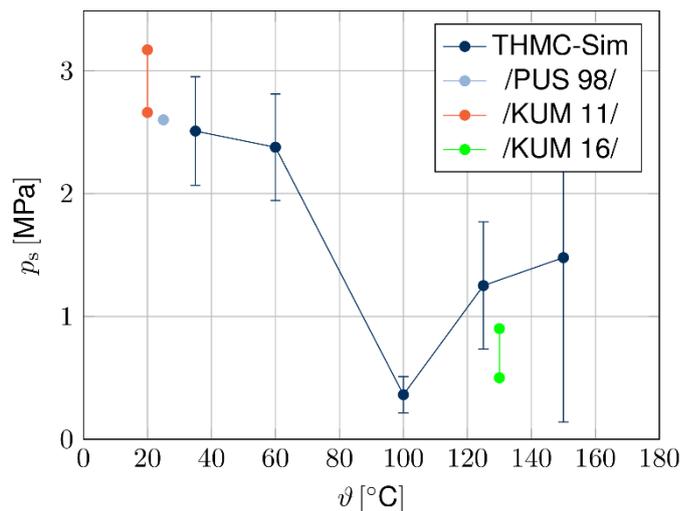
Da Friedlandton keine reinen Smektit-Aggregate, sondern nur untergeordnet Illit-Smektit-Wechselagerungen (Tab. 2.3), sowie keine nennenswerte Makroporenpopulation (Tab. 3.1) aufweist, ist für diesen Tongestein auch keine Maximum-Minimum-Abfolge des Quelldruckverlaufs wie bei Bentoniten zu erwarten. Die gemessenen Endwerte des Quelldrucks sind in der Tab. 3.7 zusammengefasst.

Die Streuung der Anfangswerte der Quelldruckkurven bei Temperaturen > 100 °C im Friedlandton ist ähnlich zu der für den Bentonit B25 beobachteten Streuung und ist, wie oben für den Bentonit B25 diskutiert wurde, vermutlich dem Einfluss der einzelnen Bauteile der Oedometerzelle oder der Homogenisierung der Probekörper nach ihrer Verdichtung zuzuschreiben.

**Tab. 3.7** Quelldruckendwerte in Versuchen mit Friedlandton

Temperatur $\vartheta$ [°C]	35	60	100	125	150
	Quelldruckendwert $p_s$ [MPa]				
Exp. A	2,96	2,33	-	1,78	0,71
Exp. B	2,50	1,97	0,52	0,74	0,71
Exp. C	2,07	2,83	0,33	1,23	3,02
Exp. D	-	-	0,24	-	-
Mittelwert	2,51	2,38	0,36	1,25	1,48
STD*	0,44	0,43	0,15	0,52	1,34

\*) erwartungstreue empirische Standardabweichung



**Abb. 3.9** Gemessene und veröffentlichte Quelldruckwerte für Friedlandton ( $\rho_{\text{Trocken}}$  beträgt 2.0 g/cm<sup>3</sup> im THMC-Sim-Versuch bzw. 1.75 g/cm<sup>3</sup> /PUS 98/, 1.82–1.84 g/cm<sup>3</sup> /KUM 11/, 1.78–1.87 g/cm<sup>3</sup> /KUM 16/)

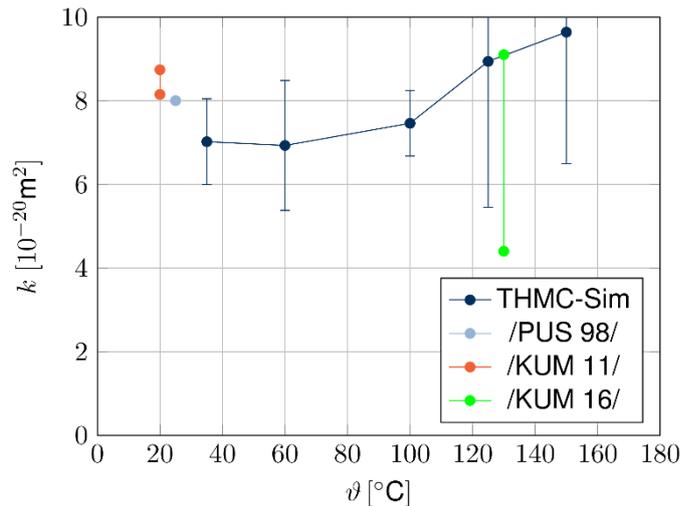
Der hier erhaltene Quelldruckwert von  $2,51 \pm 0,44$  MPa bei  $35\text{ °C}$  stimmt mit den bei  $20\text{--}25\text{ °C}$  gemessenen Literaturwerten von  $2,6\text{--}3,2$  MPa /PUS 98/, /KUM 11/ überein (Abb. 3.9). Das Quellverhalten des Friedlandtons ist durch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit mit einem statistisch signifikanten Minimum bei  $100\text{ °C}$  gekennzeichnet. Der Quelldruck bei  $100\text{ °C}$  ist dabei um einen Faktor von ca. 7 kleiner als bei  $35\text{ °C}$ . Trotz eines anschließenden starken Anstiegs bei Temperaturerhöhung auf  $125\text{ °C}$ , bleibt der Quelldruck deutlich (um einen Faktor von ca. 2) unter dem Wert bei  $35\text{ °C}$ . Der hier bei  $125\text{ °C}$  gemessene Quelldruck stimmt statistisch überein bzw. liegt etwas höher als die Werte von  $0,9$  bzw.  $0,5$  MPa bei der jeweiligen Dichte von  $1,87$  bzw.  $1,78\text{ g/cm}^3$ , die für Friedlandton nach dem In-situ-Versuch ABM-2 bei Labortemperatur gemessen wurden /KUM 16/. Während des In-situ-Versuchs wurde der Friedlandton nach einer zweieinhalbjährigen Aufsättigung ein bis zwei Jahre auf  $130\text{ °C}$  erhitzt und anschließend drei bis vier Jahre bei dieser Temperatur gehalten.

Die gemessenen Permeabilitäten (Tab. 3.8, Abb. 3.10) zeigen eine konstante Permeabilität bei Temperaturen  $< 100\text{ °C}$  und deuten eine statistisch insignifikante Zunahme der Permeabilität bei Temperaturen  $\geq 100\text{ °C}$  an. Der von uns erhaltene Permeabilitätswert von  $(7,02 \pm 1,03) \times 10^{-20}\text{ m}^2$  bei  $35\text{ °C}$  liegt  $12\text{--}19\%$  unterhalb der bei  $20\text{--}25\text{ °C}$  gemessenen Literaturwerten von  $8,0\text{--}8,7 \times 10^{-20}\text{ m}^2$  /PUS 98/, /KUM 11/. Im zuvor erwähnten In-situ-Versuch ABM-2 wurden für Friedlandton die Permeabilitäten von  $4,4 \times 10^{-20}\text{ m}^2$  bzw.  $9,1 \times 10^{-20}\text{ m}^2$  bei der jeweiligen Dichte von  $1,87$  bzw.  $1,78\text{ g/cm}^3$  gemessen /KUM 16/, die mit der hier bei  $125\text{ °C}$  gemessenen Permeabilität von  $(8,94 \pm 3,48) \times 10^{-20}\text{ m}^2$  vergleichbar sind.

**Tab. 3.8** Permeabilitätswerte in Versuchen mit Friedlandton

Temperatur $\vartheta$ [°C]	35		60		100		125		150	
	Permeabilität $k_{in}   k_{out}$ [ $10^{-20}\text{ m}^2$ ]									
Exp. A	9,04	6,23	6,07	6,02	-	-	9,40	9,33	11,46	11,44
Exp. B	6,69	7,06	8,88	8,98	7,44	7,84	12,72	12,49	11,92	11,82
Exp. C	6,51	6,56	5,73	5,91	6,62	6,44	4,84	4,86	5,74	5,43
Exp. D	-	-	-	-	8,14	8,30	-	-	-	-
Mittelwert	7,02		6,93		7,46		8,94		9,64	
STD*	1,03		1,55		0,78		3,48		3,15	

\*) erwartungstreue empirische Standardabweichung

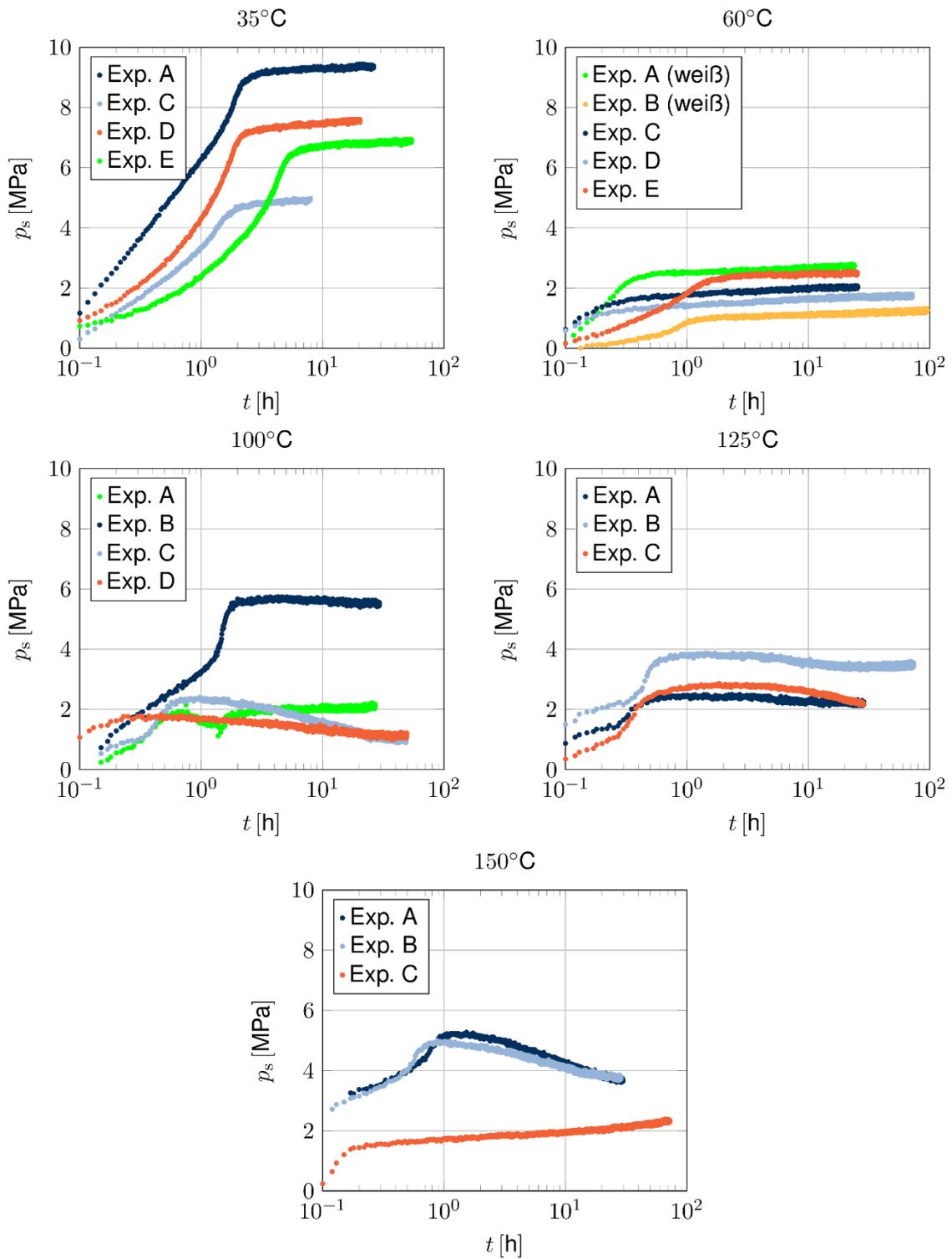


**Abb. 3.10** Gemessene und veröffentlichte Permeabilitätswerte für Friedlandton ( $\rho_{\text{Trocken}}$  beträgt 2.0 g/cm<sup>3</sup> im THMC-Sim-Versuch bzw. 1,75 g/cm<sup>3</sup> /PUS 98/, 1,82–1,84 g/cm<sup>3</sup> /KUM 11/, 1,78–1,87 g/cm<sup>3</sup> /KUM 16/)

### 3.5.3 Opalinuston

Ähnlich zum Quellverhalten des Friedlandtons zeigen alle Quelldruckkurven für Opalinuston bei 35  $^{\circ}\text{C}$  und 60  $^{\circ}\text{C}$  sowie ein Teil der Quelldruckkurven bei höheren Temperaturen in der Anfangsphase der Aufsättigung einen Anstieg bis zu einem nach ein bis vier Tagen beobachteten Endwert (Abb. 3.11). Da Opalinuston wie Friedlandton keine reinen Smektit-Aggregate, sondern nur untergeordnet Illit-Smektit-Wechselagerungen (Tab. 2.3), sowie keine nennenswerte Makroporenpopulation (Tab. 3.1) aufweist, ist auch für diesen Ton keine Maximum-Minimum-Abfolge des Quelldruckverlaufs wie bei Bentoniten zu erwarten. Die Endwerte des Quelldrucks sind in der Tab. 3.9 zusammengefasst.

Die in ihrem Verlauf abweichenden Quelldruckkurven bei 100  $^{\circ}\text{C}$  (Exp. C und D) und bei 150  $^{\circ}\text{C}$  (Exp. A und B) zeigen nach einem anfänglichen Anstieg – ähnlich zu einigen Versuchen bei  $\geq 100$   $^{\circ}\text{C}$  für Friedlandton – einen abnehmenden Verlauf. Die Streuung der Anfangswerte der Quelldruckkurven für Opalinuston ist deutlich geringer als beim Bentonit B25 und Friedlandton und ist wie die Streuung der Quelldruckendwerte vermutlich dem Einfluss der natürlichen Inhomogenitäten im Opalinuston zuzuschreiben. Der hier erhaltene Quelldruckwert von  $7,20 \pm 1,82$  MPa bei 35  $^{\circ}\text{C}$  liegt um 1,6–2,9 MPa höher als die bei 20–25  $^{\circ}\text{C}$  gemessenen Literaturwerte /MUN 09/, /ZHA 10/, während der Wert von 1,98 MPa /VÖG 98/ deutlich von diesen Werten abweicht (Abb. 3.12).



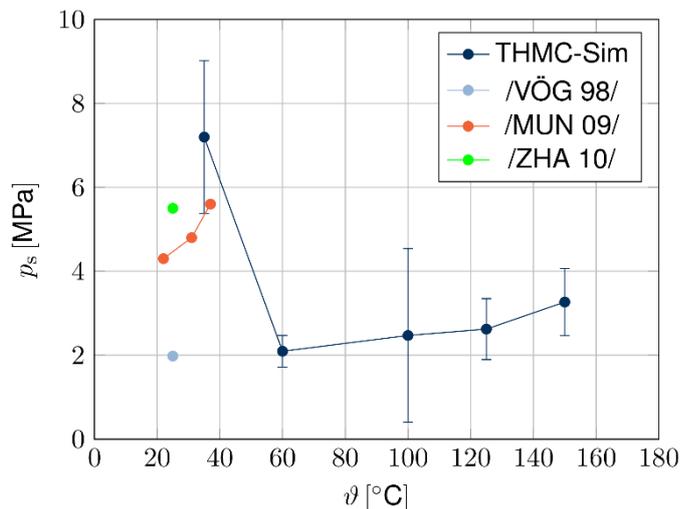
**Abb. 3.11** Quelldruckentwicklung während der Aufsättigung in Versuchen mit Opalinuston ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,33 \text{ g/cm}^3$ ) bei 35 °C (o. li.), 60 °C (o. r.), 100 °C (m. li.), 125 °C (m. r.) und 150 °C (u.)

**Tab. 3.9** Quelldruckendwerte in Versuchen mit Opalinuston

Temperatur $\vartheta$ [°C]	35	60	100	125	150
	Quelldruckendwert $p_s$ [MPa]				
Exp. A	9,38	2,74 <sup>#</sup>	2,11	2,21	3,66
Exp. B	-	1,26 <sup>#</sup>	5,50	3,46	3,80
Exp. C	4,98	2,06	1,07	2,20	2,35
Exp. D	7,57	1,74	1,21	-	-
Exp. E	7,20	2,49	-	-	-
Mittelwert	7,20	2,09	2,47	2,62	3,27
STD <sup>*</sup>	1,82	0,38	2,07	0,73	0,80

<sup>\*</sup>) erwartungstreue empirische Standardabweichung

<sup>#</sup>) Die zugehörigen Probekörper sind vom Typ „weiß“. Die Messwerte werden bei der Mittelwertbildung nicht hinzugezogen.



**Abb. 3.12** Gemessene und veröffentlichte Quelldruckwerte für Opalinuston

( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,33 \text{ g/cm}^3$ )

Das Quellverhalten des Opalinustons wie des Friedlandtons ist durch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit gekennzeichnet, wobei es sich aus den von uns erhaltenen Daten nicht statistisch signifikant schließen lässt, ob das Minimum der temperaturabhängigen Quelldruckentwicklung bei 60°C oder bei 100 °C liegt. Der Quelldruck bei 60 °C ist um einen Faktor von 3,5 kleiner als bei 35 °C. Trotz eines anschließenden moderaten Anstiegs bei höheren Temperaturen, bleibt der Quelldruck auch bei 150 °C deutlich (um einen Faktor von ca. 2) unter dem Wert bei 35 °C.

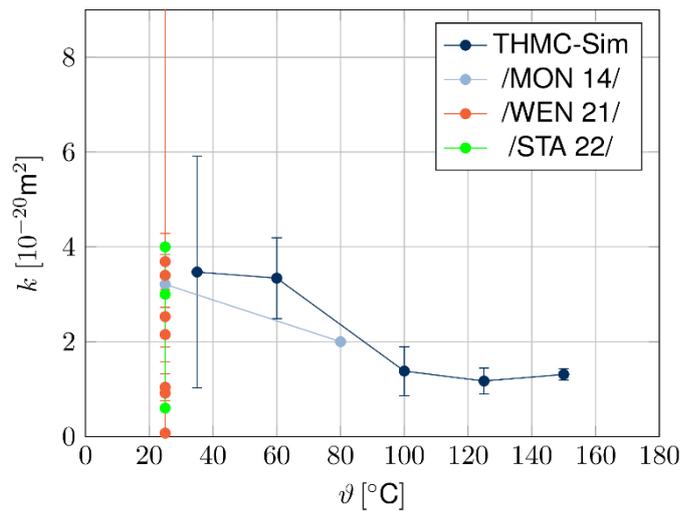
Die gemessenen Permeabilitäten (Tab. 3.10, Abb. 3.13) zeigen eine starke (um einen Faktor von 2,5) Abnahme der Permeabilität bei Temperaturen < 100 °C und eine

konstante Permeabilität bei Temperaturen  $\geq 100$  °C. Der von uns erhaltene Permeabilitätswert von  $(3,47 \pm 2,44) \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup> bei 35 °C deckt sich mit den bei 25 °C gemessenen Literaturwerten im Bereich von  $0,07\text{--}36,5 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup> /MON 14/, /WEN 21/, /STA 22/.

**Tab. 3.10** Permeabilitätswerte in Versuchen mit Opalinuston

Temperatur $\vartheta$ [°C]	35		60		100		125		150	
	Permeabilität $k_{in}   k_{out}$ [ $10^{-20}$ m <sup>2</sup> ]									
Exp. A	2,95	2,43	-	-	1,34	1,35	-	0,96	1,22	1,20
Exp. B	-	-	-	-	0,90	-	1,11	0,93	1,39	1,44
Exp. C	-	4,94	3,74	3,74	0,95	0,95	1,59	1,28	-	-
Exp. D	-	7,66	4,02	4,06	2,09	2,08	-	-	-	-
Exp. E	1,06	1,74	2,24	2,27	-	-	-	-	-	-
Mittelwert	3,47		3,34		1,38		1,17		1,31	
STD*	2,44		0,85		0,52		0,27		0,12	

\*) erwartungstreue empirische Standardabweichung



**Abb. 3.13** Gemessene und veröffentlichte Permeabilitätswerte für Opalinuston ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,33$  g/cm<sup>3</sup>)

### 3.6 Modellierung

#### 3.6.1 Geochemische Modellierung

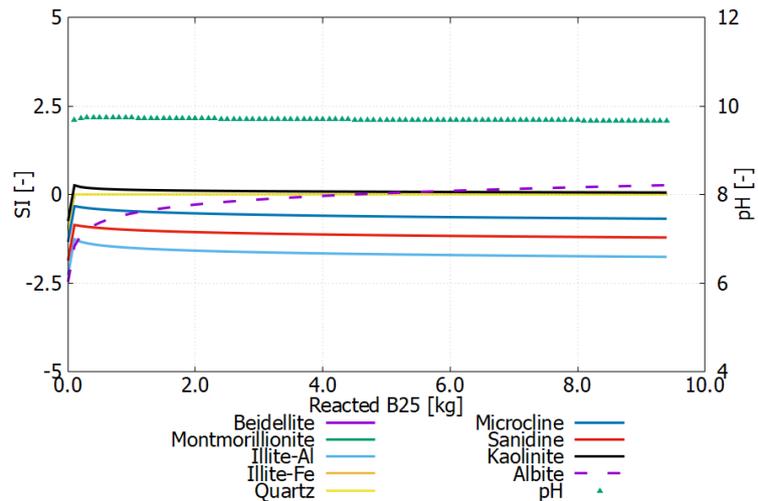
##### 3.6.1.1 Bentonit B25

Bei der Definition der Phase „Bentonit B25“ in PHREEQC werden unter anderem Albite, Beidellite, Montmorillonite, Illite-Fe, Quartz und Kaolinite als gesättigte Phasen ermittelt (Sättigungsindex  $SI \geq 0$ ). D. h. diese Phasen sind unter den gegebenen Randbedingungen stabil und stellen die berechnete Mineralphasenzusammensetzung des Bentonit im Abgleich mit den Röntgenpulverdiffraktometrie-Analysen der TU Darmstadt (Tab. 2.3) dar (Tab. 3.11, Abb. 3.14). Der pH-Wert im B25 beträgt gemäß Modellrechnung 9,7.

**Tab. 3.11** Mineralphasenzusammensetzung der Phasen in PHREEQC (Bentonit B25)

Mineralphase	Chemische Zusammensetzung (ThermoChimie)
<b>Ausgangsphasen des B25</b>	
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Beidellite	$\text{Ca}_{0.17}\text{Al}_{2.34}\text{Si}_{3.66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Montmorillonite	$\text{Ca}_{0.17}\text{Mg}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4.45\text{H}_2\text{O}$
Illite-Al	$\text{K}_{0.85}\text{Al}_{2.85}\text{Si}_{3.15}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Illite-Fe	$\text{K}_{0.85}\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{2.35}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Kaolinite	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
Quartz	$\text{SiO}_2$
Microcline	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8^*$
Sanidine	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8^*$
<b>Reaktionsprodukte</b>	
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Anhydrite	$\text{Ca}(\text{SO}_4)$
Diaspore	$\text{AlO}(\text{OH})$
Analcime	$\text{Na}_{0.99}\text{Al}_{0.99}\text{Si}_{2.01}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Natrolite	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3)\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

\*) Microcline und Sanidine haben in der ThermoChimie-Datenbank dieselbe Summenformel, unterscheiden sich aber hinsichtlich ihrer Löslichkeit



**Abb. 3.14** Definition von Bentonit B25 in PHREEQC: Sättigung der Mineralphasen und pH-Entwicklung (SIs von Beidellite, Montmorillonite, Illite-Fe und Quartz zeigen einen identischen Verlauf)

### 3.6.1.1.1 Mineralphasenentwicklung bei der Reaktion von B25 mit OPA-Lösung

Die Entwicklung der SI beteiligter Phasen gibt Aufschluss darüber, zu welchem Zeitpunkt der B25 stabil gegenüber der OPA-Lösung ist. Nachfolgend werden diejenigen Phasen betrachtet, die anhand der experimentellen Daten der TU Darmstadt /NGU 23/ im Ausgangsmaterial und in den Reaktionsprodukten ermittelt worden sind (siehe Tab. 2.14). Im Folgenden werden die Modellierungsergebnisse der Zugabe von 0–30 kg von B25 zu 1 kg der OPA-Lösung diskutiert, die den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0–30 entsprechen. Um diese Werte in Kontext zu setzen, soll hier erwähnt werden, dass die Ausgangsprobe des Bentonits B25 bei dem initialen Sättigungsgrad von 0,39 (Tab. 2.4) das Feststoff-Lösungsverhältnis von 9,25 aufweist (Tab. 2.2). Für die reagierten, vollgesättigten Proben (s. Kapitel 2.4.3) kann dementsprechend von einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 3,6 ausgegangen werden (der Wassergehalt steigt mit der Sättigung um einen Faktor 2,5 an). Da jedoch das Masseverhältnis der Porenlösung zum angrenzenden, an Auflösungsreaktionen beteiligten Feststoff in Makroporen höher eingeschätzt wird als in Mikroporen, kann für Makroporen demnach ein Feststoff-Lösungsverhältnis < 3,6 erwartet werden.

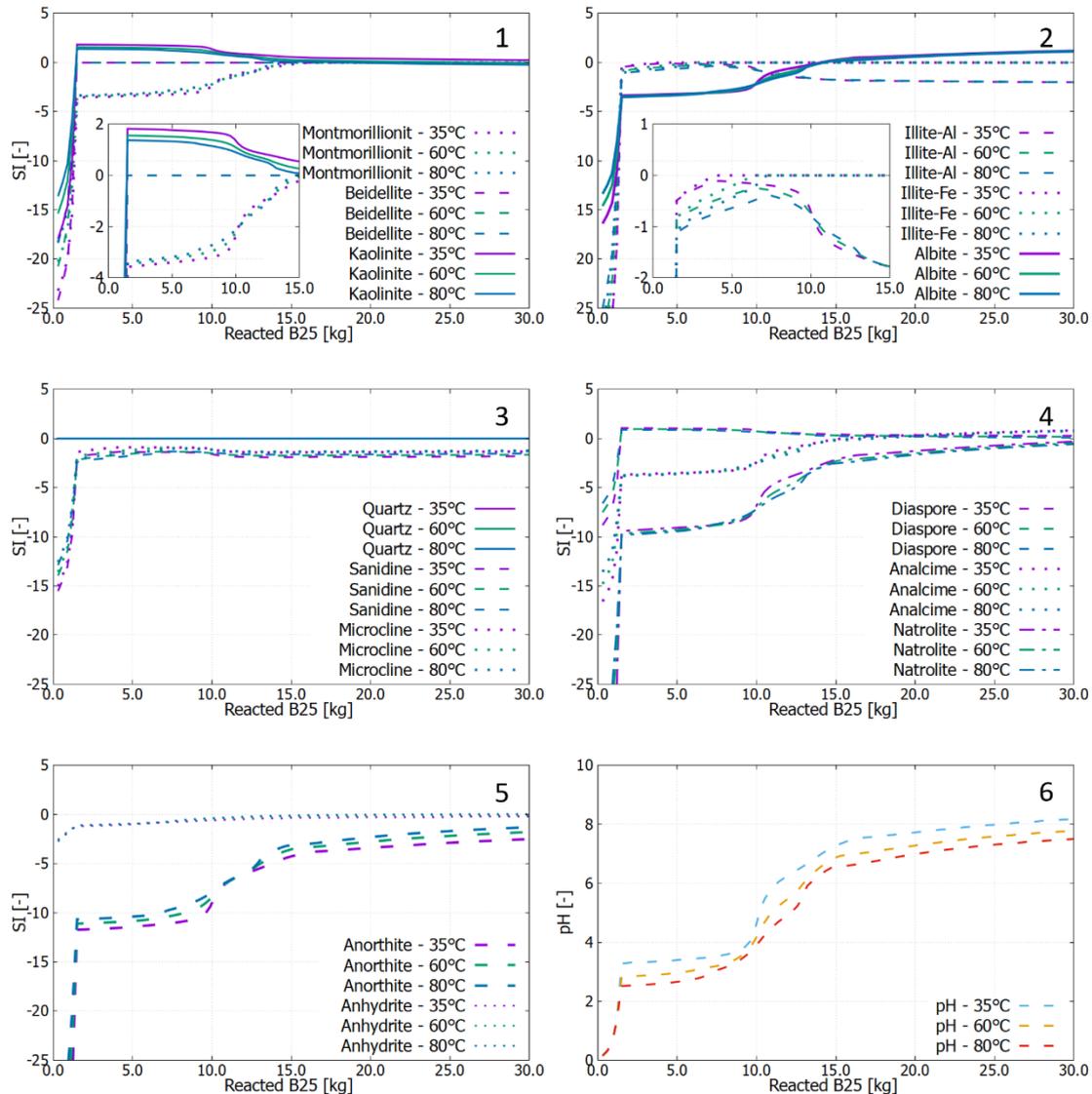
Wie die Betrachtung der Entwicklung der SI der Ausgangsphasen des B25 (Abb. 3.15, Diagramme 1–3) zeigt, ist zu Beginn der Titration von B25 zu der OPA-Lösung lediglich Quartz als Phase stabil (SI = 0). Alle übrigen Phasen gehen in Lösung, da deren SI < 0 sind. Dies gilt für den gesamten Temperaturbereich von 35–80 °C. Da Quartz während

der gesamten Reaktion unverändert einen  $SI = 0$  hat, wird Quarz im Folgenden nicht mehr weiter betrachtet. Mit Zugabe von weiterem B25 zur OPA-Lösung steigen die SI aller übrigen Ausgangsphasen des B25. Nach der Reaktion von etwa 1,5 kg B25 werden Beidellite und Kaolinite bei 35, 60 und 80°C in der Modellrechnung stabil ( $SI \geq 0$ ), wobei Kaolinite als übersättigt ist. Illite-Fe wird nach Zugabe von 2,1 kg B25 (35°C und 60°C) bzw. 2,7 kg B25 (80°C) stabil. Die SI von Montmorillonite, Illite-Al, Albite, Sanidine und Microcline steigen ebenfalls während der Zugabe von 1,5 kg B25 zur OPA-Lösung signifikant an, verbleiben aber alle im untersättigten Bereich ( $SI < 0$ ). Im weiteren Verlauf bleiben die SI weitgehend konstant, bis die SI nach einer Zugabe von 10 kg B25 wieder beginnen sich zu verändern. Bis zu einer Zugabe von 15 kg B25 steigen die SI von Montmorillonite und Albite weiter an und erreichen schließlich eine Sättigung bzw. Übersättigung im Fall von Albite. Gleichzeitig fällt der SI von Kaolinite aus der Übersättigung leicht ab, sodass dieses in etwa zum gleichen Zeitpunkt wie das Montmorillonite einen  $SI = 0$  erreicht. Parallel zu vorgenannter Entwicklung nehmen die SI von Illite-Al, Sanidine und Microcline wieder leicht ab, zeigen nach der Reaktion von 15 kg B25 jedoch keine signifikanten Änderungen mehr im weiteren Reaktionsverlauf und bleiben somit untersättigt.

Ebenso wie bei den Ausgangsphasen des B25 zeigt sich bei den Reaktionsprodukten (Abb. 3.15, Diagramme 4 und 5) ein signifikanter Anstieg der SI aller Phasen während der Reaktion der ersten 1,5 kg B25 mit der OPA-Lösung. Jedoch ist Diaspore die einzige Phase, die danach eine (Über-)Sättigung erreicht. Analcime, Natrolite, Anorthite und Anhydrite bleiben deutlich untersättigt. Im weiteren Verlauf stellt sich, ähnlich wie bei den Ausgangsphasen, zunächst ein Plateau der SI ein, bevor es während der Reaktion von 10 zu 15 kg B25 zu einem weiteren Anstieg der SI kommt. Analcime, Albite und Anhydrite erreichen dabei eine Sättigung. Der SI von Diaspore nimmt in dem gleichen Reaktionsabschnitt wieder leicht ab, sodass Diaspore ebenfalls einen  $SI = 0$  erreicht.

Die Temperatur hat einen Einfluss auf die Löslichkeit der verschiedenen Phasen, sodass sich bzgl. der einzelnen Phasen auch eine Temperaturabhängigkeit der SI zeigt. Die Berechnungen zeigen u.a., dass Illite-A und Illite-Fe bei Feststoff-Lösungsverhältnissen  $< 10$  einen höheren SI erreicht, wenn die Temperatur bei 35°C liegt und der SI kleiner wird, wenn die Reaktion bei 60°C oder 80°C abläuft (Abb. 3.15, Diagramm 2). Kaolinite, Albite, Sanidine, Microcline und Natrolite zeigen ein ähnliches Abhängigkeitsverhalten von der Temperatur, wenn auch weniger ausgeprägt. Im Fall von Anorthite und Montmorillonite verhält es sich genau anders herum, hier führen höhere Temperaturen zu

einem höheren SI im Vergleich zu den Modellrechnungen bei 35°C (Abb. 3.15, Diagramm 5). Beidellite, Quartz, Diaspore, Analcime, und Anhydrite zeigen in den Berechnungen keine signifikante Temperaturabhängigkeit.



**Abb. 3.15** Entwicklung der SI relevanter Mineralphasen und des pH während der Reaktion von Bentonit B25 mit OPA-Lösung bei 35 °C, 60 °C und 80 °C. Die Diagramme 1-5 zeigen die Phasen im Ausgangsmaterial B25 sowie die Reaktionsprodukte nach der Reaktion mit der OPA-Lösung. Diagramm 6 zeigt den pH-Wert

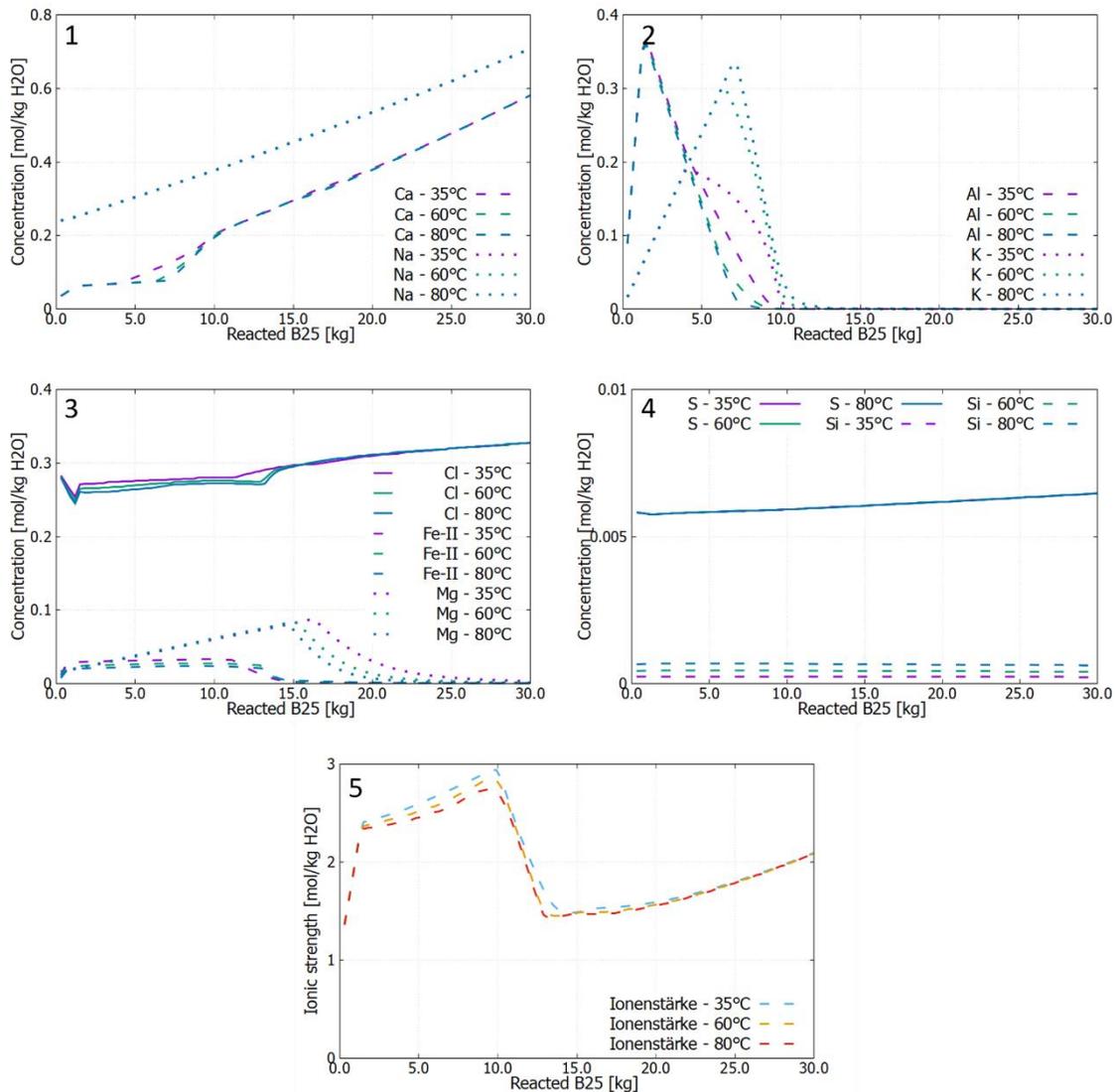
Anhand der Entwicklung des pH-Wertes während der Titration (Abb. 3.15) lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Entwicklung der SI der beteiligten Phasen und dem pH-Wert erkennen. Der pH- steigt während der Reaktion auf 8,2 bei 35 °C, auf 7,8 bei 60 °C

und auf 7,5 bei 80 °C. Es zeigt sich also eine leicht abnehmende Tendenz des pH-Wertes bei steigender Temperatur.

Es kann hier zusammengefasst werden, dass bei den für die Versuche mit dem Bentonit B25 relevanten Feststoff-Lösungsverhältnissen von < 10 Quartz, Beidellite, Kaolinite, Illite-Fe, Diaspore die stabilen Mineralphasen darstellen. Montmorillonite, Illite-Al, Albite, Sanidine, Microcline, Analcime, Natrolite, Anorthite und Anhydrite sind hingegen nicht stabil und können eine verstärkte Alteration erfahren. Das Fortschreiten dieser Alteration wird das Feststoff-Lösungsgleichgewicht ändern und den in diesem Feststoff-Lösungsverhältnisbereich deutlich sauren pH (Abb. 3.15, Diagramm 6) wahrscheinlich auf den für den Bentonit erwarteten naheneutralen bis leicht-basischen pH-Wert puffern. Die Auflösungsreaktion der instabilen Phasen dürfte infolgedessen bei einem langsamen perkolationsbedingten Austausch der Porenlösung zum Erliegen kommen bzw. erheblich verlangsamt werden.

#### **3.6.1.1.2 Elementkonzentrationen in Lösung nach Reaktion von B25 mit OPA-Lösung**

Abb. 3.16 zeigt die Entwicklung der Elementkonzentrationen in Lösung während des Titrationsvorgangs. Die Modellrechnungen zeigen, dass zunächst die Konzentration von Kalzium, Natrium, Aluminium, Kalium, Eisen-II und Magnesium in der Lösung zunehmen. Dies ist eine Folge der zuvor beobachteten Instabilität der Phasen mit einem  $SI < 0$ , die demzufolge in Lösung gehen. Nach der Reaktion von 1,5 kg B25 ist zu sehen, dass die Konzentration von Kalzium bis zur Reaktion von 5 kg B25 konstant bleibt und danach wieder zunimmt. Hier zeigt sich eine zwischenzeitliche Temperaturabhängigkeit der Konzentrationsentwicklung: Die Konzentration ist höher bei 35 °C als bei 60 °C und 80 °C. Nach der Reaktion von 10 kg B25 überlagern sich die Konzentrationskurven wieder und nehmen im nachfolgenden Reaktionsverlauf stetig weiter zu. Auch die Konzentration von Natrium in Lösung nimmt während der gesamten Reaktion zu. Auf welche Phasenauflösung der Konzentrationsanstieg von Kalzium und Natrium über den gesamten Reaktionsverlauf zurückzuführen ist, kann aus den Modellrechnungen nicht geschlussfolgert werden, da die betrachteten kalzium- und natriumhaltigen Phasen während der Reaktion einen steigenden  $SI$  aufweisen, was auf eine Bindung dieser Elemente in Festphasen schließen lässt und im Widerspruch zu der Konzentrationszunahme in Lösung dieser beiden Elemente steht. Von einem Kationen-Austausch zwischen Kalzium und Natrium, wie die TUD ihn in Experimenten festgestellt hat /NGU 23/, ist aufgrund der steigenden Elementkonzentrationen beider Elemente ebenfalls nicht auszugehen.



**Abb. 3.16** Konzentrationsentwicklung ausgewählter Elemente während der Reaktion von Bentonit B25 mit OPA-Lösung (Diagramme 1-4) und Entwicklung der Ionenstärke während der Titration (Diagramm 5). Betrachtet werden die Reaktionen jeweils bei 35 °C, 60 °C und 80 °C

Der Konzentrationsanstieg von Aluminium ist temperaturunabhängig und erreicht im Maximum eine Konzentration von 0,36 mol/kg H<sub>2</sub>O nachdem 1,5 kg B25 reagiert haben. Danach nimmt die Konzentration wieder ab. Im Bereich der Feststoff-Lösungsverhältnisse von 5–10 zeigt sich eine leichte Temperaturabhängigkeit: Die Aluminiumkonzentration nimmt mit der steigenden Temperatur ab. Nach der Reaktion von 10 kg B25 ist die Konzentration von Aluminium bei allen Temperaturen wieder bei 0,0 mol/kg H<sub>2</sub>O. Der Verlauf der Aluminiumkonzentration geht einher mit der Stabilität aluminiumhaltiger Phasen. D.h. zu Beginn der Reaktion sind wie zuvor beschrieben Phasen des B25 bis auf

Quartz instabil, lösen sich also auf. Durch die Auflösung von Albite, Montmorillonite, Illite-Al, Illite-Fe, Microcline, Sanidine und Kaolinite steigt die Aluminiumkonzentration in Lösung. Beim Erreichen des Maximums der Aluminiumkonzentration werden Kaolinite, Beidellite und Illite-Fe als Phase wieder stabil und auch der SI von Montmorillonite, Illite-Al, Microcline und Sanidine ist deutlich gestiegen. Dies führt in Summe zu einem Verbrauch von Aluminium und einer Abnahme der Aluminiumkonzentration in Lösung.

Die Kaliumkonzentration steigt temperaturabhängig. Den kleinsten Anstieg der Kaliumkonzentration zeigt die Modellrechnung bei 35 °C. Sie erreicht ihr Maximum bei 0,19 mol/kg H<sub>2</sub>O nach der Reaktion von 4,4 kg B25. Bei 60 °C erreicht die Kaliumkonzentration das Maximum bei 0,3 mol/kg H<sub>2</sub>O nach der Reaktion von 6,3 kg B25. Bei 80 °C wird das Maximum der Kaliumkonzentration von 0,33 mol/kg H<sub>2</sub>O nach der Reaktion von 7,2 kg B25 erreicht. Je höher die Temperatur also ist, umso mehr Kalium geht in Lösung. Dieser Temperatureffekt wird nach der Reaktion von 13,2 kg B25 insignifikant. Kaliumhaltige Phasen, die den Konzentrationsverlauf von Kalium beeinflussen, sind u.a. Illite-Al, Illite-Fe, Microcline und Sanidine.

Da die Verfügbarkeit von gelöstem Kalium für den Fortschritt der Smektit-Illitisierung eine entscheidende Rolle spielt /HUA 93/, /SRO 99/, ist diese Modellvoraussage relevant für die Analyse der Temperaturverträglichkeit von Bentoniten, insbesondere weil im relevanten Feststoff-Lösungsverhältnisbereich von 4–9 die Mineralphase Montmorillonite im B25 instabil ist (Abb. 3.15). Sie impliziert nämlich, dass das für die Smektit-Illitisierung notwendige Kalium aus Kalium-reichen Feldspäten wie Microcline und Sanidine, die im Bentonit B25 als Ausgangsphasen vertreten sind, bei relevanten Feststoff-Lösungsverhältnissen von 4–9 mit der steigenden Temperatur verstärkt produziert werden kann. Sie steht im Einklang mit der Beobachtung, dass in einem Tongestein die Smektit-Illitisierung im Allgemeinen mit der langsamen Freisetzung und Diffusion des Kaliums aus der Zersetzung von kaliumhaltigen Mineralen wie Kalium-Feldspat zusammenhängt /THY 11/. Abb. 3.15 (Diagramm 3) veranschaulicht zudem den erwarteten Temperatureffekt, dass Microcline und Sanidine mit der steigenden Temperatur zunehmend destabilisiert werden.

In diesem Zusammenhang erscheint die Modellvoraussage, dass Illite-Al im gesamten relevanten Feststoff-Lösungsverhältnisbereich von 4–9 instabil ist (Abb. 3.15, Diagramm 2), eher als unerwartet und besonders relevant. Diese Abbildung dokumentiert zudem die mit der Temperatur ansteigende Destabilisierung von Illite-Al. Illite-Fe hingegen ist bei allen Temperaturen stabiler als Illite-Al und Montmorillonite und bei Temperaturen

von 35 °C, 60 °C und 80 °C ab einem Feststoff-Lösungsverhältnis von jeweils 4,2 , 6,6 und 7,2 gesättigt. Da die Auflösung von Illite-Al Kalium freisetzt, kann daher aus dem Montmorillonit bei Verfügbarkeit von Fe entweder aus der Auflösung der instabilen Mineralphasen (Abb. 3.15, Diagramm 3) oder aus der Behälterkorrosion Illite-Fe gebildet werden. Dieser Reaktionsweg kann zur Montmorillonit-Illitisierung ggf. ohne einen signifikanten Anstieg des gesamten Illit-Gehaltes im Bentonit führen.

Die Konzentrationsentwicklungen von Chlorid, Eisen-II und Magnesium zeigen ebenfalls leichte Temperaturabhängigkeiten. Die Konzentration von Chlorid ist bei 35 °C geringfügig höher als bei 60 °C und 80 °C bis ca. 15 kg reagiertem B25. Die Konzentration von Eisen-II zeigt eine leichte Zunahme zu Beginn der Reaktion, ist im Bereich der Reaktion von 1,2 bis 11,7 kg (35°C) / 13,2 kg (60 und 80°C) reagiertem B25 weitgehend stabil und höher bei 35 °C als bei 60 °C und 80 °C. Diese Temperaturabhängigkeit kehrt sich bei Feststoff-Lösungsverhältnissen von 12,3 (35°C) bzw. 13,8 (60°C und 80°C) um, bevor die Konzentration wieder auf 0,0 mol/kg H<sub>2</sub>O abnimmt. Die Magnesiumkonzentration steigt bei der Titration bis zu 14,7 kg B25 stetig und temperaturunabhängig an und zeigt danach im gesamten weiteren Titrationsverlauf eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Hier führt eine höhere Temperatur zu einer geringeren Lösungskonzentration von jeweils 0,088, 0,082 bzw. 0,081 mol/kg H<sub>2</sub>O bei 35 °C, 60 °C bzw. 80 °C und sich entsprechend erhöhenden titrierten Menge von B25 von 16,2, 15,1 und 14,7 kg. Diese Ergebnisse können in Verbindung zu Beobachtungen aus dem ABM-Test (Alternative Buffer Material) in Schweden gebracht werden. In den ABM-Tests I /KAU 13b/ und II /KUM 16/, /KAU 17/ wurden jeweils 11 verschiedene tonbasierte Buffer-Materialien unter dem Einfluss eines Erhitzers getestet. Die mineralogischen Untersuchungen der potenziellen Buffer-Materialien zeigen einen Anstieg der gelösten Magnesiumkonzentrationen in Richtung des Erhitzers nach einem Erhitzen auf 130°C (ABM-I) bzw. 141°C (ABM-II) ohne dass hierfür eine Ursache genannt werden kann. Basierend auf den Modellierungsergebnissen lässt sich die Hypothese aufstellen, dass hierfür die Auflösung der Mg-haltigen Mineralphasen im Bentonit bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von bis zu 20– 25 verantwortlich ist. Das freigesetzte Magnesium diffundiert aufgrund des Konzentrationsgefälles in Richtung des Erhitzers, wird dort in trioktaedrischen Tonmineralen gebunden /KAU17/, was zu Erhöhung der Magnesiumkonzentration am Erhitzer führt. Die Entwicklung der Eisen-II- und Magnesiumkonzentrationen korrelieren mit dem SI von Illite-Fe bzw. Montmorillonite.

Schwefel und Silicium kommen nur in sehr geringen Konzentrationen in der Lösung vor und zeigen auch keine signifikante Temperaturabhängigkeit.

Insgesamt zeigen die geochemischen Modellrechnungen mit PHREEQC, dass bei der Reaktion von B25 und OPA-Lösung sich erst ein Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem Bentonit einstellen muss. Dies hat zur Folge, dass der Bentonit gegenüber der OPA-Lösung bei sehr niedrigen Feststoff-Lösungsverhältnissen von  $< 1,5$  nicht stabil ist und sich erst mit einem zunehmenden Feststoff-Lösungsverhältnis stabilisiert. Wie oben diskutiert, liegt vor bzw. nach der Aufsättigung der Proben ein mittleres Feststoff-Lösungsverhältnis von ca. 9 bzw. 4 vor, bei dem sich einige Ausgangsmineralphasen des Bentonits B25, vor allem, Montmorillonite, Illite-Al und Albite, nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der OPA-Lösung befinden. Bei der anschließenden Permeabilitätsmessung erfolgt der advective Lösungstransport – wenngleich von der Geschwindigkeit her allenfalls vergleichbar mit dem diffusiven Transport – auf präferierten Fließwegen. Somit kommt während der Durchströmung der Proben ein kleiner Teil des Feststoffes mit verhältnismäßig viel Lösung in Kontakt, was zu einem noch niedrigeren Feststoff-Lösungsverhältnis von  $< 4$  und zu einer verstärkten Auflösung von instabilen Bentonitphasen entlang der präferierten Fließwege führen kann. Ob sich daraus jedoch eine Erhöhung des strömungswirksamen Porenraums ergibt, hängt von der Porenlösungserersatzungsrate und von den spezifischen Volumina der eventuell neugebildeten Mineralphasen ab.

Mit Blick auf den Temperatureinfluss verdeutlicht die Abb. 3.15, dass die Ausfällungsprozesse von Ausgangsphasen Beidellite, Montmorillonit, Kaolinit, Illite und Albite bei sehr niedrigen Feststoff-Lösungsverhältnissen  $< 1,5$  entsprechend den mit der steigenden Versuchstemperatur steigenden SI bevorzugt ablaufen könnten. Dennoch gibt es bei Feststoff-Lösungsverhältnissen  $> 1,5$  für Beidellite, Montmorillonit, Kaolinit und Albite keine signifikanten temperaturbedingte Unterschiede in der Höhe des erreichten SI. Die beiden einzigen Ausgangsphasen, die eine Temperaturabhängigkeit zeigen und dabei mit steigender Temperatur instabiler werden, sind Illite-Al und Illite-Fe, wobei Illite-Al in keinem Feststoff-Lösungsverhältnis thermodynamisch stabil ist. Daher kann im untersuchten Temperaturbereich 35–80 °C für den Bentonit B25 bei aus unserer Sicht relevanten Feststoff-Lösungsverhältnissen  $> 1,5$  nur von einer Erhöhung der Rate Auflösung von Illite-Al mit der steigenden Temperatur ausgegangen werden.

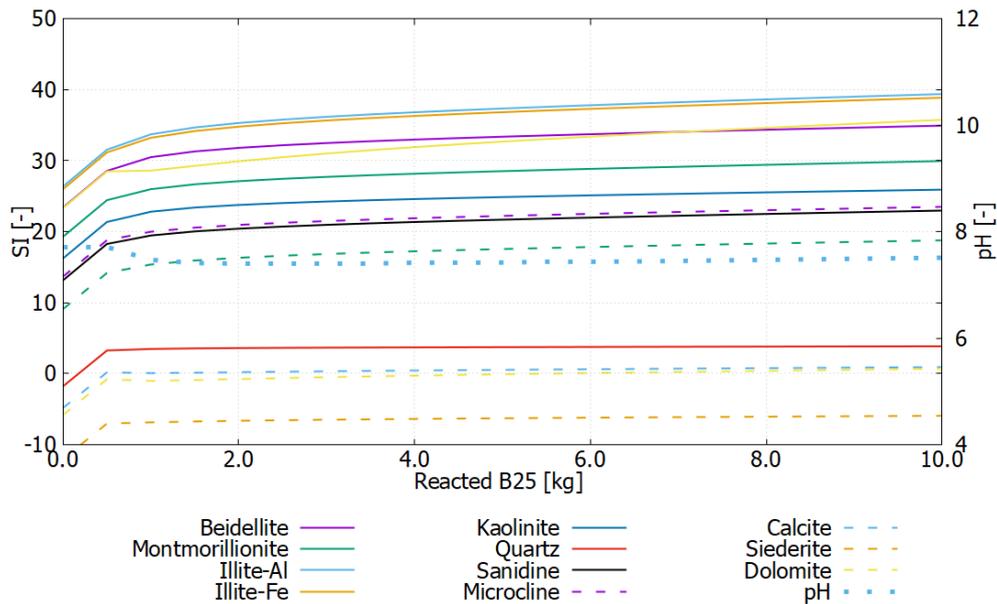
### 3.6.1.2 Opalinuston

Bei der Definition der Phase „Opalinuston“ in PHREEQC werden unter anderem Beidellite, Montmorillonite, Illite-Fe, Clinochlore, Kaolinite, Quartz, Sanidine, Microcline, Albite, Calcite und Dolomite als gesättigte Phasen ermittelt (Sättigungsindex  $SI \geq 0$ ). D. h. diese Phasen sind unter den gegebenen Randbedingungen stabil und stellen die berechnete Mineralphasenzusammensetzung des Opalinustons im Abgleich mit den Röntgenpulverdiffraktometrie-Analysen der TU Darmstadt (Tab. 2.3) dar (Tab. 2.11, Abb. 3.17). Der pH-Wert im Opalinuston liegt gemäß Modellrechnung bei 7,5.

**Tab. 3.12 Mineralphasenzusammensetzungen in PHREEQC (Opalinuston)**

Mineralphase	Chemische Zusammensetzung (ThermoChimie)
<b>Ausgangsphasen des B25</b>	
Beidellite	$\text{Ca}_{0.17}\text{Al}_{2.34}\text{Si}_{3.66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Montmorillonite	$\text{Ca}_{0.17}\text{Mg}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4.45\text{H}_2\text{O}$
Illite-Al	$\text{K}_{0.85}\text{Al}_{2.85}\text{Si}_{3.15}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Illite-Fe	$\text{K}_{0.85}\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{2.35}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Kaolinite	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
Clinochlore	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Quartz	$\text{SiO}_2$
Microcline	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8^*$
Sanidine	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8^*$
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Pyrite	$\text{FeS}_2$
Calcite	$\text{CaCO}_3$
Siderite	$\text{Fe}(\text{CO}_3)$
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

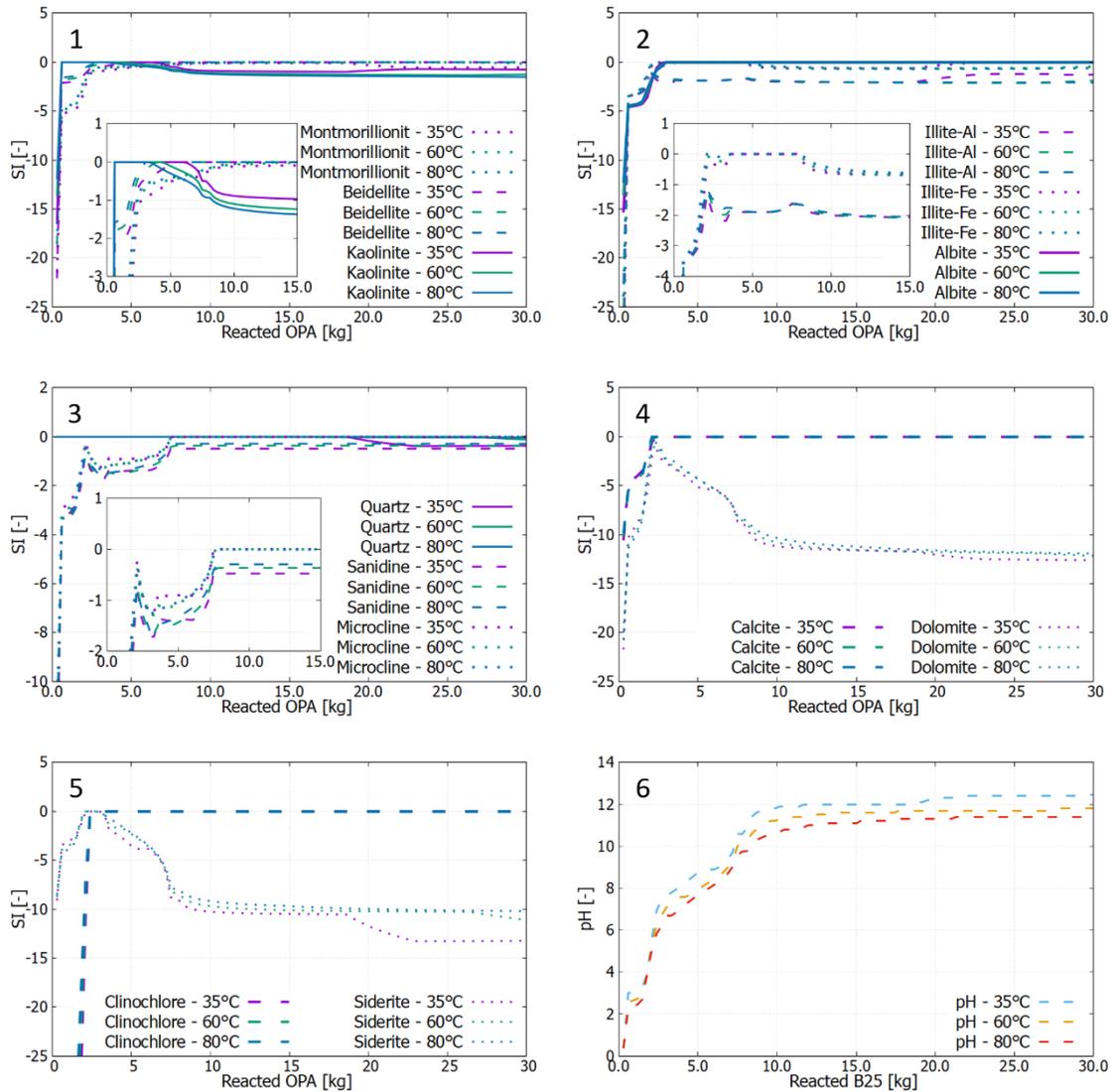
\*) Microcline und Sanidine haben in der ThermoChimie-Datenbank dieselbe Summenformel, unterscheiden sich aber hinsichtlich ihrer Löslichkeit



**Abb. 3.17** Definition von Opalinuston in PHREEQC: Sättigung der Mineralphasen und pH-Entwicklung

### 3.6.1.2.1 Mineralphasen- und Elementkonzentrationsentwicklung bei der Reaktion von Opalinuston mit Opalinustonporenlösung

Wie im vorangegangenen Kapitel 3.6.1.1.1 gibt auch hier der SI der beteiligten Phasen einen Aufschluss darüber, zu welchem Zeitpunkt der Opalinuston stabil gegenüber der OPA-Lösung ist (Abb. 3.18). Es werden wieder diejenigen Phasen betrachtet, die anhand der experimentellen Daten der TU Darmstadt /NGU 23/ im Ausgangsmaterial und in den Reaktionsprodukten ermittelt worden sind (siehe Tab. 2.15). Im Folgenden werden die Modellierungsergebnisse der Zugabe von 0–30 kg von Opalinuston zu 1 kg der OPA-Lösung diskutiert, die den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0–30 entsprechen. Um diese Werte in Kontext zu setzen, soll hier erwähnt werden, dass die Ausgangsprobe des Opalinustons bei dem initialen Sättigungsgrad von 0,45 (Tab. 2.2) das Feststoff-Lösungsverhältnis von 35,5 aufweist (Tab. 2.2). Für die reagierten, vollgesättigten Proben (s. Kapitel 2.4.3) kann dementsprechend von einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 16,0 ausgegangen werden (der Wassergehalt steigt mit der Sättigung um einen Faktor 2,2 an). Auffällig an den Ergebnissen ist die Entwicklung des pH-Wertes. Dieser sollte für Tone nahe am neutralen Bereich liegen, in den Modellrechnungen ergibt sich jedoch ein pH von 12,5 (35°C), 11,8 (60°C) und von 11,5 (80°C) am Ende der Reaktion von 30 kg Opalinuston. pH-Werte > 10 werden bereits nach der Reaktion von 7,5 bis 8,4 kg Opalinuston erreicht, noch bevor der relevante Feststoff-Lösungsverhältnissbereich erreicht wird.

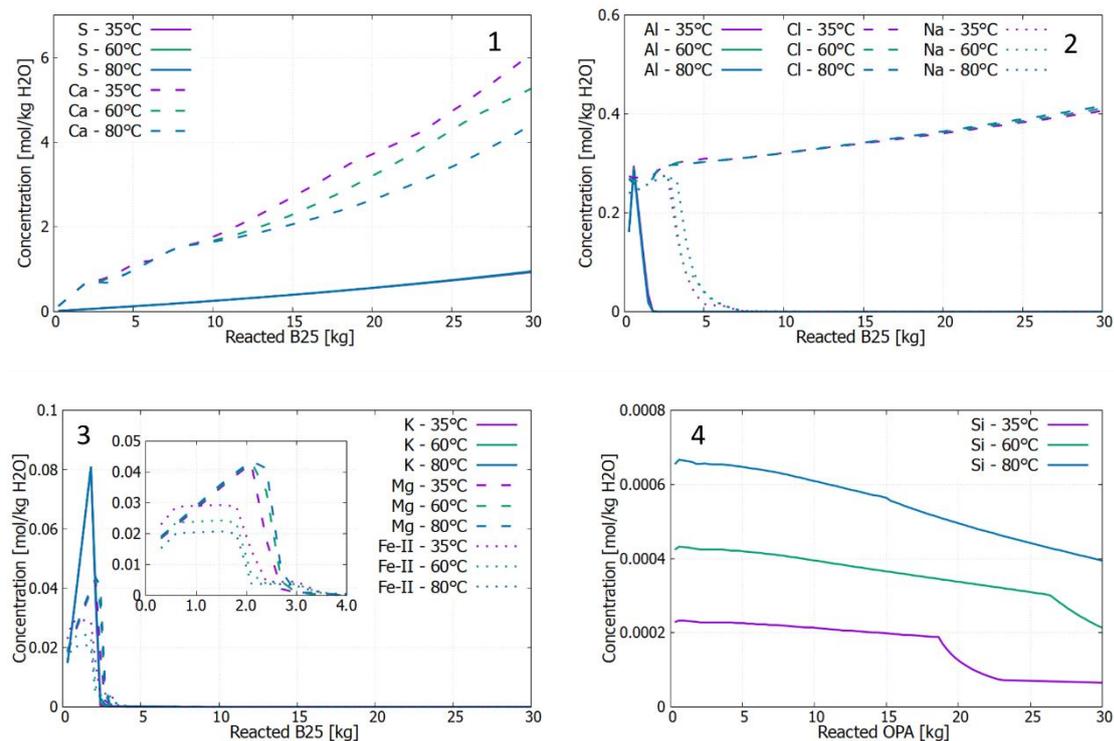


**Abb. 3.18** Entwicklung der SI relevanter Mineralphasen und des pH während der Reaktion von Opalinuston mit OPA-Lösung bei 35 °C, 60 °C und 80 °C. Die Diagramme 1–5 zeigen die Phasen im Ausgangsmaterial B25 sowie die Reaktionsprodukte nach der Reaktion mit der OPA-Lösung. Diagramm 6 zeigt den pH-Wert

Die Entwicklung der SIs im Vergleich mit dem pH zeigt, dass ab dem Zeitpunkt, zu dem der pH auf über 10 ansteigt, sich gleichzeitig signifikante Änderung in der Entwicklung der SIs beteiligter Phasen zeigen. Somit beeinflusst der pH maßgeblich den Phasenbestand im Opalinuston bei der Reaktion mit der Opalinustonlösung. Gesättigte Phasen im Reaktionsverlauf sind Montmorillonit, Beidellite, Kaolinite, Illite-Fe, Albite, Quartz, Microcline, Calcite und Clinocllore, wobei nach Erreichen der Sättigung nur Beidellite, Albite, Quartz, Calcite und Clinocllore über den weiteren Reaktionsverlauf gesättigt bleiben.

Die übrigen Phasen werden mit steigendem Feststoff-Lösungsverhältnis auch wieder instabil. Da der pH bei der Reaktion, wie zuvor erwähnt, deutlich zu hoch ist für das untersuchte System, sind die nachfolgenden Ergebnisse nur als vorläufige Modellierungsergebnisse zu verstehen, die weiter verbessert werden müssen. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse an dieser Stelle auch nicht im Detail erläutert und diskutiert. Festzuhalten ist trotzdem, dass insbesondere bei Feststoff-Lösungsverhältnissen unterhalb von 7,5 das System signifikante Änderungen in Bezug auf die Stabilität der beteiligten Phasen zeigt.

Die Entwicklung der Elementkonzentrationen hängt direkt mit der Stabilität der Mineralphasen zusammen und wird somit ebenfalls signifikant vom pH-Wert beeinflusst. Abb. 3.19 zeigt, dass die größten Änderungen der Elementkonzentrationen somit ebenfalls bei Feststoff-Lösungsverhältnissen < 7,5 stattfinden. Aus zuvor genannten Gründen (siehe Kapitel 3.6.1.2.1) werden die Ergebnisse hier ebenfalls nicht detailliert erläutert.

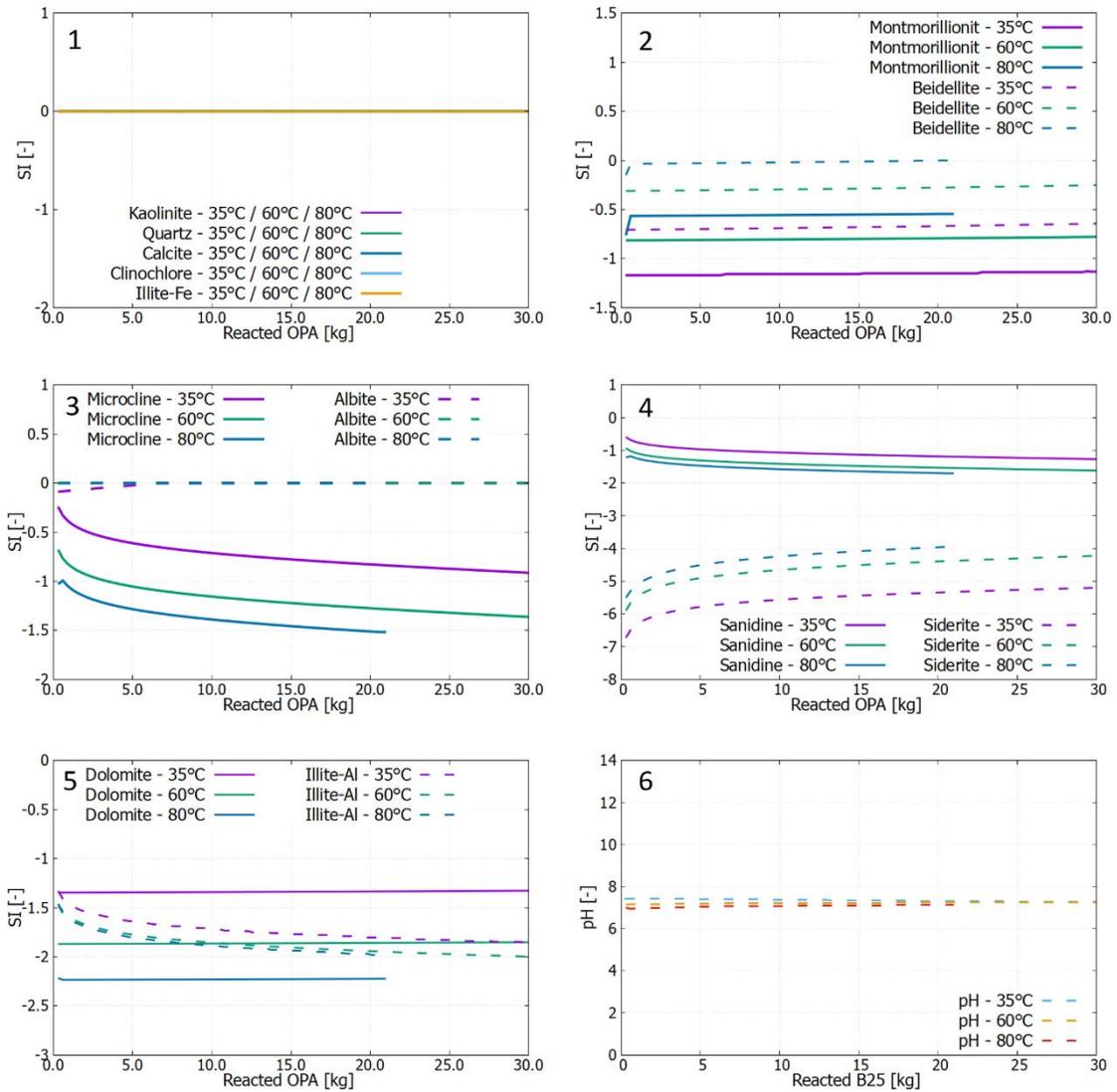


**Abb. 3.19** Konzentrationsentwicklung ausgewählter Elemente während der Reaktion von Opalinuston mit OPA-Lösung. Betrachtet werden die Reaktionen jeweils bei 35 °C, 60 °C und 80 °C

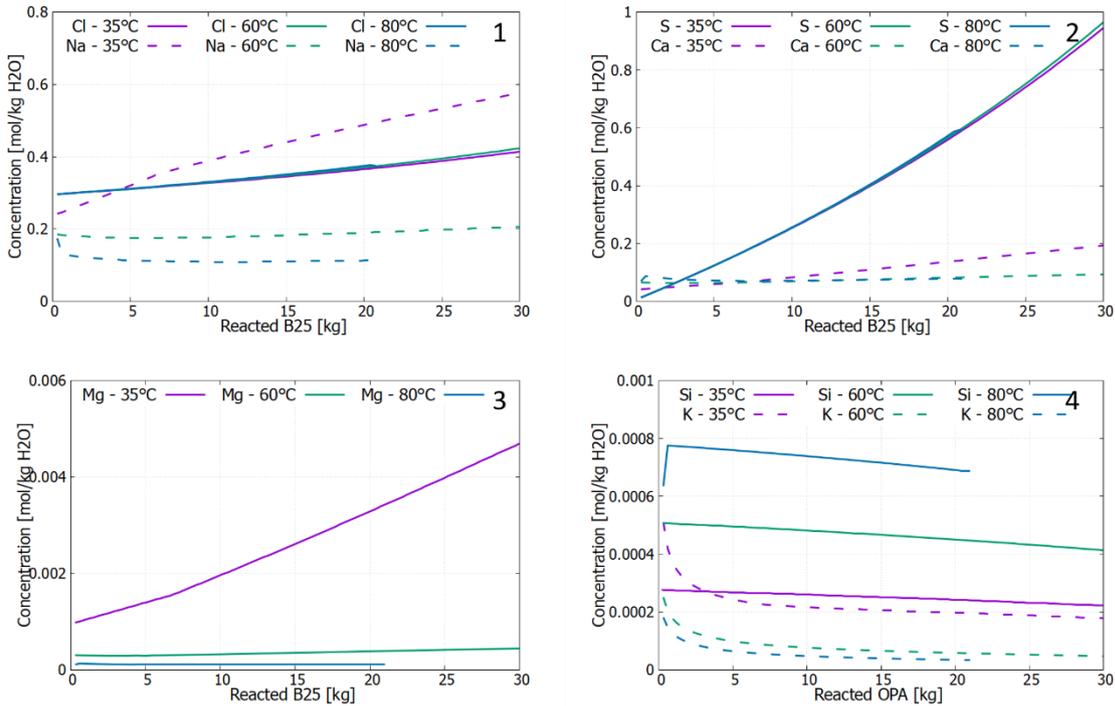
### 3.6.1.2.2 Mineralphasen- und Elementkonzentrationsentwicklung bei der Reaktion von Opalinuston mit Opalinustonporenlösung unter Berücksichtigung von CO<sub>2</sub>

In einem zweiten Schritt wurde die Modellrechnung dahingehend angepasst, dass gasförmiges CO<sub>2</sub> den EQUILIBRIUM\_PHASES zugefügt wurde. Damit soll dem System die Möglichkeit gegeben werden, dass Carbonate, die für den hohen pH-Wert im ersten Modellierungsansatz verantwortlich sein könnten, in Form von CO<sub>2</sub> in die Gasphase übergehen und so aus der flüssigen Phase austreten können.

Diagramm 6 in Abb. 3.20 zeigt, dass unter Berücksichtigung des CO<sub>2</sub> der pH-Wert mit Werten zwischen 7,0 und 7,5 über den gesamten Reaktionsverlauf in allen drei Temperaturbereichen in einem realistischen Bereich für Opalinuston und dessen Porenlösung liegt. Kaolinite, Quartz, Calcite, Clinocllore, Illite-Fe und Albite stellen die gesättigten Phasen des Systems dar. Die übrigen Phasen sind (leicht) untersättigt. Auffällig im Vergleich zu der ersten Berechnung im System Opalinuston mit Opalinustonporenlösung ist, dass das System mit CO<sub>2</sub> bedeutend weniger Schwankungen über den Reaktionsverlauf erfährt. Die Berechnungen bei 80°C laufen bei hohen Feststoff-Lösungsverhältnissen nicht stabil, sodass diese nur bis zu einem Verhältnis von 21 abgebildet werden können. Erwartungsgemäß zeigt auch die Entwicklung der Mineralphasen ein kontinuierlicheres Bild bezogen auf deren Konzentrationsverlauf. Auch wenn die Ergebnisse der Reaktion von Opalinuston mit Opalinustonporenlösung mit Berücksichtigung von CO<sub>2</sub> zunächst plausibler erscheinen, bilden sie die Reaktion nicht zufriedenstellend ab. Die Entwicklung der Elementkonzentrationen (Abb. 3.21) hängt direkt mit der Stabilität der Mineralphasen zusammen und unterscheidet sich deutlich von der Entwicklung ohne die Berücksichtigung von CO<sub>2</sub> (Abb. 3.19).

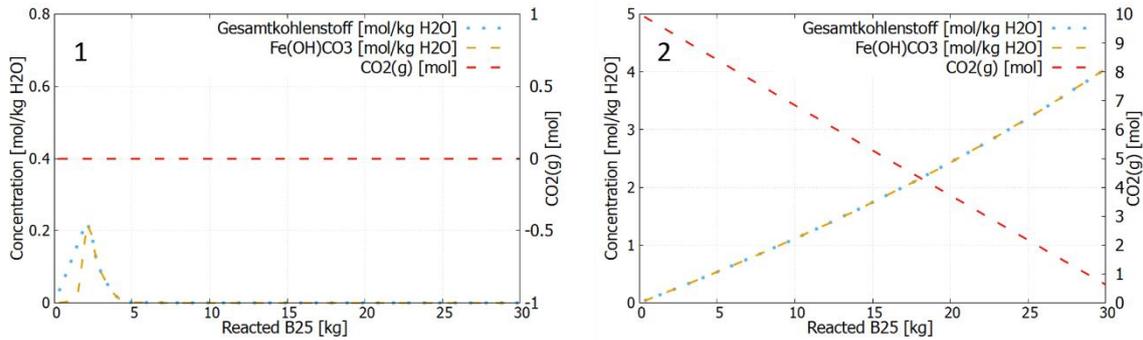


**Abb. 3.20** Entwicklung der SI relevanter Mineralphasen und des pH während der Reaktion von Opalinuston mit OPA-Lösung bei 35 °C, 60 °C und 80 °C. Die Diagramme 1–5 zeigen die Phasen im Ausgangsmaterial B25 sowie die Reaktionsprodukte nach der Reaktion mit der OPA-Lösung. In Diagramm 1 sind die SIs aller in der Legende aufgeführten Phasen 0. Diagramm 6 zeigt den pH-Wert



**Abb. 3.21** Konzentrationsentwicklung ausgewählter Elemente während der Reaktion von Opalinuston mit OPA-Lösung. Betrachtet werden die Reaktionen jeweils bei 35 °C, 60 °C und 80 °C. Die Konzentrationen von Aluminium und Eisen-II werden nicht dargestellt, da diese  $< 10^{-14}$  mol/kg H<sub>2</sub>O sind

Abb. 3.22 zeigt die Konzentrationen des Gesamtkohlenstoffs und von Fe(OH)CO<sub>3</sub> in Lösung während der Reaktion zum einen ohne Berücksichtigung von gasförmigen CO<sub>2</sub> (Diagramm 1) und in Diagramm 2 mit Berücksichtigung von gasförmigen CO<sub>2</sub> in den EQUILIBIRUM\_PHASES. Die zweite y-Achse gibt Stoffmenge an CO<sub>2</sub>(g), die in dem berechneten System vorliegt. Hieraus ergibt sich, dass in der ersten Berechnung – definitionsgemäß – zu keinem Zeitpunkt CO<sub>2</sub> als gasförmige Phase vorliegt. In der modifizierten Berechnung liegen zu Beginn 10 mol CO<sub>2</sub> gasförmig vor, über den Reaktionsverlauf nimmt die Stoffmenge stetig ab und am Ende liegen noch rund 0,5 mol CO<sub>2</sub>(g) vor. Die 10 mol CO<sub>2</sub>(g) werden dem System jedoch von außen zugeführt, d.h. sie entstehen nicht aus der Reaktion von Opalinuston mit Opalinustonporenlösung, wie in dem Lösungsansatz gedacht war. Es findet zu keinem Zeitpunkt eine Bildung von gasförmigem CO<sub>2</sub> statt, die wie vermutet zu einer Auflösung von Carbonaten und damit zu einer Verringerung des pH-Wertes führen kann.



**Abb. 3.22** Vergleich der Konzentrationen an Gesamtkohlenstoff und  $\text{Fe(OH)CO}_3$  im System und Verfügbarkeit von  $\text{CO}_2(\text{g})$  zwischen der ursprünglichen (Diagramm 1) und der modifizierten Berechnung (Diagramm 2)

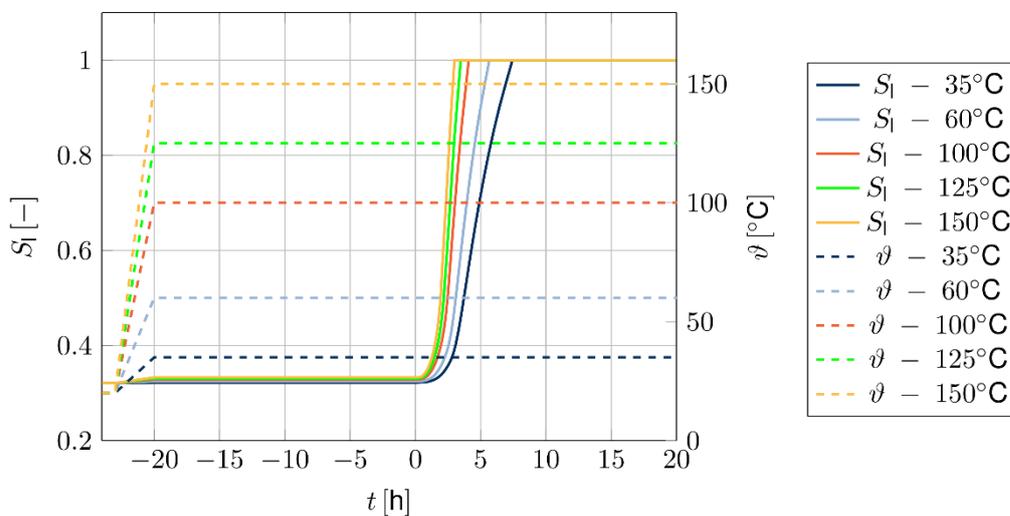
Gleichzeitig ist zu sehen, dass zu Beginn der ersten Berechnung (ohne  $\text{CO}_2(\text{g})$ )  $\text{Fe(OH)CO}_3$  in der Lösung vorhanden ist, während der Gesamtkohlenstoffanteil zu Beginn noch etwas höher als die Konzentration von  $\text{Fe(OH)CO}_3$  ist, sodass dieser möglicherweise erst zeitverzögert im  $\text{Fe(OH)CO}_3$  gebunden wird. In der modifizierten Berechnung steigt parallel zu der Abnahme von  $\text{CO}_2(\text{g})$  die Konzentration von  $\text{Fe(OH)CO}_3$  und dem Gesamtkohlenstoff in Lösung an. Es ist hier anzunehmen, dass das gesamte gasförmige  $\text{CO}_2$  in Lösung geht und umgekehrt in  $\text{Fe(OH)CO}_3$  gebunden wird. Somit scheint der niedrigere pH-Wert mehr mit der Bildung von  $\text{Fe(OH)CO}_3$  im Zusammenhang zu stehen als mit der Bildung und Freisetzung von  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Dafür spricht auch, dass sich in der ersten Berechnung  $\text{Fe(OH)CO}_3$  bei niedrigeren Feststoff-Lösungsverhältnissen und niedrigeren pH-Werten bildet und sich bei steigendem pH wieder umbildet bzw. der gesamte Kohlenstoff aus der Lösung ausfällt.

Fazit aus diesen Betrachtungen ist, dass  $\text{CO}_2$  zwar den pH-Wert der Modellrechnung positiv beeinflusst, die Zuführung von gasförmigem  $\text{CO}_2$  in das System aber nicht der Realität entspricht. Um das System Opalinuston mit Opalinustonporenlösung realistisch abbilden zu können, sind weitere Arbeiten nötig.

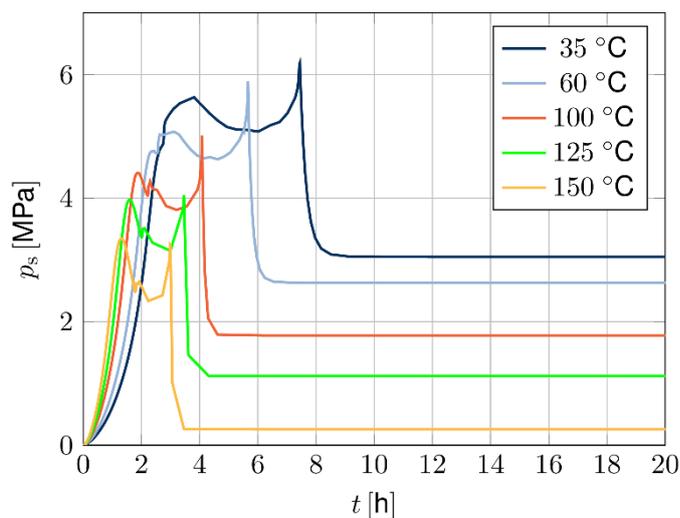
### 3.6.2 Thermisch-hydraulisch-mechanisch gekoppelte Modellierung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der THM-gekoppelten Modellierung der Quelldruckversuche mit CODE\_BRIGHT für den Bentonit B25 dargestellt. Die Modellierung wird als Einphasenflussmodell durchgeführt, d. h. der Gasdruck wird im gesamten Modell konstant auf 0.1 MPa gehalten. Außerdem werden keine Verdampfungseffekte berücksichtigt. Diese Annahme steht auch im Einklang mit den im Experiment

vorherrschenden hohen Lösungsdrücken. Abb. 3.23 zeigt die Temperaturen und die dazugehörigen Sättigungsverläufe. Der Zeitpunkt 0 entspricht dem Start der Aufsättigung des Bentonits im Experiment. Die Darstellung wurde für eine bessere Vergleichbarkeit zwischen Experiment und Modellierung gewählt. Bei dem Verlauf der Sättigungen ist bereits der Einfluss der Temperatur zu sehen. Mit steigender Temperatur erfolgt eine schnellere Aufsättigung des Bentonits. Bei Temperaturen über 100 °C ist kein großer zeitlicher Unterschied beim Erreichen der Maximalsättigung zu sehen. Die modellierte Entwicklung des Quelldrucks ist in Abb. 3.24 dargestellt. Als Quelldruck wird hier die vertikale Effektivspannung benannt, welche auch im Experiment gemessen wurde.



**Abb. 3.23** Modellierter Verlauf der Temperatur und des Sättigungsgrads

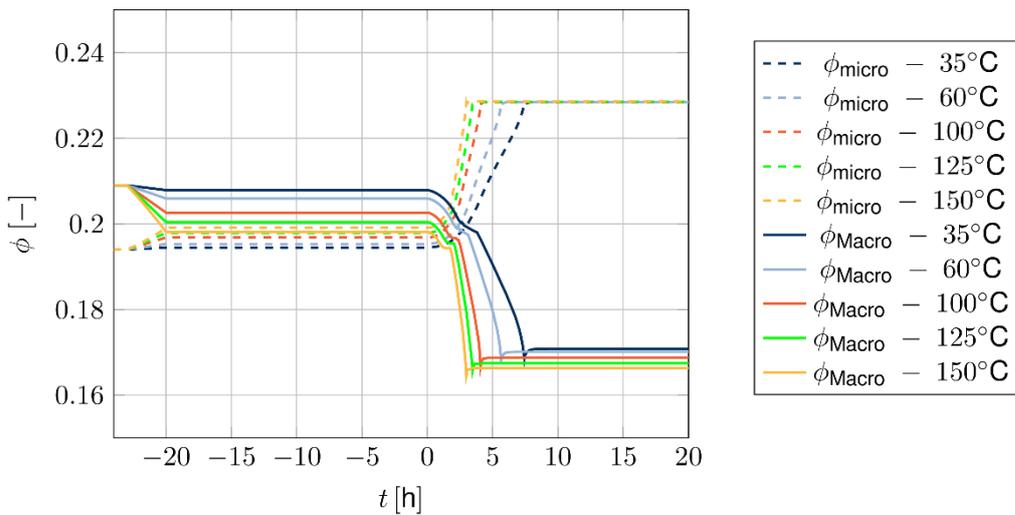


**Abb. 3.24** Modellierter Entwicklung des Quelldrucks im Temperaturbereich 35–150 °C

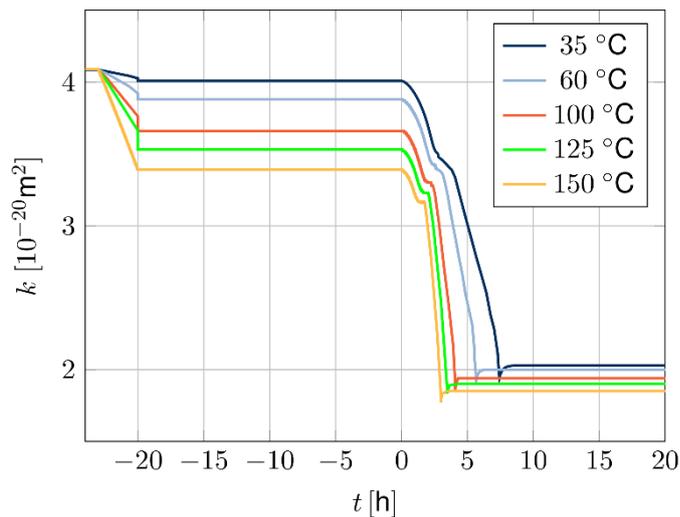
Mit Beginn der Aufsättigung steigt der Quelldruck rapide an und erreicht ein erstes Maximum. Dabei wird das erste Quelldruckmaximum mit steigender Temperatur immer früher erreicht. Diese Tendenz ist auch in den experimentellen Ergebnissen sichtbar (Abb. 3.5). Ein Vergleich mit den Sättigungsverläufen in der Abb. 3.23 bietet dafür die immer schneller ansetzende Sättigung der Makroporosität als eine Erklärung an /MAS 16/. Der gezeigte Sättigungsprozess bezieht sich allein auf den Porenraum der Makrostruktur, da die Mikrostruktur als dauerhaft vollgesättigt angenommen wird. Der Zeitpunkt des ersten Quelldruckmaximums entspricht dabei dem Erreichen einer Sättigung von jeweils 52 %, 51 %, 40 %, 39 % und 38 % bei 35 °C, 60 °C, 100 °C, 125 °C und 150 °C. Nach dem Erreichen des ersten Maximums sinkt der Quelldruck wieder etwas ab, steigt kurzzeitig auf einen höheren Zwischenwert an und fällt schließlich auf einen niedrigeren als das erste Maximum Gleichgewichtswert ab. Der Zeitpunkt des Erreichens des kurzzeitigen höheren Zwischenwertes stimmt dabei überein mit den Zeitpunkten des Erreichens der vollen Sättigung des Bentonits (Abb. 3.23) und der kurzzeitigen Minima der Makroporosität (Abb. 3.25).

Die bisherigen experimentellen Erkenntnisse, wie z. B. in /ZHU 13/, /MAS 16/, /LAN 19/, /MEL 21/, /LIU 22/, belegen beim Quellen des Bentonits einen anfänglichen Anstieg des Quelldrucks aufgrund der Wasseraufnahme an bzw. in den Tonaggregaten, eine anschließende Abnahme aufgrund der Zersetzung der Tonaggregate und der damit einhergehenden Verringerung der Makroporosität und eine abschließende Zunahme auf einen Endwert aufgrund der erhöhten Wasseraufnahme in den entstandenen kleineren Tonaggregaten. Die abschließende Zunahme kann je nach Salinität der Porenlösung entfallen, so dass der Endwert des Quelldrucks nach der erfolgten Abnahme erreicht wird /ZHU 13/. Das modellierte Verhalten entspricht nicht exakt diesen Beobachtungen. Insbesondere entspricht das Minimum zwischen dem ersten Quelldruckmaximum und dem kurzzeitigen noch höheren Zwischenwert des Quelldrucks nicht dem in den oben erwähnten experimentellen Studien beobachteten Minimum, wie es in der Abb. 3.33 zu sehen ist, weil es höher als der Quelldruckendwert liegt. Diesem Minimum entspricht in den Modellierungen eher der Quelldruckendwert. Abb. 3.25 zeigt des Weiteren, dass der mit der Aufsättigung steigende Anteil der Mikroporosität mit einem Kollaps der Makroporosität einhergeht. Für die verschiedenen Temperaturen entwickeln sich die Porositäten ähnlich, da im Modell keine temperaturabhängigen Dehnungen des Feststoffs berücksichtigt werden, sondern lediglich eine temperaturabhängige Porendruckänderung, die zu einem geänderten effektiven Spannungszustand führt. Dementsprechend ist auch die Permeabilitätsabnahme aufgrund der Verringerung der Makroporosität nur geringfügig

temperaturabhängig (Abb. 3.26). Tab. 3.13 gibt eine Zusammenfassung über die Zeitpunkte und Werte des Quelldrucks für das erste Maximum sowie den Endwert (Gleichgewichtszustand). Die simulierten Quelldruckendwerte fallen mit steigender Temperatur monoton ab. Ein Vergleich der Endwerte aus Experiment und Modell ist in Abb. 3.27 dargestellt. Die (statistisch nicht signifikante) Erhöhung des Quelldruckendwertes bei steigenden Temperaturen oberhalb von 100 °C aus dem Experiment wird in der Simulation nicht abgebildet.



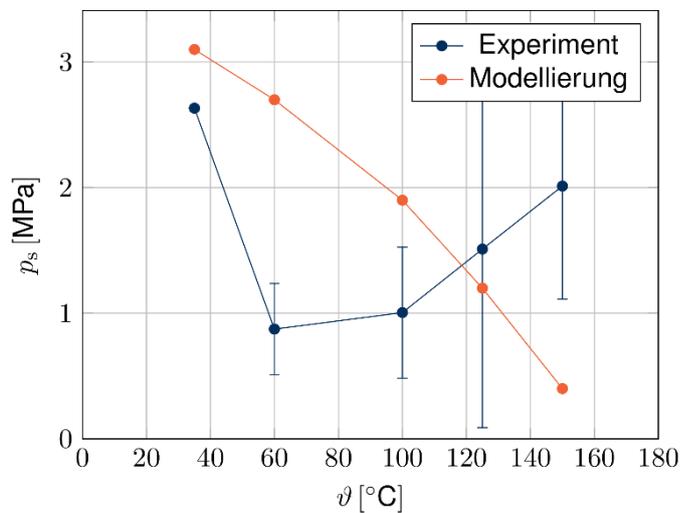
**Abb. 3.25** Entwicklung von Mikro- und Makroporosität während der Modellierung



**Abb. 3.26** Entwicklung der Permeabilität während der Modellierung

**Tab. 3.13** Modellierte Quelldruckwerte und charakteristische Zeitpunkte für Bentonit B25 im ersten Iterationsschritt

Temperatur $\vartheta$ [°C]	35	60	100	125	150
	<b>Quelldruckwert <math>p_s</math> [MPa]</b>				
1. Maximum	5,6	5,3	5,6	4	3,5
Endwert	3,1	2,7	1,9	1,2	0,4
	<b>Zeitpunkt <math>t_s</math> [h]</b>				
1. Maximum	3,7	2,3	1,8	1,7	1,3
Endwert	8,4	6	3,8	3,6	3,6

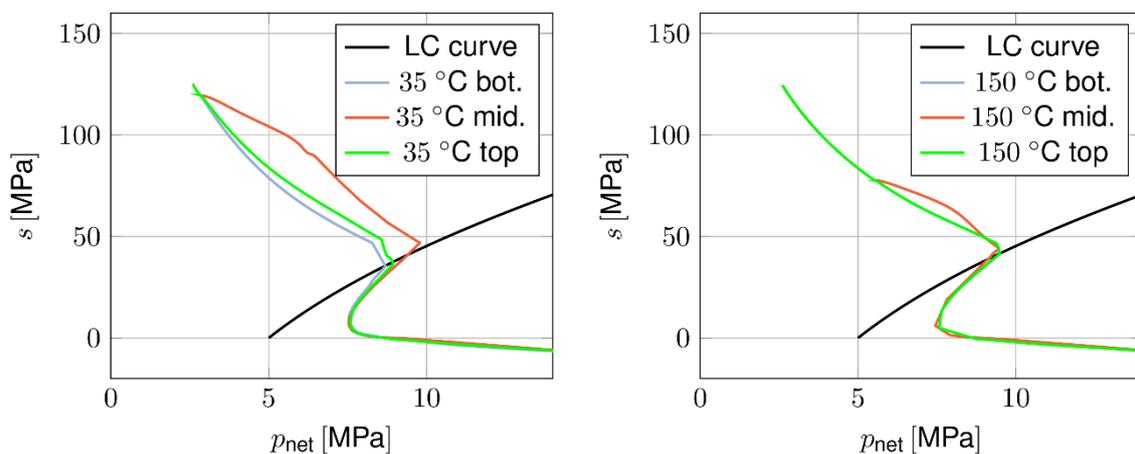


**Abb. 3.27** Experimentelle und modellierte Quelldruckendwerte für Bentonit B25

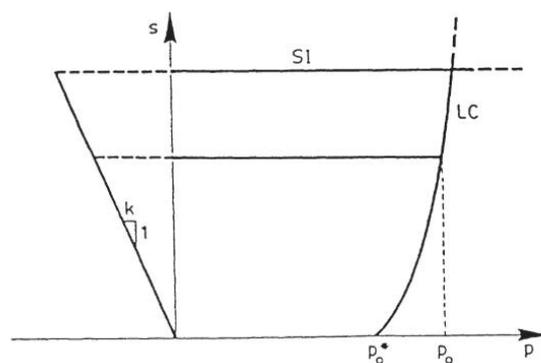
Die zuvor gezeigten numerischen Ergebnisse warfen Fragen bezüglich der Entwicklung des Quelldrucks auf (Abb. 3.24). Vor allem der Peak, hier als maximaler Zwischenwert bezeichnet, ist kein typisches Ergebnis. Um die Ergebnisse der Modellierung zu verstehen und ein Verständnis für die komplexen Prozesse des BExM zu bekommen, wurden die Spannungspfade der Modellierungen bei 35 °C und 150 °C betrachtet. Abb. 3.28 zeigt den Verlauf der mittleren Spannung  $p$  in Abhängigkeit von der Saugspannung für drei Auswertepunkte in der Probe. Zudem ist die initiale Loading-Collapse (LC) Kurve dargestellt. Die LC-Kurve beschreibt den Übergang von reversiblen Verformungen zu irreversiblen Schädigungen des Materials. Die Position der LC-Kurve verändert sich während Kompaktion und/oder Sättigungsänderungen. Die in der folgenden Abbildung gezeigte LC-Kurve zeigt daher immer den initialen Zustand.

Für beide Modellierungen zeigt sich ein ähnlicher Verlauf in den Spannungspfaden. Mit abnehmender Saugspannung (also Aufsättigung des Materials) nimmt die mittlere Spannung zu. Bei Erreichen der initialen LC-Kurve knickt der Spannungspfad ab, die mittlere Spannung reduziert sich mit weiterhin zunehmender Sättigung. Kurz vor Erreichen der Vollsättigung (Saugspannung gleich null) ändert sich der Spannungsverlauf erneut und die mittlere Spannung steigt mit sich erhöhendem Fluiddruck.

Die Parameter für die LC-Kurve wurden entsprechend den vorhandenen Modellierungen für diesen Bentonit gewählt /WIE 24/. Es zeigt sich jedoch beim Plotten der LC-Kurve, dass der Verlauf nicht der Modellvorstellung entspricht. Abb. 2.20 zeigte bereits die HM-gekoppelten Prozesse im BExM und auch die LC-Kurve. Für eine bessere Darstellung deren erwarteten Verlaufs und ein Vergleich mit dem hier angewendeten Verlauf zeigt Abb. 3.29 die p-s-Ebene. Es ist zu erkennen, dass sich die Krümmungen der LC-Kurven unterscheidet.



**Abb. 3.28** Spannungspfade und initiale LC-Kurve für die Modellierungen bei 35 °C und 150 °C

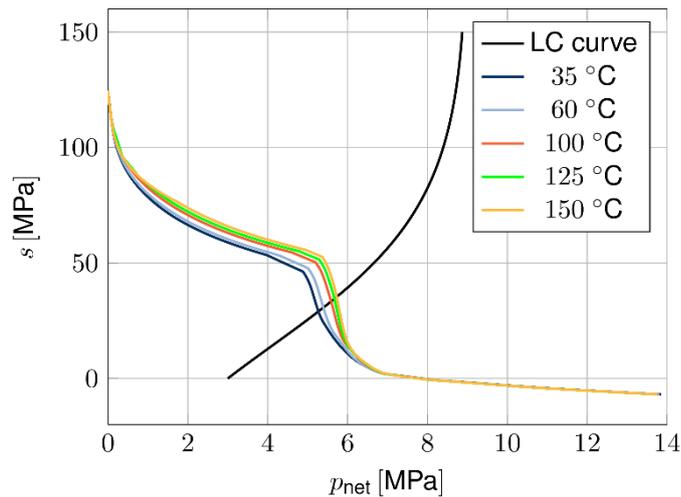


**Abb. 3.29** Darstellung der LC-Kurve in der p-s-Ebene /GEN 95/

In einem zweiten Iterationsschritt wurde die LC-Kurve neu parametrisiert. Tab. 3.14 zeigt einen Vergleich der Parameter und Abb. 3.30 zeigt die Spannungspfade mit der neu parametrisierten LC-Kurve. Der Verlauf der Kurve entspricht nun den Erwartungen auf Basis der Modellvorstellung und der Literatur /GEN 95/, /VAS 21/. Des Weiteren wurde im zweiten Iterationsschritt neben der neu parametrisierten LC-Kurve auch die Porositäts-Permeabilitäts-Beziehung als exponentielle Funktion adaptiert (3.7). Diese ist in Abb. 3.31 dargestellt. Die Permeabilitätsbeziehung in der Modellierung wurde anhand der vorher bestimmten experimentellen Daten für die finale Makroporosität und gemessene Permeabilität bestimmt. Mit der exponentiellen Beziehung war eine genaue Abbildung der Referenzporosität von 0.05 (Makroporosität in den 35 °C Experimenten) und der gemessenen Permeabilität von  $2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  möglich.

**Tab. 3.14** Parameter für die LC-Kurven

Parameter	Einheit	1. Iteration	2. Iteration
$p_0^*$	MPa	5	3
$p_c$	MPa	0.075	0.1
$\lambda_0$	-	0.2	0.2
$\kappa^{Macro}$	-	0.02	0.02
$\kappa^{Micro}$	-	0.02	0.1
$r$	-	0.65	0.78
$\beta$	MPa <sup>-1</sup>	0.01	0.03



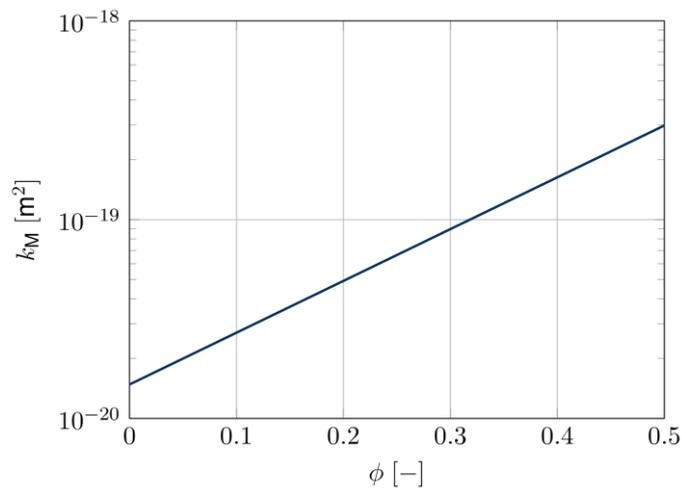
**Abb. 3.30** Aktualisierte LC-Kurve und Spannungspfade für den betrachteten Temperaturbereich

$$k_M = k_{0,M} \exp(b(\bar{\phi}_M - \bar{\phi}_{0,M})) \quad (3.7)$$

$k_{0,M} = 2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ : Referenzpermeabilität

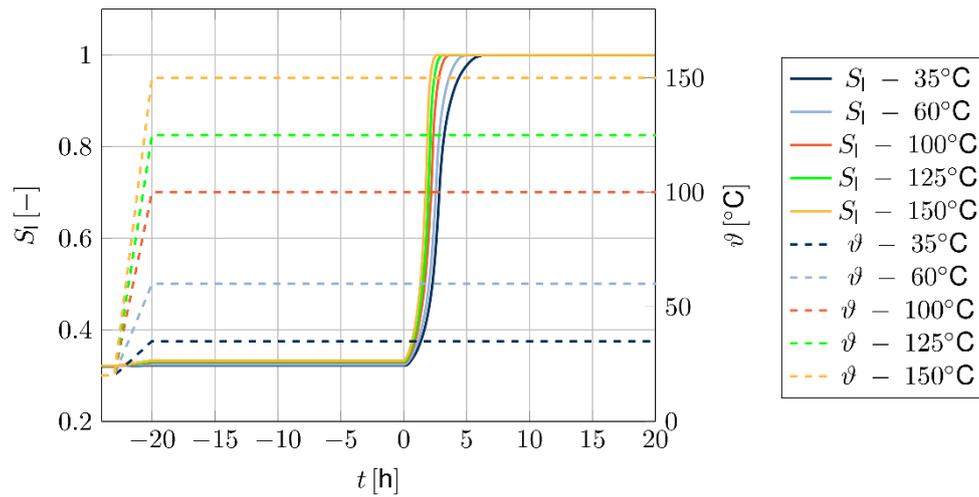
$\bar{\phi}_{0,M} = 0,05$ : Referenzporosität

$b = 6$ : Kurvenparameter

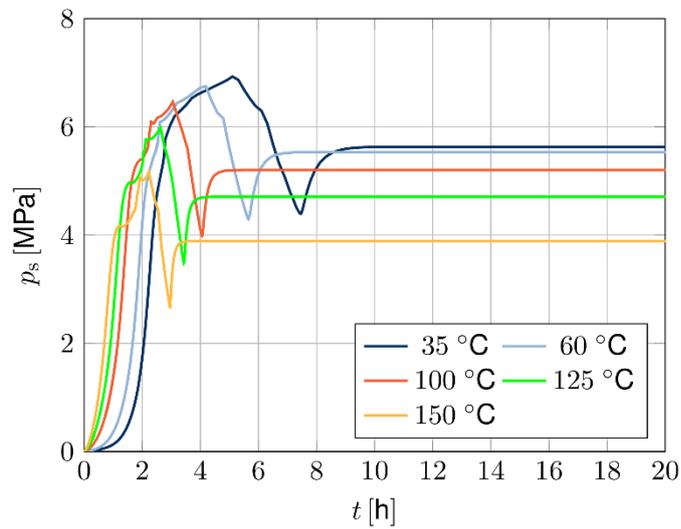


**Abb. 3.31** Exponentielle Porositäts-Permeabilitäts-Beziehung im zweiten Iterationsschritt

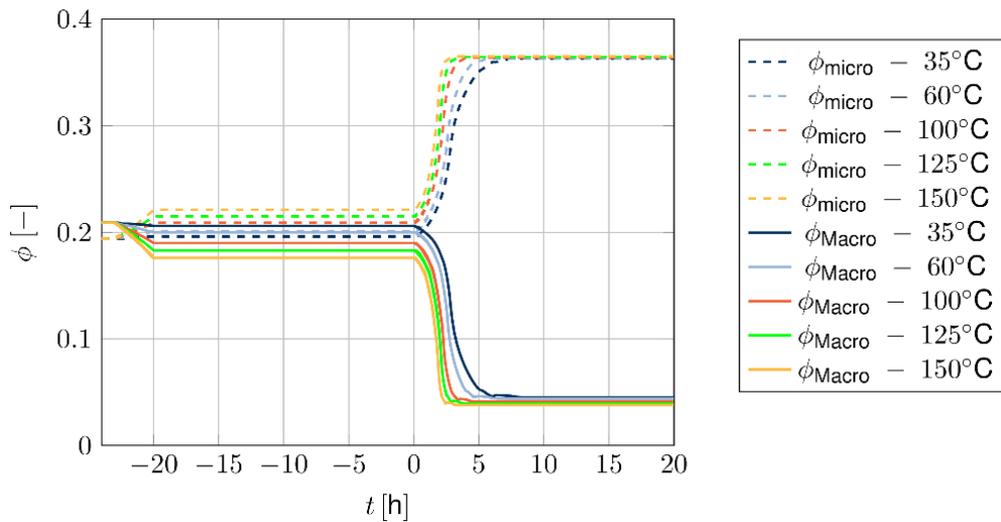
Die Ergebnisse des 2. Iterationsschritts sind in den Abb. 3.32–Abb. 3.35 dargestellt. Die Sättigungsverläufe zeigen auch hier wieder eine Abhängigkeit des Aufsättigungsprozesses von der Temperatur. Die Quelldruckentwicklungen in Abb. 3.33 zeigen nun den charakteristischen Verlauf. Mit steigender Sättigung wächst der Quelldruck und erreicht ein erstes Maximum nach jeweils 5 h, 4 h, 3 h, 2,5 h und 2,1 h für 35 °C, 60 °C, 100 °C, 125 °C und 150 °C. Die darauffolgende Abnahme des Quelldrucks geht einher mit dem Kollaps der Makrostruktur, also der Verringerung der Makroporosität durch Zersetzung der Tonaggregate. Dies ist ebenfalls in Abb. 3.34 zu sehen. Nach Erreichen des Minimums, erfolgt ein zweiter Anstieg durch die vermehrte Wasseraufnahme der kleineren Tonaggregate und es stellt sich ein zweites Maximum ein. Die Permeabilitätsentwicklung ist in Abb. 3.35 dargestellt. Ein Einfluss durch die Einstellung der Versuchstemperatur auf die Permeabilität ist zwischen 0 und 20 h zu erkennen. Bei Beginn der Aufsättigung nimmt die Permeabilität aufgrund der vorgegebenen Porositäts-Permeabilitäts-Beziehung simultan zur Verringerung der Makroporosität ab.



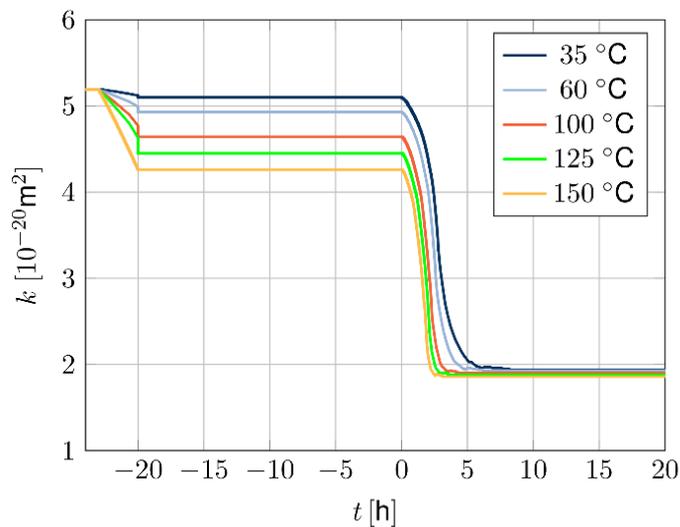
**Abb. 3.32** Temperaturverläufe und Aufsättigungsverlauf für den zweiten Iterations-schritt



**Abb. 3.33** Verlauf der vertikalen effektiven Spannung für den zweiten Iterationsschritt



**Abb. 3.34** Verlauf der Mikro- und Makroporositäten für den zweiten Iterationsschritt

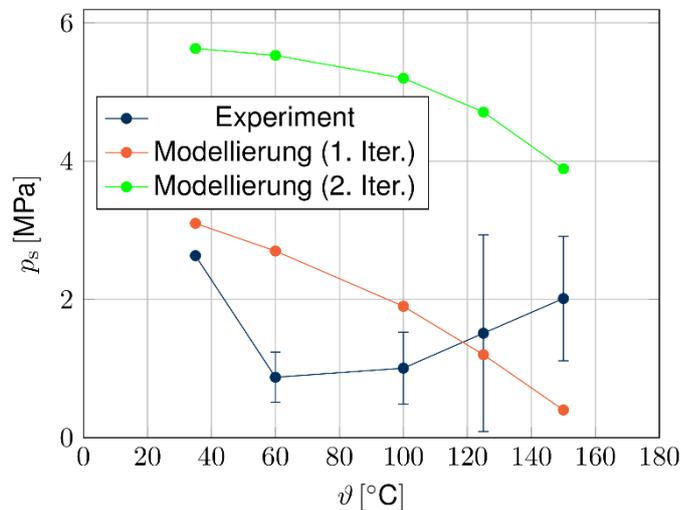


**Abb. 3.35** Verlauf der Permeabilität für den zweiten Iterationsschritt

Tab. 3.15 gibt eine Zusammenfassung über die Zeitpunkte und Werte des Quelldrucks für das erste Maximum, das erste Minimum sowie das zweite Maximum (den Endwert bzw. Gleichgewichtszustand). Die in der zweiten Iteration simulierten Quelldruckendwerte fallen mit steigender Temperatur monoton ab und liegen deutlich oberhalb von den in der ersten Iteration simulierten Quelldruckendwerten und den experimentellen Werten. Ein Vergleich der Endwerte aus Experiment und Modell ist in Abb. 3.36 dargestellt.

**Tab. 3.15** Modellierte Quelldruckwerte und charakteristische Zeitpunkte für Bentonit B25 für den zweiten Iterationsschritt

Temperatur $\vartheta$ [°C]	35	60	100	125	150
	<b>Quelldruckwert <math>p_s</math> [MPa]</b>				
1. Maximum	6,9	6,7	6,4	6	5,1
1. Minimum	4,4	4,3	4,0	3,5	2,7
Endwert	5,6	5,5	5,2	4,7	3,8
	<b>Zeitpunkt <math>t_s</math> [h]</b>				
1. Maximum	5,1	4,2	3	2,6	2,2
1. Minimum	7,5	5,7	4,1	3,4	3,0
Endwert	9,1	7,2	6,2	3,8	3,5



**Abb. 3.36** Experimentelle und modellierte (beide Iterationen) Quelldruckendwerte für Bentonit B25

Das Ziel der THM-gekoppelten Modellierungsarbeiten war zu untersuchen, ob das aktuell verwendete Modell den Bentonitaufsättigungsprozess qualitativ abbilden kann. Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, dass das BExM die grundlegenden Prozesse qualitativ abbildet. Beim Vergleich der Ergebnisse zwischen den beiden Iterationsschritten lässt sich die Abhängigkeit des Quelldruckwertes, sowie dessen Evolution von der LC-Kurve erkennen. Die Verringerung der Präkonsolidierungsspannung ( $p_0^*$ ) führt zu einer Verringerung des gesamten Quelldruckverlaufs. Eine weitere Verringerung der Präkonsolidierungsspannung auf 1 MPa war bisher aus Stabilitätsgründen nicht möglich. Dies birgt jedoch weiteres Potential zur Verbesserung der numerischen Reproduktion. Aufgrund der neu gewählten Porositäts-Permeabilitäts-Beziehung zeigt sich beim Vergleich

der beiden Iterationsschritte ein Unterschied im Zeitpunkt der Vollsättigung. Hier spielt ebenso der Verlauf der Makroporosität rein. Dieser wird ebenfalls durch die Wahl der LC-Kurve beeinflusst, da dort die Kompressibilitätswerte für beide Strukturlevel einfließen. Die Wahl der LC-Kurve ist sehr sensitiv und eine einfache Bestimmung aller Parameter nicht trivial. Es bedarf weiterer Iterationsschritte für ein tiefergehendes Verständnis des Modells.

Generell lassen sich die experimentell beobachtete Quelldruckentwicklung mit einem Quelldruckmaximum und einer anschließenden Erniedrigung des Quelldrucks auf einen Endwert qualitativ mit den Modellergebnissen abbilden. Außerdem werden qualitativ die thermischen Effekte erfasst, indem sich der Wert des ersten Quelldruckmaximums, der Zeitpunkt seines Auftretens sowie der Quelldruckendwert mit der steigenden Temperatur stetig ändern. In der aktuellen von den Entwicklern bereitgestellten Version des BExM besteht die Möglichkeit, unterschiedliche Retentionskurven für die Mikro- und Makrostruktur zu verwenden. In den hier gezeigten Modellierungen befinden sich allerdings beide Strukturebenen im Gleichgewicht. Durch die Integration einer eigenen Retentionskurve für die Mikrostruktur kann das Aufsättigungsverhalten möglicherweise realitätsnäher abgebildet werden, wodurch sich eine Verbesserung der Ergebnisse erwarten lässt. Das aktuelle BExM beinhaltet außerdem keine thermisch induzierten Dehnungen. Dieser Punkt wurde bereits in dem EU-Projekt BEACON adressiert, ist allerdings nicht in der aktuellen Version implementiert. Eine Weiterverfolgung der Einbindung von thermischen Prozessen in das BExM ist erstrebenswert.



## 4 Diskussion

### 4.1 Sättigungsgrad

Wir haben vier Ansätze in Betracht gezogen, um die Beobachtung einer statistisch signifikanten scheinbaren Übersättigung im Bereich von 1,03–1,08 für Bentonit B25 zu erklären (Tab. 3.4). Im ersten Ansatz werden die Ergebnisse der MIP-Analysen (Tab. 3.1), die eine dreifache Zunahme der Mikroporenpopulation in gesättigten Probekörpern im Vergleich zur Ausgangsprobe zeigen, dahingehend interpretiert, dass die Sättigung Mikroporen innerhalb der Tonmineralaggregate öffnen könnte, die bei der Messung der Korndichte von Bentonit B25 für die Heliumadsorption unzugänglich waren. Diese Interpretation steht im Widerspruch zum Ansatz von /KAU 13/, dass der Grund für eine systematische Unterschätzung der gemessenen Korndichten durch berechnete Werte für verschiedene Bentonite in einer erhöhten Helium-Adsorption an Mikroporen liegen könnte. In /WAN 23/ wird jedoch unter Bezugnahme auf die Ergebnisse aus der Studie /TAM 04/ argumentiert, dass einige Mikroporen in quellenden Tonen aufgrund der begrenzten Atomgröße von Helium nicht gefüllt werden können. In /WAN 23/ wird weiter argumentiert, dass das Vorhandensein von adsorbiertem Restwasser nach der Trocknung bei 110 °C die Helium-Adsorption verringert und eine zusätzliche Unterschätzung der mit einem Gaspyknometer gemessenen Korndichte verursacht, die sich z. B. auf 0,14 g/cm<sup>3</sup> belaufen kann, wie durch Vergleich mit Wasserpyknometerdaten für einen Na-Bentonit /RIC 07/ ermittelt wurde. Tatsächlich verbleiben bis zu 1,7 Wassermoleküle pro ladungsausgleichendes Kation in Ca-Smectiten nach 12-stündiger Trocknung bei 110 °C /KUG 17/. Die Adsorption von Wasser beim Abkühlen im Exsikkator nach der Trocknung bei 110 °C /WAN 22/ kann die Korndichte zusätzlich verringern. Daher kann die tatsächliche Korndichte höher sein als der Wert von 2,69 g/cm<sup>3</sup>, der in dieser Studie ohne besondere Vorkehrungen gegen die Adsorption von Wasser im Exsikkator gemessen wurde. Geht man davon aus, dass sie z. B. dem in der Studie /WAN 22/ für einen (Ca,Na)-Bentonit Kunigel V1 gemessenen Wert von  $2,80 \pm 0,03$  g/cm<sup>3</sup> entspricht, welcher mit dem für Smektit angegebenen Wert von 2,76 g/cm<sup>3</sup> /SRO 99/ vergleichbar ist, ergibt sich keine statistisch signifikante Abweichung des Sättigungsgrades von 1,00 (Tab. 4.1).

**Tab. 4.1** Mittlerer Sättigungsgrad  $S_w$  [-] für Bentonit B25 in Abhängigkeit von der Korndichte  $G_s$  und Porenwasserdichte  $\rho_w$  [g/cm<sup>3</sup>]

Temperatur $\vartheta$ [°C]	35	60	100	125	150
$S_w^{(1), (3)}$	1.08 ± 0.02	1.06 ± 0.02	1.06 ± 0.04	1.04 ± 0.02	1.07 ± 0.06
Ansatz 1: $S_w^{(2), (3)}$	1.00 ± 0.02	1.00 ± 0.02	1.00 ± 0.03	0.98 ± 0.02	1.01 ± 0.06
Ansatz 2: $S_w^{(1)}$ ( $\rho_w^{(4)}$ )	1.06 ± 0.02 (1.017)	1.06 ± 0.02 (1.000)	1.09 ± 0.04 (0.969)	1.09 ± 0.02 (0.947)	1.16 ± 0.07 (0.923)
Ansatz 3: $S_w^{(1)}$ ( $\rho_w^{(5)}$ )	1.00 ± 0.02 (1.079)	1.00 ± 0.02 (1.062)	1.03 ± 0.04 (1.034)	1.02 ± 0.02 (1.014)	1.08 ± 0.06 (0.992)
Ansatz 4: $S_w^{(1)}$ ( $\rho_w$ )	1.00 ± 0.02 (1.079)	1.00 ± 0.02 (1.060)	1.00 ± 0.04 (1.056)	1.00 ± 0.02 (1.035)	1.00 ± 0.06 (1.072)

(1)  $G_s = 2.69$  g/cm<sup>3</sup>, (2)  $G_s = 2.80$  g/cm<sup>3</sup>, (3)  $\rho_w = 1.0$  g/cm<sup>3</sup>, (4)  $\rho_w$  nach /PHI 81/, (5)  $\rho_w$  nach Ansatz in /JAC 12/ bei 35 °C und nach /ALG 12/ bei höheren Temperaturen

Im zweiten Ansatz wurden die Sättigungen auf der Basis der gemessenen Korndichte von 2,68 g/cm<sup>3</sup> und der Annahme einer temperaturabhängigen Porenlösungsdichte berechnet, die aus Referenzwerten für eine 0,4 mol/kg NaCl-Lösung mit einem Salzgehalt von 23,9 g/l /PHI 81/ abgeschätzt wurde, welcher vergleichbar ist mit der Gesamtminalisation von 21 g/l Opalinustonporenlösung /PEA 03/. Dieser Ansatz führt zu einer statistisch signifikanten scheinbaren Übersättigung im Bereich von 1,06–1,16 (Tab. 4.1), was darauf hindeutet, dass die Annahme einer mit der Temperatur abnehmenden Dichte der Porenlösung als im Widerspruch zu den Beobachtungen stehend verworfen werden sollte.

Der dritte Ansatz folgt dem Vorschlag aus der Studie /JAC 12/, die unter der Annahme, dass die maximale Sättigung den Wert von 1,00 nicht überschreitet, mittlere Wasserdichten von 1,09 und 1,15 g/cm<sup>3</sup> für Na-Bentonit MX-80 und Ca-Bentonit FEBEX bei einer Trockendichte von 1,6 g/cm<sup>3</sup> und einer Temperatur von 20 °C ableitete. Diese erhöhten mittleren Wasserdichten wurden durch den Beitrag des fest an die Basalflächen der Smekтите gebundenen Wassers mit einer Dichte von 1,15 g/cm<sup>3</sup> und einem Anteil von 60 % für Na-Bentonit sowie einer Dichte von 1,20 g/cm<sup>3</sup> und einem Anteil von 75 % für Ca-Bentonit bei der Saugspannung von Null erklärt, während der Rest durch das schwach gebundene Porenwasser mit einer Dichte von 1,00 g/cm<sup>3</sup> beigetragen wird. Diese Reihenfolge stimmt nicht mit den in /WAR 07/ direkt beobachteten jeweiligen Anteilen von 25 % und 50 % bei Bentonitdichten von 0,94–1,14 g/cm<sup>3</sup> überein und würde, wenn sie korrekt ist, bedeuten, dass der Anteil des fest gebundenen Wassers in Ca-Bentonit FEBEX mit der Trockendichte überproportional zunimmt.

Dementsprechend wurde angenommen, dass die hier für Ca-Bentonit B25 bei 35 °C beobachtete Übersättigung von 1,08 aus einer erhöhten mittleren Wasserdichte von 1,079 g/cm<sup>3</sup> resultiert, die eine gewichtete Summe von 30 % des fest gebundenen Wassers mit einer Dichte von 1,2 g/cm<sup>3</sup> und 70 % des schwach gebundenen Wassers mit einer Dichte von 1,017 g/cm<sup>3</sup> darstellt. Die Dichte von 1,017 g/cm<sup>3</sup> entspricht dabei der Dichte der Opalinustonporenlösung wie zuvor für den zweiten Ansatz diskutiert. Dieser Anteil des fest gebundenen Wassers ist vergleichbar mit dem oben genannten Wert von 25 %, der in /WAR 07/ ermittelt wurde. Die Dichte des fest gebundenen Wassers bei höheren Temperaturen wurde aus tabellierten Daten für eine 3 mol/kg CaCl<sub>2</sub>-Lösung abgeschätzt, die durch eine Dichte von 1,225 g/cm<sup>3</sup> bei 25 °C gekennzeichnet ist /ALG 12/. Unter der Annahme, dass sich der Anteil des fest gebundenen Wassers nicht mit der Temperatur ändert, ergibt sich bei diesem Ansatz im Temperaturbereich von 35–125 °C für mittlere Wasserdichten von 1,01–1,08 g/cm<sup>3</sup> keine statistisch signifikante Übersättigung, aber eine Übersättigung bei 150 °C für die mittlere Wasserdichte von 0,99 g/cm<sup>3</sup> (Tab. 4.1).

Im vierten Ansatz wurden die Wasserdichten variiert, um bei jeder Temperatur einen Sättigungsgrad von genau 1,00 zu erreichen, mit dem Ergebnis, dass für B25 bei 35 °C bze. 150 °C eine mittlere Wasserdichte von 1,072–1,079g/cm<sup>3</sup> charakteristisch ist (Tab. 4.1). Für die Abschätzung der Beiträge von fest und schwach gebundenem Wasser wird ein Ansatz gewählt, der sich von dem in /JAC 12/ unterscheidet, indem berücksichtigt wird, dass in der Studie eines Ca-Bentonits von /XU 00/ der Wassergehalt von 25 Massen-%, der auch der maximale Wassergehalt in den hier untersuchten Probekörpern ist, einem Verhältnis von 10 Zwischenschicht-Wassermolekülen pro einem Ca<sup>2+</sup>-Zwischenschichtkation entspricht. Bis zu diesem Grenzwert des Wasser-Ion-Verhältnisses sind die Wassermoleküle mit dem Kation koordiniert und in ihrer Fähigkeit eingeschränkt, Wasserstoffbrückenbindungen mit benachbarten Wassermolekülen zu bilden /XU 00/. Somit stellt das Wasser im Zwischenschichtraum eines Ca-Bentonits effektiv das Wasser der ersten und teilweise der zweiten Hydratationsschale der Ca<sup>2+</sup>-Kationen dar, die durch die Wirkung der darunter liegenden Basalfläche der Mineralschichten verzerrt sind /MEL 09/.

Das Wasser-Ion-Verhältnis von 10 entspricht einer Ca<sup>2+</sup>-Konzentration von 5,56 mol/kg Wasser. Nach /ALG 12/ hat eine 6 mol/kg CaCl<sub>2</sub>-Lösung, die hier stellvertretend für die 5,56 mol/kg Ca<sup>2+</sup>-Lösung betrachtet wird, eine Dichte von 1,38 g/cm<sup>3</sup> bei 35 °C und 1,31 g/cm<sup>3</sup> bei 150 °C. Geht man weiter davon aus, dass das schwach gebundene

Wasser im untersuchten Bentonit bei 35 °C hauptsächlich durch die perkolierte Opalinustonporenlösung mit einer Dichte von 1,017 g/cm<sup>3</sup> repräsentiert wird (siehe Ansatz 2 in Tab. 4.1), so ergibt der Anteil an fest gebundenem Wasser im Bereich von 17 % die gesuchte mittlere Wasserdichte von 1,079 g/cm<sup>3</sup> bei 35 °C. Der Wert dieses Anteils ist empfindlich gegenüber dem Wert der Korndichte. Beispielsweise würde eine in /KAU 13a/ für Bentonit B25 angegebene Korndichte von 2,59 g/cm<sup>3</sup> eine mittlere Wasserdichte von 1,14 g/cm<sup>3</sup> ergeben, die in /JAC 12/ für FEBEX Ca-Bentonit angegeben wurde, und einen Anteil an fest gebundenem Wasser im Bereich von 35 % ergeben.

Um die mittlere Wasserdichte von 1,072 g/cm<sup>3</sup> bei 150 °C auf der Basis der Dichte des fest gebundenen Wassers von 1,31 g/cm<sup>3</sup> zu erreichen, muss offensichtlich entweder ein höherer Anteil an fest gebundenem Wasser als bei 35 °C oder eine höhere Dichte für schwach gebundenes Wasser angenommen werden. Da es keine Gründe für eine Erhöhung des Anteils an fest gebundenem Wasser bei konstantem Gesamtwassergehalt der untersuchten Probekörper gibt, ist die Wahl der zweiten Option naheliegend. Für einen Anteil an fest gebundenem Wasser von 17 % ergibt sich dann bei 150 °C eine Dichte für schwach gebundenes Wasser von 1,025 g/cm<sup>3</sup>. Diese Dichte ist deutlich höher als die Dichte von 0,923 g/cm<sup>3</sup>, die für die 0,4 mol/kg NaCl-Lösung in Ansatz 2 (Tab. 4.1) ermittelt wurde und entspricht einer 2,91 mol/kg NaCl-Lösung /ALG 12/. Der Grund für die erhöhte Dichte des schwach gebundenen Wassers bei 150 °C ist höchstwahrscheinlich eine erhöhte Mineralauflösung in Bentoniten, wie sie z. B. in /PUS 90/ argumentiert wird.

Um die mittleren Dichten von 1,060, 1,056 und 1,035 g/cm<sup>3</sup> bei 60, 100 und 125 °C (siehe Ansatz 3 in Tab. 4.1) basierend auf den Dichten von fest gebundenem Wasser von 1,366, 1,340 und 1,324 g/cm<sup>3</sup> für eine 6 mol/kg CaCl<sub>2</sub>-Lösung (Al Ghafri et al. 2012) zu erreichen, sollten analog dazu die Dichten des schwach gebundenen Wassers von ca. 0,998, 0,999 und 0,976 g/cm<sup>3</sup> angenommen werden, was nach Angaben von Phillips et al. (1981) und Al Ghafri et al. (2012) einer ca. 0,34, 1,05 bzw. 0,94 mol/kg NaCl-Lösung entspricht. Diese Ergebnisse sind in der zusammengefasst und deuten darauf hin, dass der Anstieg der Ionenkonzentration aufgrund des wahrscheinlichen Beitrags der Mineralauflösung bei Temperaturen oberhalb von 60 °C signifikant wird.

**Tab. 4.2** Schätzungen der Dichte von fest und schwach gebundenem Wasser [g/cm<sup>3</sup>] und der Molalität der NaCl-Lösung [mol/kg], die für schwach gebundenes Wasser repräsentativ ist, für Bentonit B25

Temperature $\vartheta$ [°C]	35	60	100	125	150
fest gebundenes Wasser <sup>(1)</sup>	1.382	1.366	1.340	1.324	1.307
schwach gebundenes Wasser (NaCl solution molality)	1,017 (0,40)	0,998 (0,34)	0,999 (1,05)	0,976 (0,94)	1,025 (2,91)

(1) ein Anteil von 17 % und eine CaCl<sub>2</sub>-Molalität von 6 mol/kg wurden angenommen

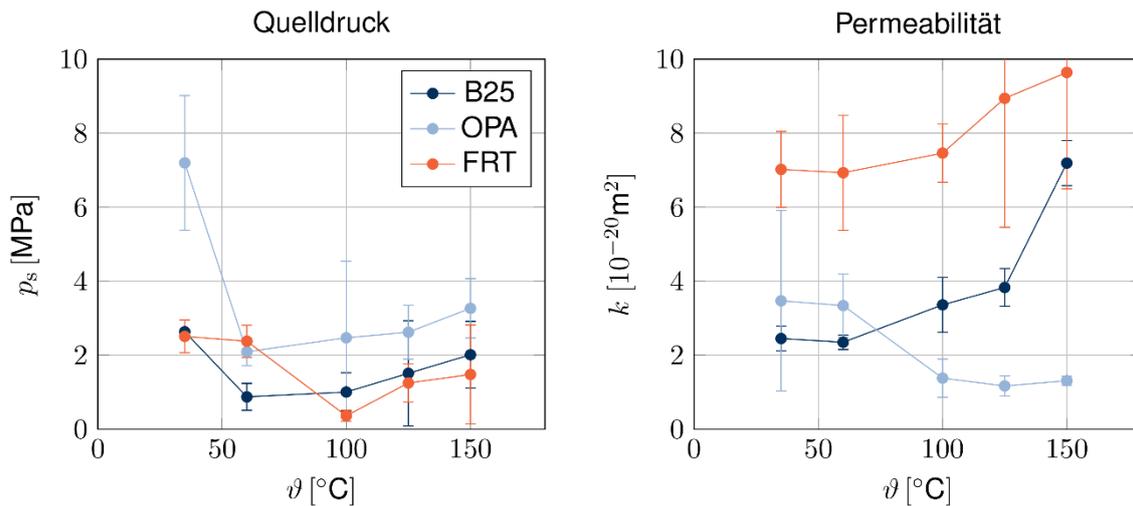
Die mittlere Sättigung für Opalinuston zeigt einen deutlichen Abwärtstrend mit steigender Temperatur oberhalb von 60 °C (Tab. 3.4). Diese Temperaturabhängigkeit spiegelt vermutlich den Anteil des Wassers wider, der sich vor der Wägung beim Abkühlen der Oberfläche der Ödometerzelle auf unter 80 °C nicht verflüchtigt hat, wie in Abschnitt 3.4 erläutert. Eine solche Verflüchtigung ist anzunehmen, wenn man bedenkt, dass bei Opalinuston eine mit der Temperatur ansteigende Freisetzung von Porenwasser oberhalb von 40 °C für drainierte Bedingungen bei atmosphärischem Druck beobachtet wurde /JOB 07/. Dies entspricht dem beobachteten Trend, dass der Trocknungsverlust bei Probekörpern des Opalinustons mit der Temperatur zunimmt. In ähnlicher Weise beginnt die Freisetzung von schwach gebundenem Porenwasser in Ca-Montmorillonit unter drainierten Bedingungen und atmosphärischem Druck ebenfalls bei 40 °C /BRA 99/. Ein beträchtlicher Anteil des Wassers, das Tone über den luftgetrockneten Sättigungsgrad hinaus sättigt, stellt schwach gebundenes Wasser dar /LAN 17/. Es ist daher plausibel anzunehmen, dass der Wasseranteil, der sich im Opalinuston verflüchtigt hat, um die scheinbare Sättigung von  $0,90 \pm 0,05$  bei 150 °C (Tab. 3.4) zu erreichen, das schwach gebundene Wasser darstellt. Für Bentonit B25 wurden jedoch keine Hinweise auf eine ähnliche Wasserverflüchtigung beobachtet, außer der Abnahme der Mineralisierung des Porenwassers von 1,05 mol/kg NaCl bei 100 °C auf 0,94 mol/kg NaCl bei 125 °C, die im vierten Ansatz geschätzt wurde, weil die Mineralisierung gemäß dem vorgeschlagenen beteiligten Mechanismus der Mineralauflösung mit der Temperatur zunehmen sollte. Für diese Beobachtung können zwei mögliche Erklärungen vorgeschlagen werden. Die erste ist, dass die tatsächliche scheinbare Übersättigung bei Bentonit B25 noch höher war als beobachtet. Die zweite ist, dass der Grund für die scheinbar höhere Volatilität des Porenwassers im Opalinuston im Vergleich zum Bentonit B25 eine geringere Gesamtmineralisierung des Opalinustonporenlösung ist, was aufgrund vermutlich einer besseren Kompatibilität des Opalinustons mit der künstlichen Opalinustonporenlösung zu erwarten ist. So ist z. B. der Dampfdruck einer oben für Bentonit B25 vorgeschlagenen 2,91 mol/kg NaCl-Lösung bei 150 °C um 9 % niedriger als der einer

0,5 mol/kg NaCl-Lösung /PHI 81/, die eine etwas höhere Mineralisierung als die Opalinustonporenlösung aufweist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ansätze 1 und 4 eine Erklärung für die bei Bentonit B25 beobachtete Übersättigung liefern können. Ein Beweis für die Korrektheit von Ansatz 4 und, falls korrekt, eine Verfeinerung der vorhergesagten Dichten von fest und schwach gebundenem Wasser kann durch die Messung der Konzentrationen von Hauptionen in der Lösung, die bei der Perkolatation von Tonproben extrahiert wird, erbracht werden. Die gravimetrische Methode zur Bestimmung des Wassergehalts wies Unzulänglichkeiten auf, die mit dem Anhaften der Probe an porösen Scheiben und der Verdunstung von Wasser aus der Probe bei höheren Temperaturen zusammenhängen, und muss daher geändert werden.

## 4.2 Quelldruck

Für die in der vorliegenden Studie untersuchten Tone mit sehr unterschiedlichen Trockendichten (1,6–2,33 g/cm<sup>3</sup>), mineralogischen Zusammensetzungen (3–44 % Ca-Smektit bzw. Illit-Smektit-Wechselagerung, 20–57 % Illite, 14–40 % Kaolinit, s. Tab. 2.3) und Porenmikrostruktur (Abb. 3.1) wurde eine einheitliche Tendenz der Temperaturabhängigkeit des Quelldrucks mit einer statistisch signifikanten Abnahme im Temperaturbereich 35–60 °C (bzw. 100 °C für Friedlandton) und einer anschließenden Zunahme bei höheren Temperaturen beobachtet (Abb. 4.1). Diese Beobachtung weist stark auf einen einheitlichen dieser Tendenz zugrundeliegenden Mechanismus hin. Trotz der inzwischen seit ca. 70 Jahren andauernden aktiven Versuche, eine theoretische Grundlage zur Erklärung des Quellens in Tonen aufzustellen, blieb die Diffuse-Double-Layer-Theorie (DDL-Theorie) bisher, wie z. B. in den Studien /MAR 02/, /TRI 14/ beispielhaft abgebildet, die einzige Theorie, die für die Erklärung der experimentellen Beobachtungen sowohl für die Tonsuspensionen als auch für die kompakten Töne zur Verfügung steht. Obwohl ihre Verwendung für die Tonsuspensionen von einigen Wissenschaftlern sehr kritisch betrachtet wird /MCB 97/ und eine alternative Theorie anhand der empirischen Beobachtungen aktuell in Entwicklung ist /WHI 23/, wird die DDL-Theorie trotz der vorhandenen Defizite häufig herangezogen, um Quellverhalten der kompaktierten Bentonite zu beschreiben, z. B. /MAR 02/, /TRI 14/, /ZAN 19/.



**Abb. 4.1** Gemessene Quelldruckwerte (li.) und Permeabilitätswerte (r.) für Bentonit B25 ( $\rho_{\text{Trocken}} = 1,6 \text{ g/cm}^3$ ), Friedlandton ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,0 \text{ g/cm}^3$ ) und Opalinuston ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,33 \text{ g/cm}^3$ )

Eine häufig zitierte Verwendung der DDL-Theorie zur Beschreibung des Quellverhaltens von kompaktierten Bentoniten bei unterschiedlichen Dichten, Salinitäten und Temperaturen wurde bei der Aufstellung eines generalisierten Modells in der Studie /PUS 90/ aufgezeigt. Eigentlich steigt laut dieser Theorie die Dicke der diffusen Doppelschicht aus den gelösten Ionen an den Oberflächen der Tonmineralpartikel mit der Temperatur an /TRI 14/, so dass der Quelldruck aufgrund der sich dadurch vergrößernden elektrostatischen Abstoßkraft mit ansteigen sollte. Allerdings wurde in der Studie /PUS 90/ für einen Ca-Bentonit – wie der hier untersuchte Bentonit B25 – angenommen, dass der positive Beitrag der diffusen Doppelschichten zum Quelldruck aufgrund der großen Anzahl der in einem Ca-Smektitpartikel gestapelten Ca-Smektit-schichten (und somit eines dadurch verringerten Gesamtinhaltes der Doppelschichten an Smektitpartikeloberflächen) durch den negativen Beitrag infolge des Verlustes der zweiten Wasserlage innerhalb der meisten Ca-Smektit-schichten überdeckt wird. Der Beitrag der diffusen Doppelschichten wurde dennoch als ausreichend groß befunden, um die Abnahme des Quelldrucks aufgrund der sich mit der steigenden Salinität verringernden Dicke der Doppelschichten zu bedingen. Als Ergebnis sagt das generalisierte Modell der Studie /PUS 90/ für einen Ca-Bentonit einen im Temperaturbereich 20–130  $^{\circ}\text{C}$  abnehmenden Quelldruck voraus.

Zwar deckt sich diese Voraussage zumindest teilweise – für die Temperaturen bis 60–100  $^{\circ}\text{C}$  mit unseren Ergebnissen für Bentonit B25. In der Studie /WU 97/ wurde jedoch gezeigt, dass der 15 Å-Zweischicht-Hydratationszustand von Ca-Montmorilloniten bis zu 450–600  $^{\circ}\text{C}$  bei Fluiddrücken oberhalb der  $\text{H}_2\text{O}$ -Flüssigkeits-Dampf-Grenze, wie es in

unserer Studie implementiert ist, stabil ist, so dass in dem hier untersuchten Temperaturbereich kein signifikanter Verlust der zweiten Wasserschicht in Bentonit B25 zu erwarten ist. Daher erscheint die Verwendung der DDL-Theorie zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit des Quelldrucks des Bentonits B25 als nicht zielführend, trotz ihrer erfolgreichen Anwendung z. B. zur Beschreibung der Porenzahl des Calcigel-Bentonits bei der Temperatur von 25 °C und axialen Drücken > 0,2 MPa in der Studie /TRI 14/.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse für Bentonit B25 mit den Ergebnissen der THM-gekoppelten Modellierung (Abb. 3.36) verdeutlicht zudem, dass die Berücksichtigung des thermischen Einflusses allein auf die physikalischen Eigenschaften der flüssigen Phase und, über die im verwendeten Modell implementierte hydraulisch-mechanische Kopplung, auf den Spannungszustand der festen Phase, ähnlich wie das vorangehend diskutierte generalisierte Modell /PUS 90/ im Temperaturbereich 20–130 °C, einen monoton abnehmenden Quelldruck im Temperaturbereich 35–150 °C voraussagt. Eine bevorstehende Anpassung des BExM sowie die Integration einer eigenen Retentionskurve für die Mikrostruktur könnte, wie oben diskutiert, die Übereinstimmung mit der beobachteten Tendenz verbessern. Dennoch sollte dem bereits bestehenden Modell angesichts der sich nahezu lückenlos überlappenden beobachteten und modellierten Bereiche der Quelldruckendwerte eine hohe Qualität bescheinigt werden.

Als eine zielführende Grundlage zur Erklärung des in unseren Versuchen beobachteten Quellverhaltens sowohl des Bentonits B25 als auch der beiden anderen Tone betrachten wir hingegen den in der Studie /LIU 22/ präsentierten phänomenologischen Ansatz. Diese Studie erkennt zunächst anhand der Kategorisierung aller gesichteten Studien, dass der Einfluss der Temperatur auf das Quellverhalten eines Bentonits vor allem von der Reihenfolge seiner Aufsättigung und Erhitzung abhängt. Bei der Erhitzung vor der Aufsättigung, die selbst bei der niedrigsten untersuchten Temperatur stattfindet (Reihenfolge 1, Studien mit untersuchtem Temperaturbereich 25–200 °C) sowie bei der Erhitzung auf die Zieltemperatur vor der Aufsättigung und der isothermen Wärmezufuhr während der Aufsättigung bis zum Erreichen des finalen Quelldrucks (Reihenfolge 2, Studien mit untersuchtem Temperaturbereich 20–95 °C; entspricht unserem Versuchsdurchführungskonzept) nimmt der Quelldruck mit der steigenden Temperatur in allen gesichteten Studien ab. Bei der Aufsättigung vor der Erhitzung (Reihenfolge 3, Studien mit untersuchtem Temperaturbereich 20–95 °C) nimmt hingegen der Quelldruck mit der steigenden Temperatur zu. Dieser Erkenntnis entnehmen wir, dass unsere Beobachtungen mit dem Bentonit B25 im Temperaturbereich bis 95 °C durchaus in der Übereinstimmung

mit der einschlägigen Literatur sind. Dennoch wurde in einer aktuellen Studie /RUA 22/ mit untersuchtem Temperaturbereich 25–80 °C entsprechend der Reihenfolge 2 (und nach einem thermischen Equilibrieren des bidestillierten Wassers und des Probekörpers wie in unserem Versuchsdurchführungskonzept) für drei Bentonite, die aus einem Pulver mit 95 % der Körner < 70 µm kompaktiert wurden, eine Quelldruckzunahme und für zwei Bentonite, die aus einem Pulver mit 50 % der Körner > 70 µm kompaktiert wurden, eine Quelldruckabnahme mit der steigenden Temperatur beobachtet. Diese letzte Studie zeigt auf, dass die Kategorisierung der Studie /LIU 22/ womöglich einer Verfeinerung bedarf.

Laut dem phänomenologischen Ansatz der Studie /LIU 22/ setzt sich die temperaturabhängige Veränderung des Quelldrucks bei Versuchsdurchführungskonzepten entsprechend der Reihenfolge 1 und 2 aus den konkurrierenden Beiträgen (i) des Hydratationsdrucks durch Hydratation der austauschbaren Kationen, die die negative Ladung der Tonmineralschichten ausgleichen und (ii) des osmotischen Drucks aufgrund der wechselwirkenden diffusen Doppelschichten aus gelösten Ionen an den Oberflächen der Tonmineralpartikel zusammen. Dabei wird der Beitrag des osmotischen Drucks selbst in zwei konkurrierende Komponenten (a) des Drucks durch die elektrostatische Anziehungskraft zwischen benachbarten Tonmineralpartikeln, der durch die sich mit der ansteigenden Temperatur verringernde dielektrische Konstante des Wassers zunimmt, und (b) des Drucks durch die elektrostatische Abstoßungskraft zwischen benachbarten Tonmineralpartikeln, der durch die Dissoziierung der Ionen mit der ansteigenden Temperatur ebenfalls zunimmt, unterteilt.

Es wird in /LIU 22/ dann argumentiert, dass durch die sich mit der ansteigenden Temperatur verringernden Dichte und Viskosität der wässrigen Lösung ein teilweiser Übergang des geordnet adsorbierten Wassers zu einem ungeordneten freien Wasser und somit die Abnahme des Hydratationsdrucks stattfindet. Wir schließen uns dieser Argumentation an, möchten sie aber durch die Anmerkung ergänzen, dass dieser Übergang auch eine Reorganisation der Mikrostruktur durch die Einordnung der Tonmineralpartikel innerhalb der Tonaggregate begünstigen kann. Eines der möglichen Resultate dieser Reorganisation ist das abnehmende Volumen der Makroporen bzw. der Mesoporen, wie im Kapitel 4.3 in Bezug auf die Permeabilitätsergebnisse diskutiert wird.

Wir postulieren, dass dieser Mechanismus in den drei von uns untersuchten Tonen zur Quelldruckabnahme bei Temperaturen  $\leq 60$  °C für Bentonit B25 und Opalinuston bzw.  $\leq 100$  °C für Friedlandton aufgrund des in diesem Temperaturbereich überwiegenden

Beitrags des abnehmenden Hydratationsdrucks führt. Diese Hypothese wird für den Bentonit B25 dadurch unterstützt, dass die Ionenkonzentrationen im Porenwasser des Calcigel-Bentonits und seine osmotische Saugspannung sehr niedrig sind /ARI 09/, was im Umkehrschluss auch eine Aussage über den niedrigen, für diesen Bentonit zu erwartenden osmotischen Druck ermöglicht. Die Unterstützung für diese Hypothese im Fall vom Opalinuston kommt dadurch, dass der osmotische Druck für diesen Ton bei ca. 1 MPa liegt /BAR 24/, während der bei 35 °C hier gemessene und die bei 20–25 °C gemessenen Literaturwerte /MUN 09/, /ZHA 10/ (Abb. 3.12) deutlich darüber liegen und folglich durch den Hydratationsdruck bestimmt sind. Die für Friedlandton bei Temperaturen  $\leq 60$  °C beobachtete Konstanz des Quelldrucks (Abb. 4.1) kann demzufolge einem ausgeglichenen Verhältnis zwischen dem Hydratationsdruck und dem osmotischen Druck in diesem Temperaturbereich zugeschrieben werden, welches erst bei Temperaturen  $> 60$  °C zugunsten des abnehmenden Hydratationsdrucks fällt.

In /PUS 90/ wird ohne Literaturangabe ausgeführt, dass bei Temperaturen ab ca. 60 °C die ansetzende Auflösung bzw. Transformation von Mineralbestandteilen der Tone bei der Interpretation der Temperaturabhängigkeit des Quelldrucks und der Permeabilität berücksichtigt werden sollen. Die hier beobachtete Zersetzung der Karbonatminerale im Opalinuston setzt statistisch signifikant ab 100 °C an (Tab. 3.2). Die mineralogischen Untersuchungen weisen weitere Mineralumbildungen und Mineralneubildungen in den hier untersuchten Tonen bei erhöhten Temperaturen nach /NGU 23/ auf. Die Diskussion über die beobachtete Übersättigung bei Bentonit B25 im vorangegangenen Abschnitt untermauert die Relevanz der zunehmenden Ionenkonzentration im Porenwasser bei Temperaturen  $> 60$  °C. Die oben diskutierten Ergebnisse der geochemischen Modellierung im Temperaturbereich 35–80 °C sagen ebenfalls eine mit der Temperatur steigende Ionenstärke im relevanten Feststoff-Lösungsverhältnisbereich von 4–9 voraus (Abb. 3.16). Daher gehen wir davon aus, dass die Konzentration der gelösten Ionen im Porenwasser der Tone mit der steigenden Temperatur zunimmt. Eine Überschlagsrechnung basierend auf der Löslichkeit von 0,5 mol/kg H<sub>2</sub>O von CO<sub>2</sub> bei 150 °C und einem Fluiddruck von 7 MPa /DUA 03/, die als ein konservativer Wert für die Löslichkeit von Calciumkarbonat hier verwendet wird, ergibt, dass eine Auflösung von 0,3 Gewichts% des Kalzits im Opalinuston die Ca-Konzentration im Porenwasser auf 20 g/l erhöhen kann. Dieser Wert ist um einen Faktor von ca. 20 höher als die Ca-Konzentration in der OPA-Lösung (Tab. 2.7). Dabei wurde hier eine Zersetzung von bis zu 3–3,5 Gewichts% der Karbonate im Opalinuston beobachtet (Tab. 3.2). Da die daraus resultierende Konzentration an freigesetztem CO<sub>2</sub> bzw. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (und die dabei mitresultierende

Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ ) um einen Faktor von mindestens 10 höher ist als die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$ , müsste sinnvollerweise eine schrittweise Auflösung der Karbonate, die durch Neubildungsreaktionen von nicht-karbonatischen Mineralen begleitet wird, in Versuchen mit Opalinuston angenommen werden. Dennoch zeigt diese Abschätzung, dass die Ionenkonzentration im Porenwasser eines Tons infolge Temperatur-bedingter Mineralauflösungen sehr stark ansteigen kann.

Der osmotische Druck ist direkt proportional der Ionenkonzentration /BOW 17/, so dass die Freisetzung der Ionen durch eine auch vergleichsweise geringe Auflösung der Mineralbestandteile eines Tons zu einem signifikanten Anstieg des osmotischen Drucks führen kann. Wir postulieren daher, dass dieser Mechanismus zur ansteigenden Quelldrucktendenz bei Temperaturen  $> 60\text{ °C}$  für Bentonit B25 und Opalinuston bzw.  $> 100\text{ °C}$  für Friedlandton führt. Der letztere Unterschied in der Temperatur, bei der der Quelldruckanstieg ansetzt, wird demnach durch die Löslichkeiten der Mineralbestandteile der Tone definiert. Wir schlagen in Erweiterung des Ansatzes der Studie /LIU 22/ vor, bei der Quantifizierung des Beitrages des osmotischen Drucks auch die dritte Komponente, die den Einfluss der temperaturabhängigen Ionenkonzentration im Porenwasser abbildet, zu berücksichtigen. Wie unsere Ergebnisse zeigen, sollte die Berücksichtigung dieses Einflusses ab Temperaturen oberhalb von  $60\text{ °C}$  erfolgen.

#### **4.3 Permeabilität**

Die beobachteten Temperaturabhängigkeiten der Permeabilitäten der untersuchten Tone sind in Abb. 4.1 zusammengefasst und zeigen im Unterschied zu Temperaturabhängigkeiten des Quelldrucks eine uneinheitliche Tendenz. Bei Bentonit B25 und Friedlandton wird eine Konstanz bei Temperaturen  $\leq 60\text{--}100\text{ °C}$  und ein Anstieg bei höheren Temperaturen beobachtet, während bei Opalinuston auf eine Konstanz bei Temperaturen  $\leq 60\text{ °C}$  eine Abnahme zwischen  $60\text{ °C}$  und  $100\text{ °C}$  und eine Konstanz ab  $100\text{ °C}$  folgt.

Für eine schichtsilikatreiche aus einer Störungslette wurden in der Studie /FUU 03/ zwei unterschiedliche Trends der Wasserpermeabilität sowie stetig abnehmende Argonpermeabilität bei steigenden Temperaturen im Bereich  $< 80\text{ °C}$  beobachtet: (i) eine zunehmende Wasserpermeabilität bei effektiven Spannungen  $> 75\text{ MPa}$  und (ii) eine konstante Wasserpermeabilität bei  $\leq 75\text{ MPa}$ . Der Trend (i) wurde auf eine zunehmende Destabilisierung und Desorption der adsorbierten Wasserlagen zurückgeführt, die die

Porenhäse bedecken und die Wasserpermeabilität verringern. Der Trend (ii) wurde auf eine Porenerweiterung jenseits der adsorbierten Wasserschichten zurückgeführt, die deren permeabilitätsverringendem Einfluss entgegenwirkt. Bei Temperaturen  $> 80\text{ °C}$  und unabhängig von der effektiven Spannung dominierte in der Tongesteinsprobe, die in der Studie /FAU 03/ untersucht wurde, aufgrund des Expansion-Kontraktion-Überganges /COC 16/ die Tonkompaktion, die zu einer Porositätsabnahme und damit zu einer Verringerung der Permeabilität für Argon und Wasser

Unsere Ergebnisse für Bentonit B25 stimmen mit dem Trend (ii) einer konstanten Wasserpermeabilität bei Temperaturen  $< 80\text{ °C}$  /FAU 03/ überein und widersprechen der Beobachtung einer stark zunehmenden Permeabilität in diesem Temperaturbereich in der Studie /LAN 18/. Der Bentonit B25 zeigt abweichend von den Beobachtungen in /FAU 03/, die bei hohen effektiven Spannungen gemacht wurden, einen moderaten Anstieg der Permeabilität um den Faktor 1,5 bei Temperaturen um  $100\text{ °C}$  gefolgt von einem Anstieg um den Faktor 2 bei Temperaturen um  $150\text{ °C}$  (Tab. 3.6, Abb. 3.7 bzw. Abb. 4.1). Der Poreneingangsdurchmesser der Hauptpopulation der Mesoporen nahm in untersuchten Probekörpern von  $0,02\text{ }\mu\text{m}$  bei  $35\text{--}60\text{ °C}$  auf  $0,04\text{ }\mu\text{m}$  bei  $100\text{--}125\text{ °C}$  und auf  $0,06\text{ }\mu\text{m}$  bei  $150\text{ °C}$  (Abb. 3.1) zu, so dass einem konstanten Poreneingangsdurchmesser in unseren Versuchen eine konstante Permeabilität – jeweils in Temperaturbereichen  $35\text{--}60\text{ °C}$  und  $100\text{--}125\text{ °C}$  – und einem steigenden Poreneingangsdurchmesser eine Permeabilitätszunahme – jeweils bei  $100\text{ °C}$  und  $150\text{ °C}$  – entspricht. Eine etwas stärkere Zunahme der Permeabilität bei  $150\text{ °C}$  als bei  $100\text{ °C}$  trotz einer vergleichbaren Zunahme des Poreneingangsdurchmessers könnte auf die Wirkung des in /FAU 03/ beschriebenen Mechanismus der Destabilisierung adsorbierter Wasserlagen, die die Porenhäse bedecken, hinweisen. Obwohl der Zweischicht-Hydratationszustand der Ca-Montmorillonit-Zwischenschichträume im untersuchten Temperaturbereich stabil ist, wie im vorangegangenen Abschnitt unter Bezugnahme auf die Arbeit /WU 97/ erörtert, werden mehr Wasserschichten an den Außenflächen der glimmerartigen Smektit-schichten adsorbiert. Nach /ANT 01/ und /LI 07/ weisen vier bis fünf Wasserschichten innerhalb von ca.  $1,6\text{ nm}$  von einer gespaltenen Glimmeroberfläche eine höhere Viskosität auf als die des freien Wassers. Im Vergleich zum der Zweischicht-Hydratzustand nimmt die Stabilität des Dreischicht-Hydratzustandes im Zwischenschichtraum um ca.  $200\text{ °C}$  auf  $260\text{--}350\text{ °C}$  ab /WU 97/. Es ist zu erwarten, dass dieser Stabilitätsbereich für ein Dreischicht-Hydrat, das sich an der Außenfläche einer Smektit-schicht an der Ton-Poren-Grenzfläche befindet, auf viel niedrigere Temperaturen abnimmt. Daher kann ein Beitrag des von Faulkner et al. (2003) vorgeschlagenen Mechanismus der

Destabilisierung adsorbierter Wasserschichten zur Erhöhung der Permeabilität bei 150 °C nicht ausgeschlossen werden.

Die bei zunehmenden Temperaturen im Bereich < 100 °C für Friedlandton beobachtete konstante Permeabilität würde nach /FAU 03/ auf eine über die adsorbierten Wasserlagen hinaus reichende Porenaufweitung hinweisen. Jedoch wird in der Abb. 3.1 keine entsprechende Zunahme des Poreneingangsdurchmessers belegt. Daher wird für Friedlandton auch von keinem Effekt der von den Porenwänden desorbierenden Wasserlagen auf Permeabilität ausgegangen, zumal ein Verlust der ersten Wasserlage in einem anderen Tongestein, Opalinuston, erst bei ca. 105 °C beobachtet wurde /JOB 07/. Vielmehr führen wir die konstante Permeabilität bei < 100 °C auf eine unveränderte Porenmikrostruktur zurück. Ab 100 °C belegen die Abb. 3.1 und die Tab. 3.1 einen moderat dennoch stetig ansteigenden Anteil an Makroporen (von der Makroporenzahl von 0,04 bei 60 °C auf 0,09 bei 150 °C). Dieser Anstieg kann als ein Ansatzpunkt für die Erklärung der ähnlichen Anstiegstendenz der Permeabilität (Abb. 3.10 bzw. Abb. 4.1) gedeutet werden. Führt man die Beobachtung einer starken scheinbaren Untersättigung für den Friedlandton auf einen mit zunehmender Temperatur bei Atmosphärendruck abnehmenden Anteil an stark gebundenem Wasser zurück (siehe Abschnitt 4.1), so kann auch bei diesem Ton ein Einfluss der Destabilisierung adsorbierter Wasserschichten nach dem in der Studie /FAU 03/ vorgeschlagenen Mechanismus nicht ausgeschlossen werden. Dies liegt daran, dass die Stabilität der adsorbierten Wasserschichten an seinen Hauptbestandteilen Illit und Kaolinit deutlich geringer sein kann als am oben diskutierten Montmorillonit und dass dieser Effekt in /FAU 03/ für die hauptsächlich aus Illit/Muskovit und Chlorit bestehende Probe bei Fluiddrücken oberhalb der H<sub>2</sub>O-Flüssigkeits-Dampf-Grenze beobachtet wurde. Darüber hinaus wurde bei einem anderen Tongestein, dem Opalinuston, ein Verlust der ersten stark gebundenen Wasserschicht bei 85–105 °C beobachtet, wenngleich dieser bei Atmosphärendruck stattfand /JOB 07/.

Die konstante Permeabilität für Opalinuston bei Temperaturen ≤ 60 °C kann auf die Konstanz des Poreneingangsdurchmessers von 0,015 µm der Mesoporen zurückgeführt werden, die in seiner Porenmikrostruktur vorherrschen (Tab. 3.1, Abb. 3.1). In der Studie /MON 14/ wurde bei einer Probe aus der tonigen Fazies des Opalinustons mit einer ähnlichen mineralogischen Zusammensetzung wie unsere Proben eine Verringerung der Permeabilität von  $3,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  auf  $2,0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  bei einer irreversiblen Kontraktion beobachtet, die durch Erhitzung auf etwa 70 °C initiiert wurde und bis auf 83 °C erfolgte. Diese Permeabilitätsabnahme entspricht sehr gut der in unserem Experiment

beobachteten Abnahme und der Permeabilitätswert der kontrahierten Probe in der Studie /MON 14/ liegt nahe am Durchschnitt der in der vorliegenden Studie bei 60 und 100 °C gemessenen Permeabilitäten (Abb. 3.13). Diese Übereinstimmung könnte die Vermutung nahelegen, dass in unserer Studie auch bei über 70 °C erhitzten Proben eine Kontraktion auftrat. Allerdings wurde unsere Studie mit einer Oedometerzelle mit konstantem Volumen durchgeführt, während in der Studie /MON 14/ eine triaxiale Zelle mit einem Manteldruck verwendet wurde. Daher würde eine Kontraktion unserer Proben eher zu einem deutlichen Anstieg der Permeabilität entlang der starren Zellwände führen. Außerdem würde ein hier gemessener Quelldruck in axialer Richtung der Probe senkrecht zu ihren Bettungsebenen deutlich unter den Wert bei 60 °C sinken, was nicht der Fall ist (Abb. 3.13). Daher verwerfen wir den thermisch induzierten Kontraktionsmechanismus als mögliche Erklärung für unsere Beobachtungen mit Opalinuston.

Der wesentliche Unterschied des Opalinustons zum Bentonit B25 und dem Friedlandton besteht anhand den von uns erhaltenen Daten darin, dass der Opalinuston mit der steigenden Temperatur zunehmend Karbonatminerale aufgrund ihrer Zersetzung zum CO<sub>2</sub> in einer in Kontakt mit Lösung ablaufenden Reaktion verliert (s. Kapitel 3.2). Es ist daher naheliegend anzunehmen, dass die Zersetzung von Karbonatpartikeln, die vermutlich als erstes die kleinsten davon betrifft, zur Abnahme der Permeabilität führt. Die Quecksilberporosimetrie-Ergebnisse für die berücksichtigte Probe bei 60 °C (Tab. 3.1) zeigen eine Erhöhung des Mikroporenvolumens an. Dementsprechend kann angenommen werden, dass diese kleinsten Karbonatpartikel dem Porenraum innerhalb der Tonmineralaggregate zuzuordnen sind. Beim steigenden Karbonatgehalt wird in der Tat die steigende Karbonatzementierung der Tonaggregate beobachtet /VOL 04/, /KLI 09/. Die Karbonatzementierung im Opalinuston ist in der sandigen Fazies stark ausgeprägt, während sie in der hier untersuchten tonigen Fazies nicht durchgehend vertreten ist, jedoch auf dem mm-Maßstab beobachtet wird /KNE 21/. Diese Beobachtung untermauert die Annahme, dass in den von uns untersuchten Opalinuston-Proben die Karbonatzersetzung primär den Karbonatzement innerhalb der Tonmineralaggregate betrifft.

Wir postulieren, dass sich die nicht-mehr-zementierten Tonmineralpartikel innerhalb dieser Aggregate senkrecht zum an den Stirnseiten der Probe angelegten Fluiddruck einordnen können. Die Mesoporen innerhalb und ggf. an den Grenzen der Aggregate werden dabei durch die sich reorganisierenden Tonmineralpartikel teilweise oder größtenteils aufgefüllt, was in der beobachteten Permeabilitätsabnahme resultieren kann. Diese Reorganisation wird vermutlich durch die aufgrund der erhöhten

Ionenkonzentrationen verringerte Diffusions-Doppelschichten einzelner Tonmineralpartikel /MAR 02/ und somit verringerte elektrostatische Abstoßung zwischen diesen begünstigt.

Die Karbonatzersetzung findet auch bei Temperaturen  $\geq 100$  °C statt (s. Kapitel 3.2), die Permeabilität des Opalinustons nimmt aber nicht weiter ab, sondern bleibt konstant (Abb. 3.13). Der Grund oder zumindest einer der Gründe dafür kann die in /JOB 07/ für diesen Tongestein im Temperaturbereich 100–150 °C beobachtete Desorption von mindestens vier, vermutlich an den Porenwänden adsorbierten Wasserlagen, die nach /FAU 03/ die Permeabilität erhöhen kann. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die ausbleibende Permeabilitätsabnahme kann darin bestehen, dass der Karbonatzement innerhalb der Tonmineralaggregate im Opalinuston bei Temperaturen  $\leq 100$  °C weitestgehend zersetzt wird, während bei höheren Temperaturen lediglich größere Karbonatpartikel zersetzt werden, die sich außerhalb der Tonmineralaggregate befinden und nicht zur oben postulierten Reorganisation der Tonmineralpartikel beitragen. Der bei Temperaturen  $\geq 100$  °C (leicht) ansteigende Quelldruck wird hingegen nicht zur Erklärung der konstant bleibenden Permeabilität herangezogen, weil dieser – bei einem von der Größe her ähnlichen Anstieg – beim Bentonit B25 und Friedlandton zusammen mit der ansteigenden Permeabilität beobachtet wurde (Abb. 3.6, Abb. 3.7, Abb. 3.9, Abb. 3.10) und somit nicht die Permeabilitätszunahme kompensieren konnte.

Die postulierte Reorganisation der Tonmineralpartikel dürfte in einer lokalen Entspannung im Korngerüst durch die Herabsetzung der Steifigkeit der Tonmineralaggregate und zur Verminderung der axialen Spannung im Probekörper resultieren. Wir führen die starke Quelldruckabnahme zwischen 35 °C und 60 °C im Opalinuston (Abb. 3.12) neben dem im Kapitel 4.1 diskutierten Übergang des geordnet adsorbierten Wassers zu einem ungeordneten freien Wasser auf diesen Effekt. Das impliziert im Umkehrschluss, dass sich der in axialer Richtung entspannungswirksame Anteil der karbonatzementierten Tonmineralaggregate bereits bei 60 °C weitestgehend reorganisiert.



## 5 Abschließende Bemerkungen

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die vorgestellte Methode reproduzierbare Messungen von Quelldrücken und Wasserdurchlässigkeiten bei Temperaturen und Fluidrücken ermöglicht, die für Prozesse in geologischen Formationen relevant sind. Die tatsächlichen Gründe für die beobachtete Streuung des anfänglichen Quelldruckwertes bedürfen einer gesonderten Untersuchung. Das Auftreten von Leckagen im aktuellen Versuchsaufbau wurde auf die Verwendung von Hydraulikleitungen aus Edelstahl zurückgeführt und kann durch den Austausch dieser durch Hastelloy-Leitungen voraussichtlich vermieden werden.

Zwei hier vorgeschlagene Ansätze können Erklärung für die bei Bentonit B25 beobachtete Übersättigung liefern. Ein Beweis für die Korrektheit von Ansatz 4 und, falls korrekt, eine Verfeinerung der vorhergesagten Dichten von fest und schwach gebundenem Wasser kann durch die Messung der Konzentrationen von Hauptionen in der Lösung, die bei der Perkolatation von Tonproben extrahiert wird, erbracht werden. Die gravimetrische Methode zur Bestimmung des Wassergehalts wies Unzulänglichkeiten auf, die mit dem Anhaften der aus dem plastischen Ton angefertigten Probekörper an Sinterplatten und der Verdunstung von Wasser aus den Probekörpern nach ihrer Entfernung aus den Ödometerzellen in Versuchen bei höheren Temperaturen zusammenhängen, und muss daher an die hier verwendeten experimentellen Bedingungen angepasst werden.

Die Diskussion im vorangegangenen Abschnitt zeigt, dass für die hier präsentierten Temperaturabhängigkeiten des Quelldrucks und der Permeabilität der untersuchten Tone eine Erklärung basierend auf einem aktuellen phänomenologischen Ansatz vorgeschlagen werden kann. Diese Erklärung steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der hier auf einen der Tone angewendeten THM-gekoppelten und geochemischen Modellierungen. Insbesondere bezieht sich diese Erklärung in Erweiterung der bisherigen Erkenntnisse sehr stark auf eine Kopplung der am Quelldruck- und Permeabilitätsverhalten der Tone beteiligten nicht nur thermischen, hydraulischen und mechanischen, sondern auch chemischen Prozesse hin. Gleichwohl ist die Plausibilität der Erklärung nicht mit der Gültigkeit der dafür angeführten Mechanismen gleichzusetzen. Um einen Nachweis der Mechanismen, die an dem beobachteten temperaturabhängigen Quellverhalten beteiligt sind, zu erbringen, bedarf es einiger eingehender Folgeuntersuchungen, die vor Allem (i) den Mikrostrukturzustand nach Abschluss der Aufsättigung und nach der Perkolatation und (ii) Ionenkonzentrationen der Lösung während der Aufsättigung und nach der Perkolatation erfassen.

Die mit steigender Temperatur zunehmende Destabilisierung und Desorption von adsorbierten Wasserlagen stellt einen Mechanismus dar, dessen mögliche Auswirkung auf die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität oben intensiv diskutiert wurde. Die Relevanz dieses Mechanismus für den hier untersuchten Temperaturbereich wurde nicht bestätigt, seine Wirkung bei 150 °C wurde jedoch nicht ausgeschlossen. Eine Untersuchung bei Temperaturen > 150 °C kann eine erweiterte Überprüfung dieser Hypothese liefern. Diese Wasserfreisetzung sollte zudem, wie im Kapitel 4.1 diskutiert, zu einer weiteren, signifikanten Abnahme des Hydratationsdrucks und Reorganisation der Mikrostruktur führen. Eine entsprechende Beobachtung kann daher die Relevanz der hier betrachteten Mechanismen klarer herausstellen.

Eine aus unserer Sicht wichtige Beobachtung betrifft den Einfluss des sich mit der Temperatur infolge des Lösungskontaktes verringernden Karbonatgehaltes des Opalinustons auf seine mechanischen, hydraulischen und thermischen Eigenschaften. Dieser Prozess hat, wie im vorangegangenen Kapitel diskutiert, die Temperaturabhängigkeit des Quellverhaltens und der Permeabilität in der untersuchten Probe der tonigen Fazies des Opalinustons mitgeprägt. Ein erweitertes Verständnis seiner Auswirkungen auf (nicht nur) diese Eigenschaften und die Wärmeleitfähigkeit kann nur durch eine systematische Studie gewonnen werden. Eine weitere, bemerkenswerte Beobachtung stellt in diesem Zusammenhang die fehlende radiale Abdichtung der Probekörper aus dem Opalinuston „weiß“ (s. Kapitel 2.1) dar, welche diesem Material einen unzureichenden Quelldruck parallel zur Schichtung bei einem mit dem Opalinuston „grau“ vergleichbaren Quelldruck senkrecht zur Schichtung (Tab. 3.9) bescheinigt. Der Unterschied im Karbonatgehalt dieser beiden Opalinuston-Varietäten beträgt ca. 10 Gewichts% (s. Kapitel 3.2). Eine zu klärende Fragestellung wäre dann, ob sich die Quelleigenschaften des Opalinustons „weiß“ parallel zur Schichtung aufgrund einer temperaturbedingten Karbonatzersetzung und anschließenden Reorganisation der Mikrostruktur verbessern. Eine offene Frage verbleibt dabei ob, und wenn ja, welche nicht-karbonatische Mineralphasen aus der daraus resultierenden Stofffreisetzung im Opalinuston „grau“ und Opalinuston „weiß“ neugebildet werden.

Eine weitere, für die untersuchten Kenngrößen der Tone potentiell relevante Beobachtung, die erst nach dem Abschluss der experimentellen Arbeiten gemacht und daher nicht ausreichend dokumentiert wurde, betrifft die mikrobielle Aktivität in den reagierten Probekörpern. Einige der über mehrere Wochen in den Exsikkatoren bei der relativen Feuchtigkeit von 100 % aufbewahrten Probekörper zeigten bei der Entnahme zwecks

Versands zu mineralogischen Analysen auf der Oberfläche ausgeprägte Neubildungen des organischen Materials. Solche Neubildungen wurden im unter Laborbedingungen (relative Raumlufffeuchte von etwa 30 %) aufbewahrten Ausgangsmaterial nicht beobachtet. Da mikrobielle Aktivität sowohl den Quelldruck als auch die Permeabilität der Tone signifikant beeinflussen kann /MEL 14/, wäre zu klären, ob, und wenn ja, inwieweit der Einfluss der erhöhten Temperatur neben den anderen verwendeten Versuchsbedingungen zur Beschleunigung der mikrobiellen Aktivität führen kann.



## Literatur

- /ALG 12/ Al Ghafri, S., Maitland, G. C., Trusler, J. M. (2012). Densities of aqueous MgCl<sub>2</sub>(aq), CaCl<sub>2</sub>(aq), KI(aq), NaCl(aq), KCl(aq), AlCl<sub>3</sub>(aq), and (0.964 NaCl+ 0.136 KCl)(aq) at temperatures between (283 and 472) K, pressures up to 68.5 MPa, and molalities up to 6 mol·kg<sup>-1</sup>. *Journal of Chemical Engineering Data*, 57, 1288–1304. <https://doi.org/10.1021/je2013704>
- /ALO 87/ Alonso, E.E., Gens, A. & Whight, D.W. (1987). General Report, in: *Groundwater effects in geotechnical engineering. Ninth European conference on soil mechanics and foundation engineering*, Dublin. 31.08. – 03.09. A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, 1087–1146.
- /ANT 01/ Antognozzi, M., Humphris, A. D. L., & Miles, M. J. (2001). Observation of molecular layering in a confined water film and study of the layers viscoelastic properties. *Applied Physics Letters*, 78(3), 300–302.
- /ARI 09/ Arifin, Y. F., & Schanz, T. (2009). Osmotic suction of highly plastic clays. *Acta Geotechnica*, 4, 177–191.
- /BAI 14/ Baille, W. (2014). *Hydro-mechanical behavior of clays – Significance of mineralogy* (Dissertation). Heft 53, Schriftenreihe des Lehrstuhls für Grundbau, Boden- und Felsmechanik, Hg. Schanz, T., Ruhr-Universität Bochum.
- /BAR 24/ Barakat, Y., Mokni, N., Cui, Y. J., Delage, P., & Bernier, F. (2024). Investigation of the self-sealing of Opalinus Clay from the lower sandy facies of Mont Terri site by mock-up tests with highly saline and alkaline solutions. *Canadian Geotechnical Journal*, 61, 189–207, DOI 10.1139/cgj-2022-0615.
- /BGB 17/ BGBl (2017). § 27 Abs. 4 des Standortauswahlgesetzes vom 5. Mai 2017 (BGBl. I S. 1074), das zuletzt durch Artikel 247 der Verordnung vom 19. Juni 2020 (BGBl. I S. 1328) geändert worden ist.

- /BGE 20/ BGE (2020). Anwendung Mindestanforderungen gemäß § 23 StandAG. Untersetzende Unterlage zum Zwischenbericht Teilgebiete. Peine: Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH.
- /BOU 12/ Boulin, P., Bretonnier, P., Gland, N., & Lombard, J.M. (2012). Contribution of the steady state method to water permeability measurement in very low permeability porous media. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles*, Vol. 67, DOI 10.2516/ogst/2011169.
- /BOW 17/ Bowler, M. G. (2017). The physics of osmotic pressure. *European Journal of Physics*, 38(5), 055102.
- /BRA 19/ Bracke, G., Hartwig-Thurat, E., Larue, J., Meleshyn, A., & Weyand, T. (2019). Untersuchungen zu den "maximalen physikalisch möglichen Temperaturen" gemäß § 27 StandAG im Hinblick auf die Grenztemperatur an der Außenfläche von Abfallbehältern. BfE-RESFOR-003/19, urn:nbn:de:0221-2019111520402, GRS-A-3948, GRS, Köln.
- /BRA 99/ Bray, H. J., & Redfern, S. A. T. (1999). Kinetics of dehydration of Ca-montmorillonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26, 591–600. <https://doi.org/10.1007/s002690050223>
- /BRE 02/ Breidung, K. P. (2002). Verwahrung von Kali- und Steinsalzbergwerken einschließlich langzeitsicherer Schachtabdichtungen. *Kali und Salz* 2, 28–39.
- /CHA 90/ Chapuis, R. P. (1990). Sand–bentonite liners: predicting permeability from laboratory tests. *Canadian Geotechnical Journal*, 27(1), 47–57.
- /CHE 19/ Chen, Y.-G., Dong, X.-X., Zhang, X.-D., Ye, W.-M. & Cui, Y.-J. (2019). Cyclic thermal and saline effects on the swelling pressure of densely compacted Gaomiaozi bentonite. *Engineering geology*, 255 (2019), 37–47, [doi.org/10.1016/j.enggeo.2019.04.016](https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2019.04.016).

- /CHO 00/ Cho, W. J., Lee, J. O., & Kang, C. H. (2000). Influence of temperature elevation on the sealing performance of a potential buffer material for a high-level radioactive waste repository. *Annals of Nuclear Energy*, 27(14), 1271–1284.
- /COC 16/ Coccia, C. J. R., & McCartney, J. S. (2016). Thermal volume change of poorly draining soils I, Critical assessment of volume change mechanisms. *Computers and Geotechnics*, 80, 26-40, DOI 10.1016/j.compgeo.2016.06.009.
- /COU 98/ Coudrain-Ribstein, A., Gouze, P., Marsily, G. de (1998). Temperature-carbon dioxide partial pressure trends in confined aquifers. *Chemical Geology*, Bd. 145, 1-2, S. 73–89, DOI 10.1016/S0009-2541(97)00161-7.
- /DEL 06/ Delage P., Marcial D., Cui, Y.-J. & Ruiz X. (2006). Ageing effects in a compacted bentonite: a microstructure approach. *Géotechnique*, 56 (5), 291-304.
- /DAN 17/ Daniels, K. A., Harrington, J. F., Zihms, S. G., & Wiseall, A. C. (2017). Bentonite permeability at elevated temperature. *Geosciences*, 7(1), 3.
- /DIN 17/ Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN) (2017). Bewertung der Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberdruckporosimetrie und Gasadsorption – Teil 1: Quecksilberdruckporosimetrie. DIN ISO 15901-1:2016, 27 S., Beuth-Verlag, Berlin.
- /DIN 19/ Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN) (2019). Bestimmung der Dichte fester Stoffe – Teil 2: Gaspyknometrie. DIN 66137-2:2019-03, 15 S., Beuth-Verlag, Berlin.
- /DIN 99/ Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN) (1999). Grundlagen der Meßtechnik – Teil 4: Auswertung von Messungen; Meßunsicherheit. DIN 1319-4:1999-02, 36 S., Beuth-Verlag, Berlin.

- /DUA 03/ Duan, Z. & Sun, R. (2003). An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology* 193, 257–271. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00263-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00263-2)
- /FAU 03/ Faulkner, D., Rutter, E. & Faulkner, D. R. (2003). The effect of temperature, the nature of the pore fluid, and subyield differential stress on the permeability of phyllosilicate-rich fault gouge. *Journal of Geophysical Research*, 108, B5, DOI 10.1029/2001JB001581.
- /FER 14/ Ferrari, A., Favero, V., Marschall, P. & Laloui, L. (2014). Experimental analysis of the water retention behaviour of shales. *Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 72, 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2014.08.011>.
- /GAB 16/ Gaboreau, S., Robinet, J.-C. & Prêt, D. (2016). Optimization of pore-network characterization of a compacted clay material by TEM and FIB/SEM imaging. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224, 116–128, [doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.035](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.035).
- /GEN 21/ Gens, A.: BEACON - Bentonite Mechanical Evolution, Description of the constitutive models developed in the project. Conceptual bases, mathematical descriptions and model capabilities. Assessment of predictive power, Deliverable (D3.3). 31 October 2021.
- /HUA 93/ Huang, W. L., Longo, J. M., & Pevear, D. R. (1993). An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. *Clays and Clay Minerals*, 41(2), 162-177, [doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410205](https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410205).
- /ISO 22/ International Organization for Standardization (ISO): *Plastics – Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity – Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method*. ISO 22007-2:2022, 20 S., Genf, 2022.

- /JAC 12/ Jacinto, A. C., Villar, M. V., & Ledesma, A. (2012). Influence of water density on the water-retention curve of expansive clays. *Géotechnique* 62, 657–667. <https://doi.org/10.1680/geot.7.00127>
- /JOB 07/ Jobmann, M., & Polster, M. (2007). The response of Opalinus clay due to heating: A combined analysis of in situ measurements, laboratory investigations and numerical calculations. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(8-14), 929–936.
- /JOB 17/ Jobmann, M., Bebiolka, A., Jahn, S., Lommerzheim, A., Maßmann, J., Meleshyn, A., Mrugalla, S., Reinhold, K., Rübel, A., Stark, L., & Ziefle, G. (2017). Sicherheits- und Nachweismethodik für ein Endlager im Tongestein in Deutschland – Synthesebericht, Projekt ANSICHT, Ber.-Nr.: TEC-13-2016-AB, DBE TECHNOLOGY GmbH, BGR, GRS; Peine, Hannover, Braunschweig.
- /JUA 86/ Juang C. H. & Holtz, R. D. (1986). A probabilistic permeability model and the pore size density function. *International journal for numerical and analytical methods in geomechanics*, 10, 543–553.
- /KAU 13a/ Kaufhold, S., Plötze, M., Klinkenberg, M., Dohrmann, R. (2013). Density and porosity of ben-tonites. *Journal of Porous Materials*, 20, 191–208. <https://doi.org/10.1007/s10934-012-9589-7>
- /KAU 13b/ Kaufhold, S., Dohrmann, R., Sandén, T., Sellin, P., Svensson, D. (2013). Mineralogical investigations of the first package of the alternative buffer material test – I. Alteration of bentonite. *Clay minerals*, 48, 199–213
- /KAU 17/ Kaufhold, S., Dohrmann, R., Götze, N., Svensson, D. (2017): Characterization of the second parcel of the alternative buffer material (ABM) Experiment – I mineralogical reactions. *Clay and Minerals*, Vol. 65, No. 1, 27–41
- /KLI 09/ Klinkenberg, M., Kaufhold, S., Dohrmann, R., & Siegesmund, S.: Influence of carbonate microfabrics on the failure strength of claystones. *Engineering Geology*, 107(1-2), 42–54, 2009.

- /KNE 21/ Kneucker, T., & Furche, M.: Capturing the structural and compositional variability of Opalinus Clay: constraints from multidisciplinary investigations of Mont Terri drill cores (Switzerland). *Environmental Earth Sciences*, 80(11), 421, 2021.
- /KLO 94/ Klosa, D. (1994). Eine rechnergestützte Methode zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes in Sedimenten und Böden. *Z. Angew. Geol.*, 40, 18–21.
- /KUG 17/ Kuligiewicz, A., & Derkowski, A. (2017). Tightly bound water in smectites. *American Mineralogist*, 102(5), 1073-1090. <http://dx.doi.org/10.2138/am-2017-5918>
- /KUM 11/ Kumpulainen, S., & Kiviranta, L. (2011). Mineralogical, chemical and physical study of potential buffer and backfill materials from ABM. Test Package 1. Working Report WR-2011-41, Posiva Oy, Olkiluoto.
- /KUM 16/ Kumpulainen, S., Kiviranta, L., & Korkeakoski, P. (2016). Long-term effects of an iron heater and Äspö groundwater on smectite clays: Chemical and hydromechanical results from the in situ alternative buffer material (ABM) test package 2. *Clay Minerals*, 51(2), 129–144, DOI: 10.1180/clay-min.2016.051.2.02.
- /LAN 17/ Lang LZ, Xiang W, Huang W, Schanz T (2017) An experimental study on oven-drying methods for laboratory determination of water content of a calcium-rich bentonite. *Appl Clay Sci* 150:153–162. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.022>
- /LAN 18/ Lang, L. Z., Baille, W., Tripathy, S., & Schanz, T. (2018). Experimental study on the influence of preliminary desiccation on the swelling pressure and hydraulic conductivity of compacted bentonite. *Clay Minerals*, 53(4), 733–744.
- /LAN 19/ Lang, L. Z., Tripathy, S., Baille, W., Schanz, T., & Sridharan, A. (2019). Linkage between swelling pressure, total suction of saturated bentonites and suction of saturating aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 171, 82–91.

- /LAU 19/ Laurich, B., Fourrière, A., & Gräsle, W. (2019). LT-A Experiment: How fracture wetting leads to closure. Mont Terri Project, Technical Note 2020-29, October 2019.
- /LAY 19/ Launay, G., Sizaret, S., Guillou-Frottier, L., Fauguerolles, C., Champallier, R., Gloaguen, E. (2019). Dynamic Permeability Related to Greisenization Reactions in Sn-W Ore Deposits: Quantitative Petrophysical and Experimental Evidence. *Geofluids* 2019, Article ID 5976545, doi.org/10.1155/2019/5976545.
- /LI 07/ Li, T. D., Gao, J., Szoszkiewicz, R., Landman, U., & Riedo, E. (2007). Structured and viscous water in subnanometer gaps. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 75(11), 115415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.115415>
- /LIU 22/ Liu, Z. R., Ye, W. M., Cui, Y. J., Zhu, H. H., & Wang, Q. (2022). Water infiltration and swelling pressure development in GMZ bentonite pellet mixtures with consideration of temperature effects. *Engineering Geology*, 305, 106718.
- /MAR 02/ Marcial, D., Delage, P., & Cui, Y. J. (2002). On the high stress compression of bentonites. *Canadian Geotechnical Journal*, 39(4), 812–820.
- /MAS 16/ Massat, L., Cuisinier, O., Bihannic, I., Claret, F., Pelletier, M., Masrouri, F. & Gaboreau S. (2016). Swelling pressure development and inter-aggregate porosity evolution upon hydration of a compacted swelling clay. *Applied clay sciences*, 124-125, 197–210, doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.002.
- /MCB 97/ McBride, M. B. (1997). A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry. *Clays and Clay minerals*, 45, 598–608.
- /MEL 09/ Meleshyn, A. (2009). Potential of mean force for Ca<sup>2+</sup> at the cleaved mica– water inter-face. *Journal of Physical Chemistry C* 113, 17604-17607. <https://doi.org/10.1021/jp9076323>

- /MEL 14/ Meleshyn, A. (2014). Microbial processes relevant for the long-term performance of high-level radioactive waste repositories in clays. Geological Society, London, Special Publications, 400(1), 179–194, doi.org/10.1144/SP400.6.
- /MEL 21/ Meleshyn, A. Y., Zakusin, S. V., & Krupskaya, V. V. (2021). Swelling pressure and permeability of compacted bentonite from 10th khutor deposit (Russia). Minerals, 11(7), 742, doi.org/10.3390/min11070742.
- /MIT 05/ Mitchell, J. K. & Soga, K. (2005). Fundamentals of Soil Behavior, 3. Auflage, Wiley & Sons Ltd., Oxford.
- /MON 14/ Monfared, M., Sulem, J., Delage, P. & Mohajerani, M. (2014). Temperature and damage impact on the permeability of Opalinus Clay. Rock mechanics and rock engineering, 47, 101–110.
- /MÜL 71/ Müller, G. & Gastner, M. (1971). The 'Karbonat-Bombe', a simple device for the determination of carbonate content in sediment, soils, and other materials. Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte, 10, 466–469.
- /MUN 09/ Muñoz, J., Alonso, E. E. & Lloret, A. (2009). Thermo-hydraulic characterisation of soft rock by means of heating pulse tests. Géotechnique, 59(4), 293–306.
- /MUU 10/ Muurinen A (2010) Studies on the chemical conditions and microstructure in package 1 of alternative buffer materials project (ABM) in Äspö. Working Report WR 2010-11, Posiva Oy, Olkiluoto. [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/43/066/43066605.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/066/43066605.pdf)
- /NGU 23/ Nguyen-Thanh, L., Kasbohm, J., Hoang-Minh, T. & Ferreiro Mählmann, R. (2023): Mineralogische Analysen der Proben von Bentonit B25, Opalinuston und Friedlandton aus dem THMC-Sim-Projekt. Zwischenbericht vom 10.07.2023, Technische Petrologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt.

- /OUH 10/ Ouhadi, V. R., Yong, R. N., Goodarzi, A. R., & Safari-Zanjani, M. (2010). Effect of temperature on the re-structuring of the microstructure and geo-environmental behaviour of smectite. *Applied Clay Science*, 47(1-2), 2–9.
- /PEA 99/ Pearson, F. J. (1999). WS-A Experiment: Artificial waters for use in laboratory and field experiments with Opalinus clay, Status June 1998. – Mont Terri Project, Technical Note 99-31, Januar 1999.
- /PEA 03/ Pearson, F. J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J. Y., Fernandez, A. M., Gäbler, H. E., Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P. & Waber, H. N. (2003). Mont Terri Project–Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Reports of the Federal Office for Water and Geology (FOWG) Geology Series No. 5.
- /PHI 80/ Phillips, S. L., Ozbek, H., Igbene, A. & Litton, G. (1980). Viscosity of NaCl and Other Solutions up to 350°C and 50 MPa Pressures. Lawrence Berkeley Laboratory University of California Berkeley, LBL-11586, November 1980.
- /PHI 81/ Phillips, S. L., Igbene, A., Fair, J. A., Ozbek, H. & Tavana, M. (1981). A technical databook for geothermal energy utilization. Lawrence Berkeley Laboratory University of California Berkeley, LBL-12810, June 1981
- /PUS 80/ Pusch, R. (1980). Swelling pressure of highly compacted bentonite. Technical Report TR-80-13, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- /PUS 90/ Pusch, R., Karnland, O. & Hökmark, H. (1990). GMM-a general micro-structural model for qualitative and quantitative studies of smectite clays. Technical Report TR-90-43, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- /PUS 98/ Pusch, R. (1998). Backfilling with mixtures of bentonite/ballast materials or natural smectitic clay? Technical Report TR-98-16, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- /PUS 00/ Pusch, R. (2000). On the effect of hot water vapor on MX-80 clay. Technical Report TR-00-16, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.

- /PUS 03/ Pusch, R., Bluemling, P. & Johnson, L.H. (2003). Performance of strongly compressed MX-80 pellets under repository-like conditions. *Applied Clay Science*, 23(1–4), 239–244, doi: 10.1016/S0169-1317(03)00108-X.
- /RIC 07/ Richards, S., & Bouazza, A. (2007). Determination of particle density using water and gas pycnometry. *Géotechnique*, 57(4), 403-406. <https://doi.org/10.1680/geot.2007.57.4.403>
- /ROM 05/ Romero, E., Villar, M.V. & Lloret, A. (2005). Thermo-hydro-mechanical behavior of two heavily overconsolidated clays. *Engineering Geology*, 81 (2005), 255–268, doi: 10.1016/j.enggeo.2005.06.011.
- /RUA 22/ Ruan, K., Wang, H., Komine, H. & Ito, D. (2022). Experimental study for temperature effect on swelling pressures during saturation of bentonites. *Soils and Foundations*, 62(6), 101245.
- /RUI 20/ Ruiz Restrepo, D. F.: Hydro-Mechanical Analysis of Expansive Clays Constitutive and Numerical Modelling. Doctoral Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, Section of Geotechnical Engineering and Geosciences, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC): Barcelona, March 2020.
- /SCH 13/ Schanz, T., Khan, M. I. & Al-Badran, Y. (2013). An alternative approach for the use of DDL theory to estimate the swelling pressure of bentonites. *Applied Clay Science*, 83, 383–390.
- /SIT 03/ Sitz, P., Gruner, M. & Rumphorst, K. (2003). Bentonitdichtelemente für langzeitsichere Schachtverschlüsse im Salinar. *Kali und Salz* 3, 6–13.
- /SRO 99/ Środoń, J. (1999). Use of clay minerals in reconstructing geological processes: recent advances and some perspectives. *Clay Minerals*, 34(1), 27–37, doi.org/10.1180/000985599546046.
- /STA 22/ Stavropoulou, E. & Laloui, L. (2022). Evaluating CO2 breakthrough in a shaly caprock material: a multi-scale experimental approach. *Scientific Reports*, 12(1), 10706.

- /TAM 04/ Tamari, S. (2004). Optimum design of the constant-volume gas pycnometer for determining the volume of solid particles. *Measurement Science and Technology*, 15(3), 549. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/15/3/007>
- /THY 11/ Thyberg, B. & Jahren, J. (2011). Quartz cementation in mudstones: sheet-like quartz cement from clay mineral reactions during burial. *Petroleum Geoscience*, 17(1), 53–63, [doi.org/10.1144/1354-079310-02](https://doi.org/10.1144/1354-079310-02).
- /THO 15/ Thommes M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87 (9–10), [doi.org/10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117).
- /TRI 14/ Tripathy, S., Bag, R. & Thomas, H. R. (2014). Effect of Stern-layer on the compressibility behaviour of bentonites. *Acta Geotechnica*, 9, 1097–1109.
- /UPC 23/ Polytechnische Universität von Katalonien (UPC). Olivella, S., Vaunat, J., Rodriguez-Dono, A. (2023). *CODE\_BRIGHT 2023 User's Guide*.
- /VAS 21/ Vasconcelos, R.: A double-porosity formulation for the THM behaviour of bentonite-based materials. Doctoral Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC): Barcelona, April 2021.
- /VIL 10/ Villar, M. V., Gómez-Espina, R., & Lloret, A. (2010). Experimental investigation into temperature effect on hydro-mechanical behaviours of bentonite. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2(1), 71–78.
- /VÖG 98/ Vöggtli, B. & Bossart, P., (1998). DT Experiment: Swelling experiment on Opalinus Clay drillcores. Mont Terri Project, Technical Note 1997-06 (revised), 13 pp (entnommen der Tab. 68 in Jahn S, Mrugalla S, Stark L. Endlagerstandortmodell SÜD Teil II: Zusammenstellung von Gesteinseigenschaften für den Langzeitsicherheitsnachweis. Projekt ANSICHT: Methodik und Anwendungsbezug eines Sicherheits- und Nachweiskonzeptes für ein HAW-Endlager im Tonstein. Hannover: BGR; 2016).

- /VOL 04/ Volckaert, G., Bernier, F., Sillen, X., Van Geet, M., Mayor, J. C., Göbel, I., Blümling, P., Frieg, B. & Su, F.: Similarities and differences in the behaviour of plastic and indurated clays. In 6th European Commission Conference on the Management and Disposal of Radioactive Waste (Euradwaste'04), Community Policy and Research & Training Activities (281–291), 2004.
- /WAN 22/ Wang, H., Komine, H., & Gotoh, T. (2022). A swelling pressure cell for X-ray diffraction test. *Géotechnique*, 72(8), 675–686. <https://doi.org/10.1680/jgeot.20.00005>
- /WAN 23/ Wang, H. (2023). Pore water density in a saturated bentonite. *Géotechnique*, 1–9. <https://doi.org/10.1680/jgeot.22.00247>.
- /WAR 07/ Warr, L., Berger, J. (2007). Hydration of bentonite in natural waters: application of “confined volume” wet-cell X-ray diffractometry. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32, 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.02.048>
- /WEN 21/ Wenning, Q. C., Madonna, C., Zappone, A., Grab, M., Rinaldi, A. P., Plötze, M., Nussbaum, C., Giardini, D. & Wiemer, S. (2021). Shale fault zone structure and stress dependent anisotropic permeability and seismic velocity properties (Opalinus Clay, Switzerland). *Journal of Structural Geology*, 144, 104273.
- /WHI 23/ Whittaker, M. L., Shoib, M., Lammers, L. N., Zhang, Y., Tournassat, C. & Gilbert, B. (2023). Smectite phase separation is driven by hydration-mediated interfacial charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 647, 406–420.
- /WU 97/ Wu, T. C., Bassett, W. A., Huang, W. L., Guggenheim, S., & van Groos, A. F. K. (1997). Montmorillonite under high H<sub>2</sub>O pressures: Stability of hydrate phases, rehydration hysteresis, and the effect of interlayer cations. *American Mineralogist*, 82(1-2), 69–78.

- /XIA 20/ Xiang, G., Lv, L., & Ge, L. (2020). Simple method for evaluating swelling of GMZ01 Na-bentonite affected by temperature at osmotic swelling. *Soils and Foundations*, 60(5), 1312–1321.
- /XU 00/ Xu, W., Johnston, C. T., Parker, P. & Agnew, S. F. (2000). Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (SWy-1 and SAz-1) montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 48, 120–131.
- /YE 14/ Ye, W. M., Zhang, F., Chen, B., Chen, Y. G., Wang, Q. & Cui, Y. J. (2014). Effects of salt solutions on the hydro-mechanical behavior of compacted GMZ01 Bentonite. *Environmental Earth Sciences*, 72, 2621–2630.
- /YE 20/ Ye, W. M., Wang, Y., Wang, Q., Chen, Y. G. & Chen, B. (2020). Stress-dependent temperature effect on the swelling behavior of compacted GMZ bentonite. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 79, 3897–3907.
- /YIL 08/ Yildizdag, K., Herklotz, M., Jobmann, M., Polster, M., Schonebeck, M. & Uhlig, L. (2008). Investigation on the THM behavior of a heated bentonite barrier by measurements and numerical calculations. MUSTER. Final report. Rep.-Nr.: TEC-25-2008-AB, DBE TECHNOLOGY GmbH, Peine.
- /YOO 22/ Yoon, S., Lee, G. J., Park, T. J., Lee, C. & Cho, D. K. (2022). Thermal conductivity evaluation for bentonite buffer materials under elevated temperature conditions. *Case Studies in Thermal Engineering*, 30, 101792.
- /YU 23/ Yu, H., Lu, C., Liu, W., Chen, W., Li, H. & Huang, J. (2023). Anisotropic thermal properties of an argillaceous rock under elevated temperatures and external load conditions. *Case Studies in Thermal Engineering*, 42, 102724.
- /ZAN 10/ Zhang, C. L., Wieczorek, K. & Xie, M. L. (2010). Swelling experiments on mudstones. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2(1), 44–51.

- /ZAN 19/ Zhang, F., Ye, W. M., Wang, Q., Chen, Y. G. & Chen, B. (2019). An insight into the swelling pressure of GMZ01 bentonite with consideration of salt solution effects. *Engineering Geology*, 251, 190–196.
- /ZHU 13/ Zhu, C.M., Ye, W.M., Chen, Y.G., Chen, B. & Cui, Y.J. (2013). Influence of salt solutions on the swelling pressure and hydraulic conductivity of compacted GMZ01 bentonite. *Engineering Geology*, 166, 74–80.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Probenpräparation des Bayrischen Bentonits B25.....	7
Abb. 2.2	Weg- (orange) und Kraftverlauf (blau) während der Kompaktion eines B25 Probekörpers .....	7
Abb. 2.3	Probenpräparation des Friedlandtons.....	8
Abb. 2.4	Probenpräparation des Opalinustons.....	9
Abb. 2.5	Der für die Probenpräparation verwendete Opalinuston-Bohrkern .....	10
Abb. 2.6	Karbonatbombenmessstand .....	12
Abb. 2.7	3D- und Schnittzeichnung der Oedometerzelle.....	14
Abb. 2.8	Komponenten der Oedometerzelle im Größenvergleich (links) und obere Komponente der Oedometerzelle mit Stempel und Druckkraftsensor (rechts).....	14
Abb. 2.9	Aufbau zur Messung der Referenzpermeabilität der Oedometerzellen inkl. Sintermetallfilter.....	15
Abb. 2.10	Zwei Temperaturprüfschränke für temperierte Quelldruck- und Permeabilitätsmessungen (links) mit jeweils einem eingebauten Quizix Doppelpumpensystem und einem Druckbehälter zur Aufnahme der Oedometerzelle (rechts) .....	17
Abb. 2.11	Versuchsschema der Quelldruck- und Permeabilitätsmessungen.....	19
Abb. 2.12	Änderung der Injektions- und Extraktionsvolumina [ $\mu\text{l}$ ] während der Permeabilitätsmessung (li.) und der entsprechenden Fließraten [ $\mu\text{l}/\text{h}$ ] in Abhängigkeit von der Fluidruckdifferenz [ $\text{MPa}$ ] für eine Probe des Bentonits B25 ( $\rho_{\text{Trocken}} = 1,6 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (r.) .....	20
Abb. 2.13	Kalibrierung von Druckkraftsensor 1 bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	23
Abb. 2.14	Kalibrierung von Druckkraftsensor 2 bei $35 \text{ }^\circ\text{C}$ und $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	24
Abb. 2.15	Hot Disk® Sensor mit Hochtemperatur-Sensorhalter und Probenhalter (links) zur Wärmeleitfähigkeitsmessung im Druckbehälter (rechts) .....	27
Abb. 2.16	Wärmeleitfähigkeitsmessung mit halbierten Probekörpern im Exsikkator.....	27
Abb. 2.17	Transportbehälter für den Probenversand an die TU Darmstadt in Komponenten zerlegt (links) und verschraubt (rechts) .....	29

Abb. 2.18	Schematische Abbildung des Aufbaus eines porösen Mediums in CODE_BRIGHT /VAS 21/.....	40
Abb. 2.19	Schematische Abbildung der beiden Strukturebenen des BExM /VAS 21/ .....	41
Abb. 2.20	Dreidimensionale Darstellung des makrostrukturellen Verhaltens im BExM /GEN 21/ .....	41
Abb. 2.21	Hydro-mechanisch gekoppelte Interaktionen zwischen der Makro- und Mikrostruktur /RUI 20/ .....	42
Abb. 2.22	Modell und Anfangsbedingungen in CODE_BRIGHT. Blaue Linien indizieren die Möglichkeit von Fluidfluss durch die Ränder (Injektion und Extraktion) .....	43
Abb. 2.23	Porositäts-Permeabilitätsbeziehung für die THM-Modellierung von B25.....	43
Abb. 3.1	Porengrößenverteilungskurven (links) und kumulative Porenvolumenverteilungskurven (rechts) für Bentonit B25 (obere Reihe), Friedlandton FRT (mittlere Reihe) und Opalinuston OPA (untere Reihe).....	47
Abb. 3.2	Porengrößenverteilungskurve (links) und kumulative Porenvolumenverteilungskurve (rechts) für Bentonit B25 100 °C Test 2 .....	48
Abb. 3.3	Ergebnisse der Karbonatgehaltsbestimmung für Opalinuston „grau“ .....	52
Abb. 3.4	Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen .....	54
Abb. 3.5	Quelldruckentwicklung während der Aufsättigung in Versuchen mit Bentonit B25 ( $\rho_{\text{Trocken}} = 1,6 \text{ g/cm}^3$ ) bei 35–150 °C .....	56
Abb. 3.6	Gemessene und veröffentlichte Quelldruckwerte für Bentonit B25 bzw. Calcigel ( $\rho_{\text{Trocken}}$ beträgt $1,6 \text{ g/cm}^3$ im THMC-Sim-Versuch und /SCH 13/ bzw. $1,56\text{--}1,59 \text{ g/cm}^3$ /LAN 18/, $1,58 \text{ g/cm}^3$ /LAN 19/).....	59
Abb. 3.7	Gemessene (li.) und veröffentlichte (r.) Permeabilitätswerte für Bentonit B25 bzw. Calcigel ( $\rho_{\text{Trocken}}$ beträgt $1,6 \text{ g/cm}^3$ im THMC-Sim-Versuch bzw. $1,57\text{--}1,58 \text{ g/cm}^3$ /LAN 18/).....	60
Abb. 3.8	Quelldruckentwicklung während der Aufsättigung in Versuchen mit Friedlandton ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,0 \text{ g/cm}^3$ ) bei 35 °C (o. li.), 60 °C (o. r.), 100 °C (m. li.), 125 °C (m. r.) und 150 °C (u.) .....	61

Abb. 3.9	Gemessene und veröffentlichte Quelldruckwerte für Friedlandton ( $\rho_{\text{Trocken}}$ beträgt 2.0 g/cm <sup>3</sup> im THMC-Sim-Versuch bzw. 1,75 g/cm <sup>3</sup> /PUS 98/, 1,82–1,84 g/cm <sup>3</sup> /KUM 11/, 1,78–1,87 g/cm <sup>3</sup> /KUM 16/)	62
Abb. 3.10	Gemessene und veröffentlichte Permeabilitätswerte für Friedlandton ( $\rho_{\text{Trocken}}$ beträgt 2.0 g/cm <sup>3</sup> im THMC-Sim-Versuch bzw. 1,75 g/cm <sup>3</sup> /PUS 98/, 1,82–1,84 g/cm <sup>3</sup> /KUM 11/, 1,78–1,87 g/cm <sup>3</sup> /KUM 16/)	64
Abb. 3.11	Quelldruckentwicklung während der Aufsättigung in Versuchen mit Opalinuston ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,33 \text{ g/cm}^3$ ) bei 35 °C (o. li.), 60 °C (o. r.), 100 °C (m. li.), 125 °C (m. r.) und 150 °C (u.)	65
Abb. 3.12	Gemessene und veröffentlichte Quelldruckwerte für Opalinuston ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,33 \text{ g/cm}^3$ )	66
Abb. 3.13	Gemessene und veröffentlichte Permeabilitätswerte für Opalinuston ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,33 \text{ g/cm}^3$ )	67
Abb. 3.14	Definition von Bentonit B25 in PHREEQC: Sättigung der Mineralphasen und pH-Entwicklung (SIs von Beidellite, Montmorillonite, Illite-Fe und Quartz zeigen einen identischen Verlauf)	69
Abb. 3.15	Entwicklung der SI relevanter Mineralphasen und des pH während der Reaktion von Bentonit B25 mit OPA-Lösung bei 35 °C, 60 °C und 80 °C. Die Diagramme 1-5 zeigen die Phasen im Ausgangsmaterial B25 sowie die Reaktionsprodukte nach der Reaktion mit der OPA- Lösung. Diagramm 6 zeigt den pH-Wert	71
Abb. 3.16	Konzentrationsentwicklung ausgewählter Elemente während der Reaktion von Bentonit B25 mit OPA-Lösung (Diagramme 1-4) und Entwicklung der Ionenstärke während der Titration (Diagramm 5). Betrachtet werden die Reaktionen jeweils bei 35 °C, 60 °C und 80 °C	73
Abb. 3.17	Definition von Opalinuston in PHREEQC: Sättigung der Mineralphasen und pH-Entwicklung	78
Abb. 3.18	Entwicklung der SI relevanter Mineralphasen und des pH während der Reaktion von Opalinuston mit OPA-Lösung bei 35 °C, 60 °C und 80 °C. Die Diagramme 1–5 zeigen die Phasen im Ausgangsmaterial B25 sowie die Reaktionsprodukte nach der Reaktion mit der OPA- Lösung. Diagramm 6 zeigt den pH-Wert	79
Abb. 3.19	Konzentrationsentwicklung ausgewählter Elemente während der Reaktion von Opalinuston mit OPA-Lösung. Betrachtet werden die Reaktionen jeweils bei 35 °C, 60 °C und 80 °C	80

Abb. 3.20	Entwicklung der SI relevanter Mineralphasen und des pH während der Reaktion von Opalinuston mit OPA-Lösung bei 35 °C, 60 °C und 80 °C. Die Diagramme 1–5 zeigen die Phasen im Ausgangsmaterial B25 sowie die Reaktionsprodukte nach der Reaktion mit der OPA-Lösung. In Diagramm 1 sind die SIs aller in der Legende aufgeführten Phasen 0. Diagramm 6 zeigt den pH-Wert.....	82
Abb. 3.21	Konzentrationsentwicklung ausgewählter Elemente während der Reaktion von Opalinuston mit OPA-Lösung. Betrachtet werden die Reaktionen jeweils bei 35 °C, 60 °C und 80 °C. Die Konzentrationen von Aluminium und Eisen-II werden nicht dargestellt, da diese $< 10^{-14}$ mol/kg H <sub>2</sub> O sind.....	83
Abb. 3.22	Vergleich der Konzentrationen an Gesamtkohlenstoff und Fe(OH)CO <sub>3</sub> im System und Verfügbarkeit von CO <sub>2</sub> (g) zwischen der ursprünglichen (Diagramm 1) und der modifizierten Berechnung (Diagramm 2).....	84
Abb. 3.23	Modellierter Verlauf der Temperatur und des Sättigungsgrads .....	85
Abb. 3.24	Modellierte Entwicklung des Quelldrucks im Temperaturbereich 35–150 °C .....	85
Abb. 3.25	Entwicklung von Mikro- und Makroporosität während der Modellierung .....	87
Abb. 3.26	Entwicklung der Permeabilität während der Modellierung .....	87
Abb. 3.27	Experimentelle und modellierte Quelldruckendwerte für Bentonit B25 .....	88
Abb. 3.28	Spannungspfade und initiale LC-Kurve für die Modellierungen bei 35 °C und 150 °C.....	89
Abb. 3.29	Darstellung der LC-Kurve in der p-s-Ebene /GEN 95/.....	89
Abb. 3.30	Aktualisierte LC-Kurve und Spannungspfade für den betrachteten Temperaturbereich .....	90
Abb. 3.31	Exponentielle Porositäts-Permeabilitäts-Beziehung im zweiten Iterationsschritt .....	91
Abb. 3.32	Temperaturverläufe und Aufsättigungsverlauf für den zweiten Iterationsschritt .....	92
Abb. 3.33	Verlauf der vertikalen effektiven Spannung für den zweiten Iterationsschritt .....	92
Abb. 3.34	Verlauf der Mikro- und Makroporositäten für den zweiten Iterationsschritt .....	93

Abb. 3.35	Verlauf der Permeabilität für den zweiten Iterationsschritt.....	93
Abb. 3.36	Experimentelle und modellierte (beide Iterationen) Quelldruckendwerte für Bentonit B25.....	94
Abb. 4.1	Gemessene Quelldruckwerte (li.) und Permeabilitätswerte (r.) für Bentonit B25 ( $\rho_{\text{Trocken}} = 1,6 \text{ g/cm}^3$ ), Friedlandton ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,0 \text{ g/cm}^3$ ) und Opalinuston ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,33 \text{ g/cm}^3$ ) .....	103



## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Zusammensetzung der verwendeten Opalinustonporenlösung Typ A1 .....	6
Tab. 2.2	Eigenschaften der Tone und der daraus präparierten Probekörper.....	10
Tab. 2.3	Mineralogische Zusammensetzung (%) nach der BGMN-Rietveld-Methode aus den Röntgenpulverdiffraktometrie der untersuchten Tone* .....	11
Tab. 2.4	Übersicht der Versuche (Temperatur $\vartheta$ [°C], Dauer $t$ [h]) mit B25-Probekörpern (maximale Kompaktionskraft $F$ [kN], lufttrockene (Init) oder feuchte Masse $m$ ) und Messgrößen (Quelldruck $pS$ , Permeabilität $k$ , Karbonatgehalt $Cc$ , Porengrößenverteilung $PSD$ ).....	29
Tab. 2.5	Übersicht der Versuche mit Friedlandton-Probekörpern.....	30
Tab. 2.6	Übersicht der Versuche mit Opalinuston-Probekörpern .....	31
Tab. 2.7	Zusammensetzung der OPA-Lösung: Ermittelte Konzentrationen mittels ICP-OES (Ca, K, Mg, Na, S) und Titration (Cl) im GRS-Labor.....	32
Tab. 2.8	Berechnung der molaren Konzentration des Mineralphasenbestandes im Bentonit B25.....	33
Tab. 2.9	Berechnete Elementkonzentrationen und die damit im Zusammenhang stehenden Elementoxide* für Bentonit B25.....	34
Tab. 2.10	Berechnung der molaren Konzentration des Mineralphasenbestandes im Opalinuston .....	35
Tab. 2.11	Berechnete Elementkonzentrationen und die damit im Zusammenhang stehenden Elementoxide* für Opalinuston. ....	35
Tab. 2.12	Definition von Bentonit B25 und Opalinuston in PHREEQC .....	36
Tab. 2.13	Randbedingungen für die Reaktion von Bentonit B25 mit OPA-Lösung.....	37
Tab. 2.14	Übersicht über die im Labor ermittelten Phasen und die Phasen, die in der Modellierung mit PhreeqC für den Bentonit B25 als Gleichgewichtsphasen (EQUILIBIRUM_PHASES) berücksichtigt werden.....	38
Tab. 2.15	Übersicht über die im Labor ermittelten Phasen und die Phasen, die in der Modellierung mit PhreeqC als Gleichgewichtsphasen (EQUILIBRIUM_PHASES) für den Opalinuston berücksichtigt werden.*) .....	39

Tab. 2.16	Materialparameter für die THM-Modellierung von B25.....	44
Tab. 3.1	Berechnete und gemessene mikrostrukturelle Parameter für Bentonit B25 ( $\rho_{\text{Trocken}} = 1,6 \text{ g/cm}^3$ , $G_s = 2,68 \text{ g/cm}^3$ ), Friedlandton ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,0 \text{ g/cm}^3$ , $G_s = 2,73 \text{ g/cm}^3$ ), und Opalinuston ( $\rho_{\text{Trocken}} = 2,33 \text{ g/cm}^3$ , $G_s = 2,72 \text{ g/cm}^3$ ).....	46
Tab. 3.2	Karbonatgehalte im oberen, mittleren bzw. unteren Teil der ausgewählten Proben aus den dreifachen Versuchen mit Opalinuston „grau“ .....	52
Tab. 3.3	Wärmeleitfähigkeit für B25, Friedlandton und Opalinuston.....	53
Tab. 3.4	Mittlerer Sättigungsgrad $S_w$ [-] für Bentonit B25, Friedland- bzw. Opalinuston .....	55
Tab. 3.5	Quelldruckendwerte in Versuchen mit B25 .....	57
Tab. 3.6	Permeabilitätswerte in Versuchen mit B25.....	60
Tab. 3.7	Quelldruckendwerte in Versuchen mit Friedlandton .....	62
Tab. 3.8	Permeabilitätswerte in Versuchen mit Friedlandton .....	63
Tab. 3.9	Quelldruckendwerte in Versuchen mit Opalinuston.....	66
Tab. 3.10	Permeabilitätswerte in Versuchen mit Opalinuston .....	67
Tab. 3.11	Mineralphasenzusammensetzung der Phasen in PHREEQC (Bentonit B25).....	68
Tab. 3.12	Mineralphasenzusammensetzungen in PHREEQC (Opalinuston) .....	77
Tab. 3.13	Modellierte Quelldruckwerte und charakteristische Zeitpunkte für Bentonit B25 im ersten Iterationsschritt.....	88
Tab. 3.14	Parameter für die LC-Kurven .....	90
Tab. 3.15	Modellierte Quelldruckwerte und charakteristische Zeitpunkte für Bentonit B25 für den zweiten Iterationsschritt .....	94
Tab. 4.1	Mittlerer Sättigungsgrad $S_w$ [-] für Bentonit B25 in Abhängigkeit von der Korndichte $G_s$ und Porenwasserdichte $\rho_w$ [ $\text{g/cm}^3$ ].....	98
Tab. 4.2	Schätzungen der Dichte von fest und schwach gebundenem Wasser [ $\text{g/cm}^3$ ] und der Molalität der NaCl-Lösung [ $\text{mol/kg}$ ], die für schwach gebundenes Wasser repräsentativ ist, für Bentonit B25.....	101

**Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) gGmbH**

Schwertnergasse 1  
**50667 Köln**

Telefon +49 221 2068-0

Telefax +49 221 2068-888

Boltzmannstraße 14

**85748 Garching b. München**

Telefon +49 89 32004-0

Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200

**10719 Berlin**

Telefon +49 30 88589-0

Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4

**38122 Braunschweig**

Telefon +49 531 8012-0

Telefax +49 531 8012-200

[www.grs.de](http://www.grs.de)

**ISBN 978-3-910548-80-0**