

**Monte Carlo Simulationen zur
Untersuchung von Quell- und Sorptionsprozessen
in Wyoming-Montmorillonit im Hinblick auf
seine Verwendung als Barrierematerial
in Endlagern für radioaktive Abfälle**

Vom Fachbereich Physik der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Artur Meleshyn

Geboren am 24. März 1973 in Izjum, Ukraine

2005

Referent: Prof. Dr. Rolf Michel

Korreferent: PD Dr. Stefan Dultz

Tag der Promotion: 10. Februar 2005

Zusammenfassung

Wegen ihrer positiven physikalischen und physiko-chemischen Eigenschaften werden naturbelassene und organisch modifizierte Montmorillonite für den Einsatz in der Endlagertechnik vorgeschlagen. Die Aufweitungs- und Sorptionsprozesse in diesen Tonmineralen werden jedoch noch nicht vollständig verstanden. Mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen werden Zwischenschichtstrukturen und Wechselwirkungsenergien berechnet und somit das Verständnis über diese Prozesse verbessert.

Die Simulationsergebnisse weisen darauf hin, dass eine kettenähnliche Struktur aus Na Kationen, Wassermolekülen und bestimmten Sauerstoffatomen der Tetraederschicht im Schichtzwischenraum des Na-Montmorillonits bei dem Schichtabstand von ~ 19 Å gebildet wird. Diese Struktur verriegelt den Schichtzwischenraum, bis eine kritische Wassermenge sie mittels osmotischer Kräfte brechen kann, so dass der Schichtabstand sich schlagartig auf ~ 40 Å erhöht. Damit kann eine Erklärung gegeben werden für die Lücke der verbotenen Schichtabstände von ~ 19 Å bis ~ 40 Å zwischen dem kristallinen und dem osmotischen Aufquellen des Na-Montmorillonits.

In den Simulationen des modifizierten Montmorillonits bilden die HDPy^+ Ionen in Abhängigkeit von ihrer aufgenommenen Menge im Schichtzwischenraum monomolekulare, bimolekulare bzw. pseudotrimolekulare Schichten. Diesen Anordnungen der HDPy^+ Ionen entsprechen drei Bereiche der Schichtabstände: (1) $\sim 13,2$ Å bis $\sim 14,7$ Å, (2) $\sim 16,8$ Å bis $\sim 17,8$ Å und (3) $\sim 21,4$ Å bis $\sim 22,0$ Å. Innerhalb dieser Bereiche nimmt der Schichtabstand mit dem steigenden HDPy^+ Gehalt monoton zu. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass anorganische Anionen in den Schichtzwischenraum aufgenommen werden, sobald sich dort eine pseudotrimolekulare Anordnung der HDPy^+ Ionen eingestellt hat. Die Cl^- Anionen bilden dabei bevorzugt Paare mit im Schichtzwischenraum verbliebenen Na^+ Kationen mit dem charakteristischen Abstand von $\sim 2,6$ Å. Die Sorption von anorganischen Anionen in Paaren mit anorganischen Kationen aus dem Porenraum in den Schichtzwischenraum wird folglich als ein bisher unberücksichtigter Mechanismus der Anionensorption an organisch modifizierten Tonmineralen vorgeschlagen.

Schlagnworte: Monte-Carlo-Simulationen, Montmorillonit, Zwischenschichtstruktur

Abstract

The natural and organically modified montmorillonites are suggested for application in the disposal technology due to their positive physical and physico-chemical properties. The processes of interlayer expansion and sorption in these clay minerals are not yet fully understood. Based on the interlayer structures and interaction energies calculated with help of Monte Carlo simulations, this work proposes an improved understanding of these processes.

Simulation results show that a chain-like structure consisting of Na cations, water molecules and certain oxygens of tetrahedral sheet is formed in the interlayer space of Na-montmorillonite at a layer spacing of ~ 19 Å. This structure locks the interlayer space, until excess water is able to break this chain by osmotic forces, so that the layer spacing increases abruptly to ~ 40 Å. This is suggested as an explanation for the existence of a peculiar gap of forbidden layer spacings from ~ 19 Å up to ~ 40 Å between crystalline and osmotic swelling of Na-montmorillonite.

In the simulations of the modified montmorillonite, HDPy⁺ ions build monomolecular, bimolecular and pseudotrimolecular layers depending on their loading in the interlayer space of montmorillonite. The arrangements of HDPy⁺ ions are characterized by three different ranges of layer spacings: (1) ~ 13.2 Å up to ~ 14.7 Å, (2) ~ 16.8 Å up to ~ 17.8 Å and (3) ~ 21.4 Å up to ~ 22.0 Å. Within these ranges, the layer spacing increases monotonic with increasing HDPy⁺ content. The simulation results suggest that inorganic anions are sorbed into an interlayer space as soon as a pseudotrimolecular structure is formed. As Cl⁻ ions are sorbed, they form pairs with the remaining interlayer Na⁺ ions with a characteristic distance of ~ 2.6 Å. Consequently, the sorption of inorganic anions in pairs with inorganic cations from the clay pores into the interlayer space is suggested as an as yet not considered mechanism of sorption of inorganic anions on organically modified clay minerals.

Keywords: Monte Carlo simulations, montmorillonite, interlayer structure

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Aspekte der Endlagerung	4
2.1. Die Endlagerproblematik	4
2.2. Die geotechnische Barriere	6
3. Simulation des Montmorillonits	8
3.1. Simulationsmethode	8
3.2. Modell des Montmorillonits	17
3.3. Struktur der Zwischenschichtmoleküle	20
3.4. Berechnung der Potentialenergien	26
3.5. N-, P- und T-Werte und die Durchführung der Simulationen	27
3.6. Computerprogramm für die Durchführung der Simulationen	29
4. Untersuchungen zum Na-Montmorillonit	31
4.1. Stand des Wissens zum Quellverhalten des Na-Montmorillonits	31
4.2. Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen	33
4.3. Schlussfolgerungen	42
5. Untersuchungen zu Na⁺+Mg²⁺- und Mg²⁺- Montmorilloniten	44
5.1. Stand des Wissens zum Quellverhalten von Na/Mg-Montmorilloniten	44
5.2. Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen	45
5.3. Schlussfolgerungen	57
6. Untersuchungen des HDPy⁺-belegten Montmorillonits	58
6.1. Stand des Wissens zu Aufweitung und Struktur des organisch modifizierten Montmorillonits	58
6.2. Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen	62
6.3. Schlussfolgerungen	74
7. Zusammenfassung und Ausblick	76
8. Literatur	79
Danksagung	85
Lebenslauf	86

1. Einleitung

In einigen europäischen Ländern werden Bentonite als Barrierematerial in Endlagern für radioaktive Abfälle vorgeschlagen. Ausschlaggebend dabei sind spezielle Eigenschaften dieses Tons, wie hohes Wasseraufnahme- und Quellvermögen, hohe Plastizität, geringe Wasserdurchlässigkeit und hohes Rückhaltevermögen für Kationen. Diese für die Endlagerung günstigen Eigenschaften des Bentonits beruhen auf der besonderen Struktur seines Hauptbestandteils, des quellfähigen Tonminerals Montmorillonit. Montmorillonit kann Wasser in die Räume zwischen seinen negativ geladenen Silicatschichten aufnehmen. Dabei werden die Silicatschichten auseinander geschoben, verlieren jedoch nicht den Zusammenhalt, weil sie von zwischen ihnen positionierten anorganischen Kationen gebunden werden. Diese Zwischenschichtkationen werden ihrerseits von den Silicatschichten zurückgehalten und können den Schichtzwischenraum nur durch Austausch gegen andere Kationen verlassen. Hierin liegt die Begründung für die Rückhaltefähigkeit für Kationen. Naturbelassenem Montmorillonit fehlt jedoch fast vollständig die Rückhaltefähigkeit für anorganische Anionen, so dass einige besonders langlebige Radionuklide bei Leckagen von Abfallbehältern nicht sorbiert werden können.

Seit einigen Jahren werden im ZSR in Zusammenarbeit mit dem Institut für Bodenkunde der Universität Hannover Untersuchungen durchgeführt, durch Austausch der anorganischen Zwischenschichtkationen gegen bestimmte organische Kationen die Anionensorption deutlich zu verbessern. Ein Montmorillonit, der organische Kationen im Schichtzwischenraum enthält, wird als organisch modifiziert bezeichnet. Der Grad dieser Modifizierung kann so eingestellt werden, dass der organisch modifizierte Montmorillonit sowohl Anionen als auch Kationen sorbieren kann. Durch die Verwendung eines solchen organisch modifizierten Montmorillonits in der Endlagertechnik könnte daher im Falle von Undichtigkeiten der Eintritt der langlebigen anionischen Radionuklide (vor allem ^{129}I , ^{99}Tc , ^{79}Se , ^{36}Cl) in die Biosphäre deutlich verlangsamt werden. Das ist umso wichtiger, weil diese Radionuklide aufgrund ihrer hohen Mobilität in der Geosphäre innerhalb der ersten zwei bis drei Millionen Jahre nach der Einlagerung die radiologische Situation in der Biosphäre bestimmen würden.

Die Frage nach der endlagergerechten Funktionstüchtigkeit sowohl der naturbelassenen als auch der organisch modifizierten Montmorillonite innerhalb der dafür geplanten einigen

hunderttausenden von Jahren weckt jedoch Unbehagen, weil dieser Zeitraum experimentell nicht abgedeckt werden kann und mit der Zeitspanne vergleichbar ist, in der sich die natürliche Genese von Tonmineralen abspielt, die ihre Eigenschaften verändert. Zu den generischen Veränderungen kommen noch solche hinzu, die z.B. durch die Wärme und die ionisierende Strahlung des radioaktiven Abfalls hervorgerufen oder beschleunigt werden könnten.

Zur Erhöhung der Zuverlässigkeit von Prognosen über die Langzeitstabilität der Schutzfunktion des Montmorillonits sind umfassende Kenntnisse über die Mechanismen der Rückhaltung von Kationen und Anionen erforderlich. Hierbei hat sich in Ergänzung zu experimentellen Untersuchungen die Monte-Carlo-Simulationsmethode bewährt, die in den letzten 15 Jahren mit Erfolg zur Untersuchung derartiger Systeme angewendet wird. Spezielle Fragen zum Quellverhalten des naturbelassenen Montmorillonits und zur Anionensorption an organisch modifiziertem Montmorillonit konnten jedoch bisher noch nicht beantwortet werden. Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung einer Simulationssoftware und eines Modells für die Monte-Carlo-Untersuchungen des Aufweitungsverhaltens und der Sorptionseigenschaften des naturbelassenen und des organisch modifizierten Montmorillonits. Sie sollen auch bisher fehlende Detailkenntnisse über die molekulare Struktur des organisch modifizierten Montmorillonits und über die Mechanismen seiner Anionensorption liefern. Es wird dabei angestrebt, auf der Basis der verfügbaren experimentellen und durch die Simulationen neu gewonnenen Informationen die Konsistenz des bisherigen Verständnisses der beteiligten Phänomene zu überprüfen und geeignete Fragestellungen an das Experiment zu entwickeln.

Im Kapitel 2 sind die Aspekte der Endlagerung und diesbezügliche Forschungsarbeiten im ZSR dargestellt, die die Durchführung dieser Arbeit veranlasst haben. Kapitel 3 beschreibt die Grundlagen der Monte-Carlo-Simulationsmethode, Ansätze zu ihrer Anwendung und Einzelheiten ihrer Realisierung in dieser Arbeit sowie die benutzten und entwickelten Modelle für die Simulationen des naturbelassenen und des organisch modifizierten Montmorillonits. Kapitel 4 stellt die Ergebnisse der Simulationen eines reinen Na-Montmorillonits dar, der experimentell sehr ausführlich untersucht worden ist und in dieser Arbeit zur Überprüfung der Tüchtigkeit des Modells und zur Untersuchung der Quelleigenschaften eines endlagerrelevanten Tonminerals benutzt wird. Da jedoch die naturbelassenen Montmorillonite, die in der Endlagertechnik zur Verwendung vorgeschlagen

werden, nicht unbedingt reine Na-Montmorillonite sind, sondern auch bestimmte Mengen an anderen Kationen wie Mg^{2+} enthalten können, wird im Kapitel 5 ein Na+Mg- und ein Mg-Montmorillonit modelliert, um den Einfluss der Mg^{2+} Kationen auf das Quellverhalten eines naturbelassenen Na-reichen/Mg-armen Montmorillonits zu untersuchen. Die zahlreichen experimentellen Untersuchungen der organisch modifizierten Montmorillonite haben Hinweise auf ihre Zwischenschichtstrukturen und die Mechanismen ihrer Anionensorption gegeben. Es besteht jedoch keine Klarheit über diese wichtigen Merkmale der organisch modifizierten Montmorillonite, weil unter anderem die heutige experimentelle Technik keine ausreichenden Informationen über die molekularen Prozesse im Montmorillonit liefern kann. Deswegen werden in dieser Arbeit Monte-Carlo-Untersuchungen des organisch modifizierten Montmorillonits durchgeführt, deren Ergebnisse im Kapitel 6 dargestellt sind.

2. Aspekte der Endlagerung

2.1. Die Endlagerproblematik

Radioaktive Abfälle entstehen beim Betrieb und beim Rückbau von Nuklearanlagen, bei der Aufbereitung abgebrannter Brennelemente und bei der Verwendung radioaktiver Stoffe in Medizin, Industrie und Forschung und müssen gemäß § 9a des Atomgesetzes [1] geordnet beseitigt werden. Es wird in Deutschland zwischen wärmeentwickelnden Abfällen (hauptsächlich abgebrannte Brennelemente, Wiederaufarbeitungsabfälle) und vernachlässigbar wärmeentwickelnden Abfällen (z.B. Kugel- bzw. Pulverharze aus der Wasserreinigung, verfestigte Flüssigabfälle) unterschieden. Ihrer Beseitigung durch die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen (mehrere hundert Meter unter der Erdoberfläche) wird international Vorrang gegeben, wobei die oberflächennahe (direkt unter der Erdoberfläche) Entsorgung von vernachlässigbar wärmeentwickelnden Abfällen in einigen Ländern (z.B. in Frankreich) als ausreichend sicher betrachtet wird. Die wärmeentwickelnden Abfälle müssen zwischengelagert werden, um die Nachzerfallswärme auf ein Niveau zu reduzieren, das für die Handhabung und die Endlagerung geeignet ist.

Das Konzept der geologischen Endlagerung basiert auf der kombinierten Wirkung von technischen und natürlichen Barrieren zum Einschluss der Radionuklide und wird daher auch als Multibarriere-Konzept bezeichnet. Ein Multibarriere-Aufbau des geologischen Endlagers soll sicherstellen, dass aus dem Endlager langfristig keine radioaktiven Stoffe in die Biosphäre gelangen und die Bevölkerung auch in ferner Zukunft (bis zu einigen hunderttausend Jahren) durch die Endlagerung radioaktiver Abfälle keiner größeren zusätzlichen Strahlenexposition ausgesetzt wird, als dies durch zeitliche und örtliche Schwankungen der natürlichen Strahlenexposition geschieht [2, 3]. Neben dem Schutzziel, die Menschen vor ionisierender Strahlung zu schützen, hat auch der Schutz der Umwelt den Charakter eines eigenständigen Schutzzieles erreicht [3, 4]. Bei der Festlegung dieser Schutzziele gilt generell der Grundsatz, dass zukünftigen Generationen und ihrer Umwelt der gleiche Schutz zu gewährleisten ist, wie er heute in der Bundesrepublik Deutschland durch die Strahlenschutzgesetzgebung für die Bevölkerung und die Umwelt festgelegt ist (§ 45 der Strahlenschutzverordnung [4]). Es gilt auch das ethische Prinzip im Sinne der

Generationengerechtigkeit, dass kommenden Generationen keine Verpflichtungen bezüglich der endgelagerten Abfälle auferlegt werden.

In einem geologischen Endlager sind drei Arten von Barrieren vorhanden: 1) Die technischen Barrieren, die die Abfallmatrix (z.B. Glas, Zement) und die Verpackung der Abfälle (z.B. Stahl- bzw. Kupfer-Behälter) umfassen; 2) die geotechnischen Barrieren, die durch Verfüllung der Lager Hohlräume und Verschluss der Verbindungswege und Zugangsstollen (z.B. mit Bentonit) entstehen; und 3) die geologischen Barrieren - das Wirtsgestein (z.B. Granit, Steinsalz, Ton), innerhalb dessen das Endlager angelegt wird, sowie das geologische Umfeld des Wirtsgesteins. Bei der Entwicklung der Endlagerkonzepte wird außerdem angestrebt, den dauernden Schutz von Mensch und Umwelt nicht nur durch Barrieren, die das passive Sicherheitssystem des Endlagers bilden, sondern auch durch Maßnahmen zu gewährleisten, die das aktive Sicherheitssystem eines Endlagers begründen. Das sind technische, organisatorische und administrative Tätigkeiten wie Unterhalt, Reparatur, Kontrolle und Überwachung der Anlage und der eingelagerten Abfälle sowie deren mögliche Rückholung, wenn dies wünschenswert oder notwendig werden sollte [5].

Die Aufgaben der Barrieren sind vor allem möglichst langer Einschluss der Radionuklide (Nutzung der Zeit für den Zerfall), Schutz der Abfälle vor externen Einflüssen (z.B. vor Flut, Erdbeben), Schutz vor unerwünschtem menschlichem Zugriff auf die Abfälle (Proliferation, Krisen) und die Begrenzung der Freisetzung von Radionukliden. Das Wirtsgestein stellt die langfristig wichtigste Barriere dar, die neben ihrer Rückhaltefunktion auch den langfristigen Schutz der technischen und geotechnischen Barrieren übernimmt. Es soll einerseits den Wasserzutritt zu den technischen und geotechnischen Barrieren begrenzen und andererseits den Radionuklidtransport durch Sorption und Matrixdiffusion verzögern. Wenn radioaktive Substanzen aus dem Endlager ins Wirtsgestein austreten, sorgt das geologische Umfeld des Wirtsgesteins für eine Verzögerung des Transports in die Biosphäre. Dadurch wird Zeit für den Zerfall der Radionuklide gewonnen. In dem geologischen Umfeld des Wirtsgesteins findet zudem eine Verdünnung der Radionuklide statt, indem sich das Grundwasser aus der Lagerzone mit anderem Grundwasser vermischt. Die Abfallbehälter schließen die Abfälle über einen bestimmten Zeitraum vollständig ein. Darüber hinaus kann eine günstige chemische Zusammensetzung des Abfallbehälters für eine Begrenzung der Löslichkeit und für die

Sorption der Radionuklide nach seiner Korrosion sorgen. Falls die Abfallmatrix nach der Korrosion des Abfallbehälters mit Grundwasser in Kontakt kommt, findet nur eine verzögerte Freisetzung der Radionuklide statt, weil sie zuerst aus der Abfallmatrix ausgewaschen werden müssen.

2.2. Die geotechnische Barriere

Eine besondere Rolle im Aufbau des Endlagers wird der geotechnischen Barriere gegeben, die den Behälter vor mechanischen Spannungen, die durch langsame Bewegungen des Wirtsgesteins entstehen können, schützen und den Wasserzutritt aus dem Wirtsgestein verzögern und beschränken soll. Nach der im Laufe der Zeit unvermeidbaren Korrosion des Behälters, der die Einschließung der Abfälle für mindestens tausend Jahre gewährleisten soll [6], und der darauf folgenden Freisetzung der Radionuklide soll die geotechnische Barriere die Radionuklidmigration verzögern, wobei eine mögliche Rückhaltung der Radionuklide durch Sorption am Material der geotechnischen Barriere als besonders vorteilhaft für die Erfüllung des Schutzziels des Endlagers betrachtet wird. In mehreren Ländern (Finnland, Frankreich, Japan, Kanada, Schweden, Schweiz, Spanien) wird Bentonit als Baustoff für die geotechnische Barriere vorgesehen, der durch ein hervorragendes Isolations- und Abdichtungsverhalten gekennzeichnet ist. Ton Bentonit ist durch Verwitterung vulkanischer Asche entstanden. Er erhielt seinen Namen nach der ersten Fundstätte bei Fort Benton, Wyoming (USA). Hohes Rückhaltevermögen für Kationen (Verzögerung des Radionuklidtransports), hohes Wasseraufnahme- und Quellvermögen (lange Dauer bis zur Wiederaufsättigung mit Wasser), hohe Plastizität (Selbstabdichtung nach geophysikalischer Störung) und geringe Durchlässigkeit (niedrige Transportraten für gelöste Stoffe) werden überwiegend vom quellfähigen Dreischicht-Tonmineral Montmorillonit bestimmt, aus dem der Bentonit hauptsächlich besteht.

Das wünschenswerte Rückhaltevermögen auch für Anionen fehlt bei naturbelassenem Ton fast völlig. Dies ist jedoch für die Endlagerung von radioaktiven Abfällen von besonderer Bedeutung, weil einige der langlebigen Radionuklide der hochradioaktiven, wärmeentwickelnden Abfälle in wässriger Umgebung überwiegend anionisch vorliegen, wie z.B. das ^{79}Se (als SeO_4^{2-}) mit einer Halbwertszeit von $6,5 \cdot 10^4$ Jahren, das ^{99}Tc (als TcO_4^-) mit einer Halbwertszeit von $2,1 \cdot 10^5$ Jahren, das ^{36}Cl (als Cl^-) mit einer Halbwertszeit von $3,0 \cdot 10^5$ Jahren oder das ^{129}I (als I^-) mit einer Halbwertszeit von $1,6 \cdot 10^7$

Jahren. Modellrechnungen zeigen [6], dass die effektive Jahresdosis durch die Radionuklide, die das geologische Umfeld des Endlagers verlassen und in die Biosphäre eintreten, innerhalb der ersten ein bis drei Millionen Jahre nach der Endlagerung entweder von ^{129}I , falls das Endlager im Granit oder Ton als Wirtsgestein gebaut wird, oder von ^{237}Np und seinen Tochternukliden, falls das Endlager im Steinsalz als Wirtsgestein gebaut wird, dominiert wird. Im letzten Fall allerdings wird die effektive Jahresdosis innerhalb der ersten 2000 Jahre von ^{129}I und danach 60000 Jahre lang von ^{79}Se dominiert. Diese Ergebnisse zeigen, welche radiologische Bedeutung die langlebigen anionischen Radionuklide im Zusammenhang mit der Endlagerung der radioaktiven Abfälle haben.

In umfangreichen Studien, die im Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie in Zusammenarbeit mit dem Institut für Bodenkunde der Universität Hannover seit mehreren Jahren durchgeführt werden, ist festgestellt worden, dass das Rückhaltevermögen für SeO_4^{2-} , TcO_4^- und I^- Ionen durch eine Behandlung wesentlich verbessert werden kann, bei der die sich im Schichtzwischenraum der Tonminerale befindenden anorganischen Kationen durch bestimmte organische Kationen ersetzt werden. Der dadurch entstehende organisch modifizierte Ton kann so eingestellt werden, dass er sowohl Anionen als auch Kationen sorbiert [7]. Die entscheidenden Mechanismen dieser Sorption und die sich dabei ergebenden Strukturen des organisch modifizierten Tons sind noch nicht geklärt, weil ihre detaillierte Untersuchung aufgrund der geringen Kristallinität des Tons [8] die Fähigkeit von experimentellen Methoden überfordert. Ihre umfassende Kenntnis ist jedoch wichtig für die Überprüfung der Eignung des organisch modifizierten Tons zum Einsatz unter Endlagerbedingungen, für die gezielte Optimierung seiner Sorptionseigenschaften und für die Abschätzung der Langzeitstabilität dieser Sorptionseigenschaften und ist Gegenstand der Untersuchungen, die in weiteren Kapiteln dieser Arbeit beschrieben sind.

3. Simulation des Montmorillonits

3.1. Simulationsmethode

3.1.1. Auswahl der Simulationsmethode

In den letzten Jahren sind etliche Monte-Carlo [9-16] und molekulardynamische [17-19] Simulationen von Tonmineralen mit Wasser und anorganischen Kationen im Schichtzwischenraum veröffentlicht worden, die gute Übereinstimmung mit Experimenten liefern und die Untersuchung der Zwischenschichtstruktur eines Tonminerals auf atomarem Niveau ermöglichen. Beide erwähnten Methoden sind grundsätzlich für unsere Zielsetzung geeignet und werden deshalb genauer betrachtet, um aus einer Abwägung der Vor- und Nachteile zu einer Entscheidung über die anzuwendende(n) Simulationsmethode(n) zu gelangen.

Folgender Ablauf ist für eine molekulardynamische Simulation üblich [20, 21]:

1. Das zu simulierende System wird definiert, indem allen Teilchen (Atome, Ionen und Moleküle) Ausgangskordinaten sowie Ausgangsgeschwindigkeiten zugeordnet werden. Die Zeitvariable wird gleich Null gesetzt: $t=0$.
2. Die Kräfte, die auf alle Teilchen im simulierten System wirken, werden errechnet.
3. Die Newton'schen Bewegungsgleichungen werden integriert und so die neuen Koordinaten aller Teilchen für die Zeit $t+\Delta t$ errechnet.
4. Sobald der Gleichgewichtszustand erreicht worden ist, werden die Werte der zur Mittelwertbildung bestimmten Größen gespeichert.
5. Die Schritte 2 bis 4 werden wiederholt, bis die zeitliche Entwicklung des Systems für die gewünschte Zeitspanne berechnet ist.
6. Die Mittelwerte werden aus den gespeicherten Daten errechnet.

Die molekulardynamische Simulation ist wegen der Darstellbarkeit der zeitlichen Entwicklung realen Experimenten sehr ähnlich und erlaubt sowohl statische (z.B. Dichte) als auch dynamische (z.B. Diffusionskoeffizient) Eigenschaften des Systems zu bestimmen. Allerdings sind derartige Berechnungen sehr zeitaufwendig. Die

molekulardynamische Simulation eines Tages im realen Experiment würde etwa 10^4 Tage auf einem herkömmlichen Computer dauern [20]. Damit würde beispielsweise die Gleichgewichtseinstellung bei der Belegung des Tons mit organischen Kationen, die einige Tage dauert, zu unakzeptablen Rechenzeiten führen. Damit kommt die Anwendung dieser Methode für die Simulation der organisch modifizierten Tonminerale nicht in Betracht.

Eine Simulation, die nach dem klassischen Monte-Carlo Algorithmus gestaltet wird, läuft wie folgt ab [20, 21]:

1. Das zu simulierende System wird definiert, indem alle Teilchen Ausgangskordinaten erhalten.
2. Ein Teilchen wird zufällig ausgewählt, und seine Energie wird errechnet.
3. Dem Teilchen wird eine willkürliche Lageveränderung oder Rotation zugeordnet, und seine Energie wird neu errechnet.
4. Der Übergang vom alten in den neuen Zustand wird mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit angenommen.
5. Die Schritte 2 bis 4 werden solange wiederholt, bis sich das System dem Energieminimum (Gleichgewichtszustand) hinreichend genähert hat.
6. Für diesen Zustand werden die Mittelwerte interessierender Größen (z.B. potentielle Energie, Schichtabstand, Dichte) errechnet.

Der Nachteil der Monte-Carlo-Simulation besteht darin, dass sie nicht die natürliche Dynamik im System reproduziert und deshalb nicht die dynamischen Eigenschaften des Systems zu errechnen erlaubt. Andererseits hat sie jedoch den großen Vorteil, dass die Gleichgewichtseinstellung in einer Monte-Carlo-Simulation durch den Gebrauch von willkürlichen Versuchsbewegungen um viele Größenordnungen beschleunigt werden kann, so dass auch natürliche Systeme mit langer Gleichgewichtseinstellung in vertretbaren Rechenzeiten modelliert werden können. Aus diesem Grund ist die Monte-Carlo-Methode gewählt worden, um alle weiteren Simulationen in dieser Arbeit vorzunehmen. Im Folgenden werden nun Grundlagen der Methode erläutert und spezielle Entwicklungen vorgestellt, die bei der Modellierung des Montmorillonits verwendet werden.

3.1.2. Statistisch-mechanische Grundlagen zur Anwendung der Monte-Carlo-Methode

Um die Monte-Carlo-Methode zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften eines Systems anwenden zu können, muss das System in einer geeigneten Weise statistisch-mechanisch beschrieben werden. Dabei müssen die physikalischen Eigenschaften auch ohne Berücksichtigung der zeitlichen Entwicklung des Systems richtig dargestellt werden können. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist, dass man statt des zeitlichen Mittelwertes einer physikalischen Eigenschaft den Ensemblemittelwert anwenden kann.

Für ein aus N Teilchen bestehendes System wird der momentane mechanische Zustand des Systems durch $3N$ Teilchenkoordinaten und $3N$ Teilchenimpulse definiert. Diesem Zustand entspricht ein Punkt Γ im $6N$ -dimensionalen Phasenraum des Systems, den die Teilchenkoordinaten und Teilchenimpulse bilden. Der momentane Wert einer Eigenschaft A des Systems kann dann als Funktion $\mathcal{A}(\Gamma)$ betrachtet werden. Die zeitliche Entwicklung des Systems führt dazu, dass im Phasenraum eine Trajektorie $\Gamma(t)$ auftritt, entlang derer sich auch die Funktion $\mathcal{A}(\Gamma)$ verändert. Es ist dann anzunehmen, dass eine im Experiment über eine Zeit t_{exp} beobachtete Eigenschaft \mathcal{A}_{exp} durch einen Zeitmittelwert von $\mathcal{A}(\Gamma(t))$ dargestellt werden kann [21]:

$$\mathcal{A}_{\text{exp}} = \left\langle \mathcal{A}(\Gamma(t)) \right\rangle_{t_{\text{exp}}} . \quad (3.1)$$

Um die Komplexität der zeitlichen Entwicklung von $\mathcal{A}(\Gamma(t))$ für eine große Anzahl von Teilchen lösen zu können, hat Gibbs [22] anstatt der Trajektorie $\Gamma(t)$ ein *Ensemble* betrachtet, das ist eine Menge von Punkten Γ , die entsprechend einer Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_{\text{ens}}(\Gamma)$ im Phasenraum des Systems verteilt ist. Während die Trajektorie $\Gamma(t)$ die zeitliche Entwicklung eines Systems darstellt, repräsentiert das Ensemble alle möglichen Realisierungen dieses Systems zeitunabhängig, weil jetzt eine Menge von gleichen Systemen zeitgleich betrachtet wird, um thermodynamische Eigenschaften des Systems zu ermitteln. Gibbs hat postuliert [22], wenn die Ergodenhypothese stimmt, nämlich dass die Trajektorie $\Gamma(t)$ über eine ausreichend lange

Zeit alle möglichen Punkte Γ im Ensemble wiedergegeben werden, kann in Gleichung (3.1) der Zeitmittelwert von $\mathcal{A}(\Gamma(t))$ durch den Ensemblemittelwert ersetzt werden [21]:

$$\mathcal{A}_{\text{exp}} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{ens}} = \sum_{\Gamma} \mathcal{A}(\Gamma) \rho_{\text{ens}}(\Gamma). \quad (3.2)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_{\text{ens}}(\Gamma)$ wird als Verhältnis einer Zustandsdichte $w_{\text{ens}}(\Gamma)$ und einer Zustandssumme Q_{ens} wie folgt definiert [21]:

$$\rho_{\text{ens}}(\Gamma) = \frac{w_{\text{ens}}(\Gamma)}{\sum_{\Gamma} w_{\text{ens}}(\Gamma)} = \frac{w_{\text{ens}}(\Gamma)}{Q_{\text{ens}}}. \quad (3.3)$$

Die Gleichungen (3.2) und (3.3) ergeben dann:

$$\mathcal{A}_{\text{exp}} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{ens}} = \frac{\sum_{\Gamma} \mathcal{A}(\Gamma) w_{\text{ens}}(\Gamma)}{Q_{\text{ens}}}. \quad (3.4)$$

Der Übergang von Gleichung (3.1) zu Gleichung (3.4) ermöglicht eine effiziente Ermittlung thermodynamischer Eigenschaften für die wichtigen Klassen der Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, weil die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_{\text{ens}}(\Gamma)$ sich durch die in diesen Systemen festgelegten makroskopischen Parametern berechnen lässt. Die folgenden vier Klassen von Systemen mit den entsprechenden thermodynamischen Ensembles werden am häufigsten in der statistischen Mechanik betrachtet:

1. *Abgeschlossene Systeme.* Systeme, die nichts mit der Umgebung austauschen, so dass die makroskopischen Parameter: Anzahl der Teilchen N , Volumen V und Gesamtenergie E , erhalten bleiben. Diesen Systemen entspricht das *mikrokanonische* Ensemble (NVE Ensemble).
2. *Systeme im Wärmebad.* Systeme, die Wärme mit der Umgebung austauschen, so dass Anzahl der Teilchen N , Volumen V und Temperatur T erhalten bleiben, während die Gesamtenergie E sich ändert. Diesen Systemen entspricht das *kanonische* Ensemble (NVT Ensemble).
3. *Systeme im Wärme- und Teilchenbad.* Systeme, die Wärme und Teilchen mit der Umgebung austauschen, so dass chemisches Potential μ , Volumen V und Temperatur T erhalten bleiben, während Anzahl der Teilchen N und Gesamtenergie E sich ändern. Diesen Systemen entspricht das *großkanonische* Ensemble (μVT Ensemble).

4. *Systeme im Wärmebad mit Druckausgleich.* Systeme, die Wärme mit der Umgebung austauschen und Arbeit durch Volumenveränderung verrichten, so dass Anzahl der Teilchen N , Druck P und Temperatur T erhalten bleiben, während Volumen V und Gesamtenergie E sich ändern. Diesen Systemen entspricht das *isotherm-isobare* Ensemble (NPT Ensemble).

Das NPT Ensemble entspricht dabei den Zielen dieser Arbeit, weil es einer Reihe der ansteigenden Zahlen der Wassermoleküle bzw. organischen Kationen im Inneren des Montmorillonits eine Reihe der Volumenwerte zuordnet, so dass die Aufweitung, die innere Struktur und ihre Auswirkung auf die Sorptionseigenschaften des Montmorillonits in Abhängigkeit von steigendem Wassergehalt bzw. steigender Organophilierung untersucht werden können. Die weitere Betrachtung konzentriert sich daher auf dieses Ensemble.

Die in der Gleichung (3.3) definierte Zustandssumme Q_{ens} ist eine Funktion von makroskopischen Eigenschaften, die das Ensemble definieren und für die das NPT Ensemble wie folgt aussieht [21]:

$$Q_{NPT} = \sum_{\Gamma} \sum_V \exp\left(-(\mathcal{H}(\Gamma) + PV)/k_B T\right), \quad (3.5)$$

wobei $\mathcal{H}(\Gamma)$ die Hamiltonfunktion des Systems und k_B die Boltzmann-Konstante sind. Um die Zustandssumme berechnen zu können, kann mit Hilfe von Gleichung (3.5) in semi-klassischer Form das Integral über alle $6N$ Dimensionen des Phasenraums abgeleitet werden [21]:

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{V_0} \int dV \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp\left(-(\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + PV)/k_B T\right), \quad (3.6)$$

worin $N!$ für die Ununterscheidbarkeit der N Teilchen und h^{3N} (h = Plank Konstante) für die Aufteilung des Phasenraums in Zellen der Größe \sqrt{h} (zur Berücksichtigung der Heisenbergschen Unschärferelation) sorgen. V_0 ist eine Volumeneinheit. Weil $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ eine Summe von kinetischer $\mathcal{K}(\mathbf{p})$ und potentieller $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ Energie ist, kann das Integral (3.6) in Impuls- und Koordinaten-Anteile zerlegt werden:

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{V_0} \int d\mathbf{p} \exp\left(-\mathcal{K}(\mathbf{p})/k_B T\right) \times Z_{NPT},$$

$$\text{mit } Z_{NPT} = \int dV \exp(-PV/k_B T) \int d\mathbf{r} \exp(-\mathcal{U}(\mathbf{r})/k_B T), \quad (3.7)$$

wobei Z_{NPT} das so genannte Konfigurationsintegral für das NPT Ensemble ist. Der kinetische Teil der Zustandssumme Q_{NPT} allein beschreibt nichts anderes als ein ideales Gas und kann mit Methoden der statistischen Mechanik leicht berechnet werden [21], so dass der Ensemblemittelwert einer thermodynamischen Eigenschaft (Gleichung 3.4) wie folgt berechnet wird [21]:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{ens} = \frac{\int dV \exp(-PV/k_B T) V^N \int d\mathbf{s} \mathcal{A}(\mathbf{s}) \exp(-\mathcal{U}(\mathbf{s})/k_B T)}{Z_{NPT}}, \quad (3.8)$$

wobei $\mathbf{s} = V^{-1/3} \mathbf{r} = (\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_N)$ die skalierten Koordinaten sind.

Aus der Ersetzung des zeitlichen Mittelwertes einer physikalischen Eigenschaft durch den Ensemblemittelwert folgt, dass die Zustandssumme Q_{NPT} in einen kinetischen und einen potentiellen Energieanteil geteilt werden kann. Diese Tatsache ist die Basis für die Entwicklung der Monte-Carlo-Methode zur Modellierung von physikalischen Systemen.

3.1.3. Metropolis Monte-Carlo-Methode

Die klassische Monte-Carlo-Methode ist von Metropolis, Ulam und von Neumann zu dem Zweck entwickelt worden, die Diffusion von Neutronen in spaltbaren Materialien untersuchen zu können [23-25]. Diese Methode erlaubt es, in einem System mit sehr vielen möglichen Zuständen nur die Zustände auszuwählen, die in diesem Ensemble eine signifikante Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_{ens}(\Gamma)$ (Gleichung 3.4) haben und somit für die Ermittlung des Ensemblemittelwerts einer thermodynamischen Eigenschaft berücksichtigt werden müssen. Die klassische Monte-Carlo-Methode wird in dieser Arbeit für die Untersuchung des Quellverhaltens des naturbelassenen Montmorillonits angewendet, um die Bewegungen der Silicatschichten, der Zwischenschichtkationen und der Wassermoleküle zu modellieren.

Am Beispiel des NPT Ensembles erläutert, besteht das Prinzip der Methode darin, dass in einem Volumen N Teilchen (Atome, Moleküle) willkürlich oder regelmäßig positioniert werden und die Energie $\mathcal{U}_{alt}(\mathbf{s})$ dieses Zustands errechnet wird. Der neue Zustand wird

dann generiert, indem entweder die Koordinaten eines Teilchens oder das Volumen wie folgt geändert werden:

$$\begin{aligned}\mathbf{s}_i^{neu} &= \mathbf{s}_i^{alt} + \delta\mathbf{s}_{\max} \left(2\xi_{\mathbf{s}} - 1 \right), \\ V_i^{neu} &= V_i^{alt} + \delta V_{\max} \left(2\xi_V - 1 \right),\end{aligned}\tag{3.9}$$

wobei ξ_V eine Zufallsgröße ist, die gleichmäßig zwischen 0 und 1 verteilt ist; dasselbe gilt für die Komponenten der Vektor-Zufallsgröße $\xi_{\mathbf{s}}$. $\delta\mathbf{s}_{\max}$ bzw. δV_{\max} sind die maximal zugelassenen Änderungen der Koordinaten bzw. des Volumens. Die Energie $\mathcal{U}_{neu}(\mathbf{s})$ des neuen Zustands wird errechnet, um zu der Enthalpie nahen Größe $\delta H_{neu-alt}$ zu gelangen [21]:

$$\delta H_{neu-alt} = \mathcal{U}_{neu}(\mathbf{s}) - \mathcal{U}_{alt}(\mathbf{s}) + P(V_{neu} - V_{alt}) - NkT \ln(V_{neu}/V_{alt}).\tag{3.10}$$

Wenn $\delta H_{neu-alt} < 0$, wird der neue Zustand mit der Wahrscheinlichkeit 1 akzeptiert. Wenn aber $\delta H_{neu-alt} \geq 0$, wird der neue Zustand mit der Wahrscheinlichkeit $\exp(-\delta H_{neu-alt}/k_B T)$ akzeptiert. Das heißt, eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 wird generiert und, wenn sie kleiner $\exp(-\delta H_{neu-alt}/k_B T)$ ist, wird der neue Zustand akzeptiert. Andernfalls wird der neue Zustand abgelehnt, und das System wird in den alten Zustand zurück versetzt. Für die Ermittlung des Ensemblemittelwertes wird dann entweder der neue Zustand, falls er akzeptiert ist, oder der alte Zustand, falls der neue Zustand abgelehnt ist, berücksichtigt.

3.1.4. Configurational-Bias Monte-Carlo-Methode

Aus der klassischen Methode ist für größere, kettenförmige Moleküle, die nicht mehr wie starre Konstruktionen modelliert werden können, die Configurational-Bias Monte-Carlo-Methode entwickelt worden [20]. Die Anwendung dieser Methode wird erforderlich sein, um die Bewegung der organischen Kationen im Schichtzwischenraum eines Tonminerals zu modellieren und somit den Übergang zwischen dem alten und dem neuen Zustand zu erreichen, wie es in der Gleichung (3.9) für anorganische Ionen und starre Wassermoleküle beschrieben ist.

Bei dieser Methode wird ein Molekül in einzelne Glieder geteilt, die durchnummeriert werden. Um die Bewegung eines solchen Moleküls zu modellieren, wird ein Kettenglied i willkürlich ausgesucht. Die Kettenglieder $< i$ bleiben während der beabsichtigten

Bewegung unbeweglich. Die Glieder $\geq i$ werden aus den alten Positionen entfernt und anschließend Kettenglied für Kettenglied in ihren neuen Positionen wieder hinzugefügt: Das Molekül wird also vom Kettenglied i an neu „nachwachsen“ [20]. Für dieses Nachwachsen werden nicht die alten Koordinaten der zu entfernenden Kettenglieder berücksichtigt, sondern die Bindungslänge R_i und der Bindungswinkel θ_i zwischen den benachbarten Kettengliedern $i-2$, $i-1$ und i , sowie der Torsionswinkel ϕ_i zwischen den Kettengliedern $i-3$, $i-2$, $i-1$ und i verwendet. Die neuen Größen zur Beschreibung des Moleküls sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

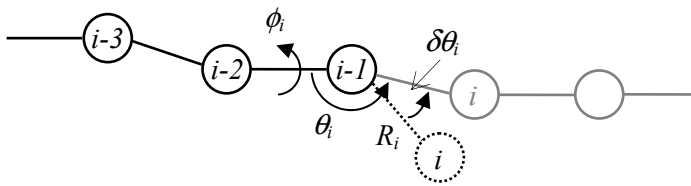


Abbildung 3.1. Fragment eines kettenförmigen Moleküls.

Der genaue Ablauf dieses Bewegungsversuchs kann wie folgt beschrieben werden [20, 26]:

1. Eine Anzahl k der Testpositionen \mathbf{b}_k wird zur Auswahl bestimmt, um Kettenglied i zu den unbeweglich gebliebenen Kettengliedern des Moleküls hinzuzufügen. Eine solche Testposition befindet sich auf dem Basiskreis eines Kegels, der gebildet wird durch das Kettenglied $i-1$ als Spitze, durch die Erzeugende mit der Länge R_i und dem Öffnungswinkel $\delta\theta_{i,k}$. Jede Linie auf der Oberfläche des Kegelmantels stellt dabei eine mögliche Lage der Bindung zwischen den Kettengliedern $i-1$ und i dar, während der Öffnungswinkel $\delta\theta_{i,k}$ die versuchte Veränderung des Bindungswinkels θ_i ist. Die Bestimmung einer Testposition erfolgt in den Schritten a) bis c):
 - a) ein Punkt auf dem Basiskreis des Kegels wird willkürlich ausgewählt;
 - b) die Torsionswinkelenergie $\mathcal{U}_{i,k}^{\text{Tors}}(\phi_i)$ wird berechnet;
 - c) wenn eine zwischen 0 und 1 generierte Zufallszahl kleiner ist als $\exp(-\mathcal{U}_{i,k}^{\text{Tors}}(\phi_i)/k_B T)$, wird der Punkt als Testposition übernommen, andernfalls werden die Schritte a) bis c) wiederholt.

2. Für jede der k Testpositionen wird der Boltzmann-Faktor $\exp(-\mathcal{U}_{i,k}^{N-Bind}(\mathbf{b}_k)/k_B T)$ berechnet, worin $\mathcal{U}_{i,k}^{N-Bind}(\mathbf{b}_k)$ die Summe der Energie der nichtbindenden intramolekularen Wechselwirkungen des Kettenglieds i mit den anderen Kettengliedern desselben Moleküls, die während der versuchten Bewegung entweder nicht entfernt oder nachgewachsen sind, und der Energie der intermolekularen Wechselwirkungen des Kettenglieds i mit anderen Molekülen im System ist. Die neue Position \mathbf{b}_n des Kettenglieds i wird dann aus den k Testpositionen mit der Wahrscheinlichkeit $\exp(-\mathcal{U}_{i,n}^{N-Bind}(\mathbf{b}_n)/k_B T)/w_i(n)$ ausgewählt, worin

$$w_i(n) = \sum_k \exp(-\mathcal{U}_{i,k}^{N-Bind}(\mathbf{b}_k)/k_B T) \quad (3.11)$$

der Rosenbluth-Faktor [27] des Kettenglieds i ist.

3. Die Schritte 1 bis 2 werden auch für die restlichen nachwachsenden Kettenglieder $i+1$, $i+2$, ..., m des Moleküls durchgeführt.
4. Anhand der in den Schritten 1 bis 3 berechneten Rosenbluth-Faktoren (Gleichung 3.11) der nachgewachsenen Kettenglieder wird der Rosenbluth-Faktor $W(n)$ des Moleküls in der neuen Konformation berechnet:

$$W(n) = \sum_{j=i}^m w_j(n). \quad (3.12)$$

Um anschließend zu entscheiden, ob die versuchte Bewegung akzeptiert oder abgelehnt wird, muss noch der Rosenbluth-Faktor $W(o)$ des Moleküls in seiner alten Konformation berechnet werden:

$$W(o) = \sum_{j=i}^m w_j(o). \quad (3.13)$$

Bei dieser Berechnung wird ebenfalls nach den oben aufgeführten Schritten 1 bis 4 vorgegangen mit dem einzigen Unterschied, dass jetzt nur $k-1$ Testpositionen bestimmt werden und die alte, „entfernte“ Position des Kettenglieds i als k -te Testposition übernommen wird. Um während eines Configurational-Bias Monte-Carlo-Schrittes Kettenglieder hinzuzufügen, werden abhängig von der Größe des Glieds 30 bzw. 10 Testpositionen gewählt. Die versuchte Bewegung des Moleküls wird akzeptiert, wenn eine zwischen 0 und 1 generierte Zufallszahl kleiner $W(n)/W(o)$ (Gleichungen 3.12, 3.13) ist. Damit hat das System den neuen Zustand erreicht.

3.2. Modell des Montmorillonits

3.2.1. Struktur der Silicatschicht: Die Einheitszelle

Eine Silicatschicht hat eine kristalline Struktur, die aus vielen gleichartigen Elementen besteht. Zur Darstellung der Struktur einer Silicatschicht, wird die so genannte *Einheitszelle* benutzt, die das kleinste Element des Kristallgitters repräsentiert und durch seine Aneinanderreihung das gesamte Kristallgitter wiedergibt. Diese Arbeit konzentriert sich auf den Wyoming Montmorillonit, dessen Einheitszelle die Formel $X_y(\text{Si}_{7,9}\text{Al}_{0,1})(\text{Al}_{3,1}\text{Fe}^{3+}_{0,4}\text{Mg}_{0,5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ hat [28] (Abbildung 3.2), wobei $X_y \equiv \text{Na}_{0,6}$ für *Na-Montmorillonit*, $X_y \equiv \text{Na}_{0,3}\text{Mg}_{0,15}$ für *Na+Mg-Montmorillonit* und $X_y \equiv \text{Mg}_{0,3}$ für *Mg-Montmorillonit* gilt. Negative Ladungen der Silicatschicht entstehen aufgrund der Substitutionen von Si durch Al in zwei tetraedrischen Schichten und von Al durch Mg in einer oktaedrischen Schicht, die sich zwischen den beiden tetraedrischen Schichten befindet. Diese negativen Ladungen werden dementsprechend *tetraedrisch* und *oktaedrisch* genannt. Kationen in Schichtzwischenräumen (Räume zwischen benachbarten Silicatschichten) kompensieren die negative Ladung von Silicatschichten und halten sie zusammen. In Abbildung 3.2 dient ein Na Kation als ein solches *Zwischenschichtkation*. Der Abstand zwischen benachbarten Silicatschichten kann variieren, und zusammen mit der Dicke einer Silicatschicht stellt er den *Schichtabstand* des Montmorillonits dar.

Gesamtladung und tetraedrische Ladung der Einheitszelle in dieser Arbeit (jeweils $-0,6e$ und $-0,1e$) sind charakteristisch für Wyoming Montmorillonit [28] und kleiner als die entsprechenden Ladungen in den aus der Literatur bekannten Monte-Carlo-Untersuchungen von anderen Montmorilloniten [9, 13-19] (jeweils $-0,75e$ and $-0,25e$). Die Koordinaten der Schichtatome sind nach der Methode von Smoliar-Zviagina [29] berechnet worden. Diese Methode ermöglicht, anhand der Maße der Einheitszelle und ihrer chemischen Zusammensetzung die Positionen der Strukturatome in Glimmer und Montmorillonit zu bestimmen. Die Maße der Einheitszelle des Wyoming Montmorillonits, $a=5,16 \text{ \AA}$, $b=8,98 \text{ \AA}$, $c=9,6 \text{ \AA}$, $\alpha=\angle(\mathbf{b},\mathbf{c})=90^\circ$, $\beta=\angle(\mathbf{a},\mathbf{c})=99.5^\circ$, $\gamma=\angle(\mathbf{a},\mathbf{b})=90^\circ$ (Abbildung 3.2), sind wie die chemische Zusammensetzung der Einheitszelle aus Untersuchungen von Mueller-Vonmoos *et al.* [28] übernommen worden.

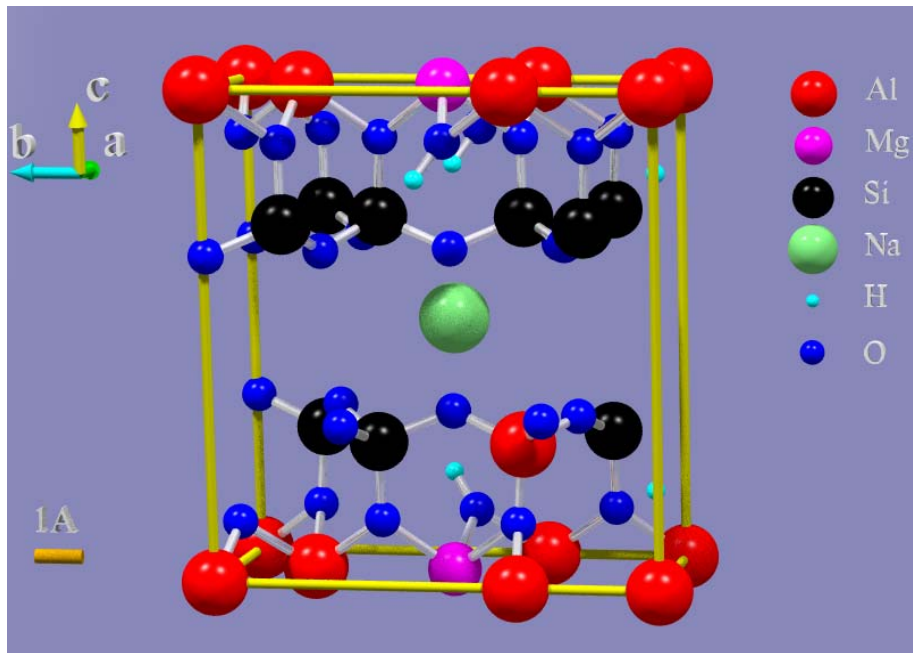


Abbildung 3.2. Einheitszelle des Wyoming Montmorillonits. Die Grenzen der Einheitszelle sind durch die gelben Verbindungslinien zwischen den Al Atomen gekennzeichnet.

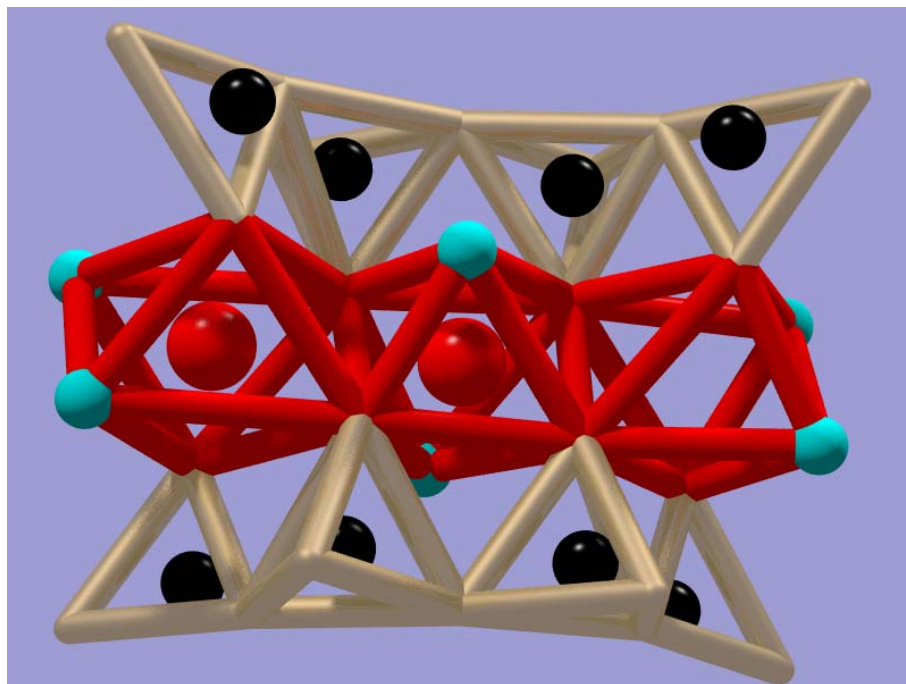


Abbildung 3.3. Ausschnitt aus einer Silicatschicht, der die oktaedrische Schicht zwischen zwei tetraedrischen Schichten zeigt. In den Ecken der Oktaeder und Tetraeder befinden sich Sauerstoffatome (nicht gezeigt) bzw. Hydroxylgruppen (durch türkisfarbene Kugeln gekennzeichnet). Schwarze und rote Kugeln kennzeichnen Si bzw. Al Atome.

Die Bindungslängen zwischen den Atomen der Silicatschicht ändern sich während der Monte-Carlo-Untersuchungen nicht. Die Silicatschichten können sich jedoch entweder parallel zueinander oder rechtwinklig zu ihrer Oberfläche bewegen. Im letzten Fall ändert sich der Schichtabstand des Tonminerals.

Montmorillonit ist ein dioktaedrisches Tonmineral, weil nur zwei der drei möglichen Positionen in der oktaedrischen Schicht der Silicatschicht besetzt sind (Abbildung 3.3). Entsprechend der Lage der zwei Hydroxylgruppen, die zusammen mit Sauerstoffatomen die Oktaeder bilden, wird zwischen *Cis-Oktaedern* (Hydroxylgruppen in zwei benachbarten Ecken des Oktaeders) und *Trans-Oktaedern* (Hydroxylgruppen in zwei gegenüberliegenden Ecken des Oktaeders) unterschieden (Abbildung 3.3). Im Wyoming Montmorillonit sind die Trans-Oktaeder vollständig mit Al besetzt [30], was bei anderen Montmorilloniten nicht unbedingt der Fall ist.

3.2.2. Modell des Tonmineralteilchens: Die Simulationsbox und periodische Grenzbedingungen

Ein Montmorillonit-Teilchen besteht in der Regel aus 10 bis 20 einzelnen Silicatschichten. Um ein Montmorillonit-Teilchen zu modellieren, wird eine so genannte *Simulationsbox* zusammengesetzt, die für den Wyoming Montmorillonit aus zwanzig Einheitszellen besteht (fünf in der kristallographischen *a*-Richtung and vier in der kristallographischen *b*-Richtung). Zur Simulation werden drei-dimensionale periodische Grenzbedingungen angewendet, das heißt, dass die Simulationsbox in einer raumfüllenden Weise von ihren Kopien mit identischem Inhalt umgeben wird. Nur das Verhalten dieser Simulationsbox muss simuliert werden, weil ihre Kopien sich per Definition genauso verhalten. Unter Verwendung der periodischen Grenzbedingungen können Partikel die Grenzen der Simulationsbox frei überqueren. Für jedes Partikel, das die Simulationsbox verlässt, kommt im gleichen Augenblick ein identisches Partikel von einer an der gegenüberliegenden Seite angrenzenden Kopie in die Simulationsbox. Partikel in der Simulationsbox werden durch Partikel innerhalb der Simulationsbox und durch Partikel der umgebenden Boxen beeinflusst. Obwohl eine solche Prozedur zu einem unendlichen Stapel von unendlichen Tonmineralplättchen führt, weist das erhaltene System trotzdem die gleichen Quell- und Aufnahmeeigenschaften wie ein reales Tonmineral auf [13].

Die Simulationsbox stellt zwei Hälften von zwei Silicatschichten mit ihrem dazwischen liegenden Schichtzwischenraum dar, so dass die Ebenen von oktaedrischen Ladungen der Silicatschicht an den oberen und unteren Außenseiten der Simulationsbox liegen (Abbildung 3.2). Eine solche Simulationsbox hat die Grundfläche von $\sim 26 \text{ \AA}$ mal $\sim 36 \text{ \AA}$, so dass insgesamt $\sim 1860 \text{ \AA}^2$ der Tonmineraloberfläche an den Schichtzwischenraum angrenzen, und sie hat zwei tetraedrische Substitutionen in den zwei gegenüberliegenden Hälften der Silicatschicht. Es ist gezeigt worden, dass die Eigenschaften einer noch kleineren Simulationsbox, die aus acht Einheitszellen besteht, immer noch repräsentativ sind für das makroskopische System [13]. Es besteht die zusätzliche Bedingung, dass in der Simulationsbox nur ganzzahlige Atome vorhanden sein dürfen. Für den vorliegenden Wyoming Montmorillonit wäre dies mit mindestens zehn Einheitszellen erfüllt (siehe oben die Formel der Einheitszelle). In diesem Fall gäbe es jedoch in der Simulationsbox nur eine tetraedrische Ladung, was zu einem permanenten Dipolmoment der modellierten Tonmineralteilchen führen würde. Das widerspricht jedoch den experimentellen Ergebnissen [31]. Es könnte auch zu einer Verzerrung der Zwischenschichtstruktur aufgrund der Asymmetrie der Ladungsverteilung in der Simulationsbox führen. Um diese unerwünschten Effekte zu vermeiden, werden in dieser Arbeit zwanzig Einheitszellen zum Aufbau der Simulationsbox verwendet, die somit zwei tetraedrische Ladungen enthält.

3.3. Struktur der Zwischenschichtmoleküle

3.3.1. Modell des Wassermoleküls

In den molekularen Simulationen des Quellverhaltens von Tonmineralen [9-19] werden zwei unterschiedliche Modelle des Wassermoleküls benutzt: MCY [32] und TIP4P [33]. Diese Modelle stellen das Wassermolekül als eine starre Konstruktion dar, die aus vier Wechselwirkungspunkten besteht (Abbildung 3.4). Dabei wechselwirken diese Punkte nur intermolekular und nicht intramolekular. Die Geometrien beider Modelle sind gleich mit der einzigen Ausnahme, dass die Entfernung zwischen dem Sauerstoffatom O als Punktmasse und dem vierten Wechselwirkungspunkt L als Punktladung, die an der Winkelhalbierenden des HOH-Winkels liegt, in den Modellen unterschiedlich ist. In den Modellen besitzen das Sauerstoffatom keine Ladung und die Punktladung keine Masse. Die beiden Wasserstoffatome H des Wassermoleküls sind durch zwei Punkte dargestellt, die sowohl eine Masse als auch eine Ladung besitzen (Abbildung 3.4).

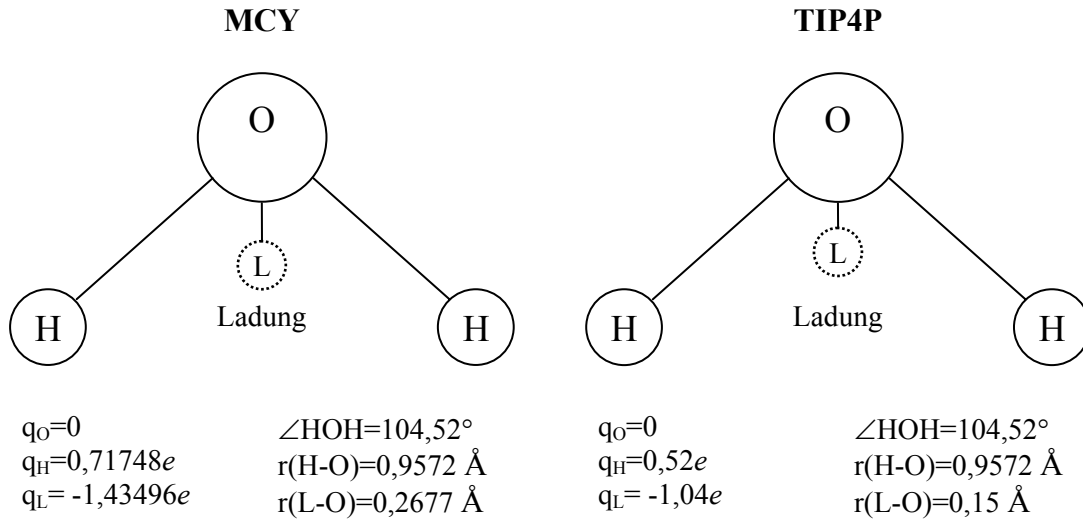


Abbildung 3.4. MCY und TIP4P Modelle des Wassermoleküls.

Das MCY Modell wurde durch Annäherung der potentiellen Gesamtenergie U_w an die quantenmechanischen, *ab initio*, Werte der potentiellen Energie der Wechselwirkungen zwischen zwei Wassermolekülen für eine große Auswahl von möglichen Konfigurationen entwickelt:

$$U_w = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 U_{ij}^{MCY}(r_{ij}),$$

$$U_{ij}^{MCY}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) + C_{ij} \exp(-D_{ij} r_{ij}), \quad (3.14)$$

worin q_i die dem Punkt i zugeordnete Ladung ist und A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} , D_{ij} die angenäherten Konstanten sind.

Das erste Glied der Formel (3.14) beschreibt die Coulombschen Wechselwirkungen, an denen die Punktladungen L und H teilnehmen, während das zweite und das dritte Glied die van-der-Waals'schen Wechselwirkungen beschreiben, an denen die Punktmassen O und H beteiligt sind. Die Stärke dieses Modells liegt in der Tatsache, dass es auf den *ab initio* Energiewerten für eine große Auswahl der Konfigurationen basiert und somit auch für wässrige Lösungen im Schichtzwischenraum eines Tonminerals korrekte Ergebnisse liefern kann [34]. Das MCY Modell ist deswegen in dieser Arbeit für die Monte-Carlo-Untersuchung der Quelleigenschaften des naturbelassenen Wyoming Montmorillonits gewählt worden.

Im Unterschied zum MCY Modell, ist das TIP4P Modell vor allem anhand der aus den Experimenten bekannten Struktureigenschaften und thermodynamischen Parameter des flüssigen Wassers entwickelt worden. Die potentielle Energie der Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen wird in diesem Modell wie folgt dargestellt:

$$U_{ij}^{TIP4P}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.15)$$

wobei das zweite Glied der Formel (3.15) das Lennard-Jones Potential ist und die Parameter ε_{ij} und σ_{ij} mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulationen eines Clusters aus 216 Wassermolekülen verfeinert worden sind [33]. Ein weiterer Unterschied des TIP4P Modells zum MCY Modell ist, dass nur die Punktmasse O an van-der-Waals'schen Wechselwirkungen teilnimmt. Die Tatsache, dass das TIP4P Modell an den Daten für reines flüssiges Wasser verfeinert worden ist, macht seine Verwendung für die Simulation wässriger Lösungen im Schichtzwischenraum eines Tonminerals problematisch [34]. Die Stärke dieses Modells ist jedoch seine Kompatibilität zum OPLS-AA Kraftfeld für organische Moleküle [35], das die Simulation von organischen Molekülen zusammen mit Wassermolekülen im Schichtzwischenraum eines Tonminerals ermöglicht. Das TIP4P Modell wird deswegen in dieser Arbeit für die Monte-Carlo-Untersuchung der Quell- und Sorptionseigenschaften des organisch modifizierten Wyoming Montmorillonits gewählt.

3.3.2. Modell des organischen Kations

Für die Modifizierung des Montmorillonits zur Ertüchtigung für die Anionensorption kommen grundsätzlich mehrere organische Kationen in Frage. Ein vielversprechendes Kation für diesen Zweck ist das Hexadecyl-Pyridinium Kation, im Weiteren abgekürzt HDPy⁺, mit der Summenformel C₅H₅N(CH₂)₁₅CH₃. Die Modellierung dieses Kations bietet sich auch deshalb an, weil die Möglichkeit gegeben ist, die Modellaussagen anhand der experimentellen Ergebnisse zu überprüfen und gegebenenfalls das Modell an realen Daten zu eichen. Als Basis für die Entwicklung des Modells für HDPy⁺ sind die Ergebnisse einer experimentellen Untersuchung [36] verwendet worden, die die Koordinaten der Atome im HDPy⁺ Ion bei einer Temperatur von 158 K geliefert hat. Die weitere Verfeinerung der atomaren Koordinaten und die Berechnung der partiellen Ladungen des HDPy⁺ Ions hat die Anwendung von ab initio Methoden erforderlich gemacht. Diese Daten sind dem Autor von Herrn Dr. D. Tunega (Institut für Theoretische Chemie und Strukturbiologie, Universität Wien) nach Berechnungen mit Hilfe von

Gaussian 98 Software [37] freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden. Die Bindungslängen im HDPy^+ Ion ändern sich während der Monte-Carlo-Untersuchung nicht. Die Struktur und die partiellen Ladungen des HDPy^+ Ions sind in den Abbildungen 3.5 und 3.6 dargestellt.

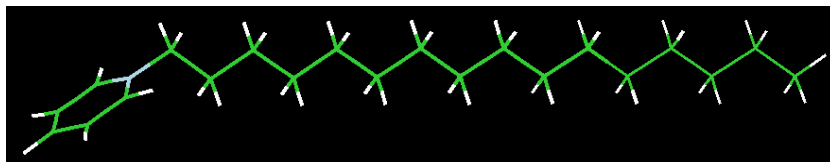


Abbildung 3.5. HDPy^+ Ion mit dem Pyridiniumring ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, links) und der Alkylkette ($(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$, rechts).

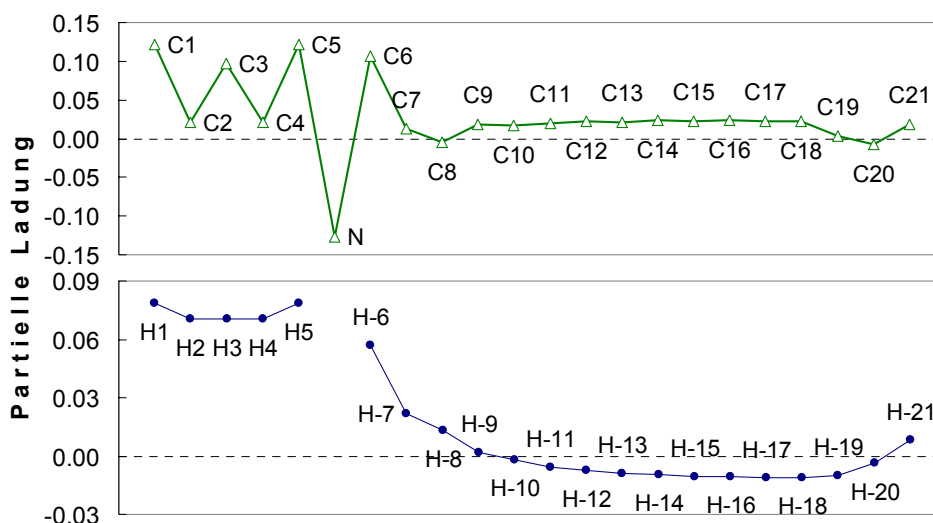


Abbildung 3.6. Die partiellen Ladungen der Atome des HDPy^+ Ions. Die Kohlenstoffatome C1 bis C5, das Stickstoffatom N und die Wasserstoffatome H1 bis H5 sind die Atome des Pyridiniumrings. Die Kohlenstoffatome C6 bis C21 sind die Atome der Alkylkette. Die Symbole „H-6“, „H-7“, ..., „H-21“ bezeichnen die mittlere Ladung der Wasserstoffatome der CH_2 bzw. CH_3 Gruppen der Alkylkette.

Die Abbildung 3.6 zeigt, dass sich die positive Ladung des HDPy^+ Ions weitgehend im Pyridiniumring und in der ersten CH_2 Gruppe der Alkylkette befindet, wobei das Stickstoffatom selbst durch eine negative partielle Ladung charakterisiert ist. Dies ist auch nach der Elektronegativitätsskala zu erwarten, die die Atome gemäß ihrer Fähigkeit, in einer kovalenten Bindung Elektronen an sich zu ziehen, anordnet, weil die Elektronegativität des Stickstoffatoms (3,04 [38]) höher ist als die des Kohlenstoffatoms

(2,55 [38]). Es ist in der Abbildung 3.6 ebenfalls zu beachten, dass die Wasserstoffatome der CH₂ Gruppen 5 bis 15 („H-10“ bis „H-20“) negativ geladen sind.

Die Verteilung der positiven Ladung zwischen dem Pyridiniumring zusammen mit der ersten CH₂ Gruppe (~85% der Ladung) einerseits und der restlichen Alkylkette (~15% der Ladung) unterstützt die Annahme [39], dass in einem ionischen Tensid (wie HDPy⁺) die erste CH₂ Gruppe der Kopfgruppe zuzuordnen ist. In dieser Arbeit wird deswegen der Pyridiniumring und die erste CH₂ Gruppe des HDPy⁺ Ions als ein einziges, in sich starres Glied modelliert. Jede der restlichen CH₂- bzw. CH₃-Gruppen der Alkylkette (Abbildung 3.5) wird in dem Modell des HDPy⁺ Ions als ein in sich starres Glied betrachtet. Das Modell des HDPy⁺ Ions besteht damit aus 16 in sich starren Gliedern, die beweglich aneinander gekoppelt sind und eine Kette wie in der Abbildung 3.1 bilden. Bei einer Konformationsänderung des HDPy⁺ Ions werden auch die Veränderungen der Bindungs- und Torsionswinkel zwischen einzelnen Atomen dieser Glieder berücksichtigt.

Die Wechselwirkungen zwischen Atomen des HDPy⁺ Ions werden mit Hilfe des OPLS-AA Kraftfelds [35] dargestellt. Im Unterschied zu den oben beschriebenen MCY bzw. TIP4P Modellen des Wassermoleküls wechselwirken die Atome des HDPy⁺ Ions nicht nur intermolekular sondern auch intramolekular. Alle Atome des HDPy⁺ Ions nehmen an *nicht-bindenden*, Coulombschen und van-der-Waals'schen, Wechselwirkungen teil. Lediglich die Atome, die direkt verbunden sind (*1,2-Wechselwirkung* zwischen einem Atom 1 und seinem unmittelbaren Nachbaratom 2) oder die Atome 1 und 3, die ein gemeinsames Nachbaratom 2 haben (*1,3-Wechselwirkung* zwischen einem Atom und seinem zweitnächsten Nachbaratom), wechselwirken nicht miteinander durch diese Wechselwirkungen. Die potentielle Energie der *1,4-Wechselwirkung* zwischen einem Atom und seinem drittnächsten Nachbaratom wird halbiert. Die nicht-bindende potentielle Energie $U_{ij}^{nicht-bindend}(r_{ij})$ hat dann die folgende Form, die sich von der Form in Formel (2.15) nur durch den Faktor a_{ij} unterscheidet:

$$U_{ij}^{nicht-bindend}(r_{ij}) = a_{ij} \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right), \quad (3.16)$$

wobei a_{ij} gleich 0 ist, wenn $j=i+1$ oder $j=i+2$, oder gleich 1/2 ist, wenn $j=i+3$ und die Atome i, j sich im gleichen HDPy⁺ Ion befinden.

Die potentielle Energie $U_i^{\text{Bindungswinkel}}(\theta_i)$ der intramolekularen *bindenden* 1,3-Wechselwirkung wird im OPLS-AA Kraftfeld nach der folgenden Formel berechnet:

$$U_i^{\text{Bindungswinkel}}(\theta_i) = k_{\theta,i}(\theta_i - \theta_{0,i})^2, \quad (3.17)$$

wobei $k_{\theta,i}$ und $\theta_{0,i}$ die Bindungsparameter sind, die von den Typen der 1,3-wechselwirkenden Atome und dem Atom zwischen ihnen abhängen. Die Werte dieser Parameter sind dem Artikel [40] entnommen worden.

Die potentielle Energie $U_i^{\text{Torsionswinkel}}(\phi_i)$ der intramolekularen, *bindenden* 1,4-Wechselwirkung hat die folgende Form:

$$U_i^{\text{Torsionswinkel}}(\phi_i) = \sum_{l=1}^3 V_{l,i} \left(1 + (-1)^{l+1} \cos l\phi_i \right), \quad (3.18)$$

wobei $V_{l,i}, l = 1, \dots, 3$ die Torsionsparameter sind, die von den Typen der 1,4-wechselwirkenden Atome und den zwei Atomen zwischen ihnen abhängen. Die Werte dieser Parameter stammen ebenfalls aus dem Artikel [40] mit der einzigen Ausnahme des Torsionswinkels, der jeweils von vier Kohlenstoffatomen der Alkylkette gebildet wird. Die Torsionsparameter für diesen Fall führen zu der Form des Torsionspotentials, das deutlich abweicht von der Form, die aus Experimenten [41] mit langkettigen Alkylammonium-Ionen bekannt ist. Dies ist damit zu erklären, dass die im Artikel [40] veröffentlichten Torsionsparameter des OPLS-AA Kraftfeldes nicht für den Fall der langkettigen Moleküle bzw. Ionen optimiert wurden. In dieser Arbeit wurden deswegen für diesen Fall die optimierten Parameter $V_{1,C-C-C-C} = 7,5877$, $V_{2,C-C-C-C} = -3,8451$, und $V_{3,C-C-C-C} = 16,0101$, verwendet. Das entsprechende Torsionspotential ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Der Form des Torsionspotentials in Abbildung 3.7 ist zu entnehmen, dass dem Energieminimum und somit dem wahrscheinlichsten Zustand des HDPy⁺ Ions eine Konformation entspricht, in der alle aus Kohlenstoffatomen der Alkylkette gebildeten Torsionswinkel gleich 0° sind. Dieser Zustand beschreibt die vollständig ausgestreckte Alkylkette, wie in Abbildung 3.5 dargestellt ist. Um durch eine Konformationsänderung eines der zwei anderen lokalen Energieminima zu erreichen, muss eine Rotationsbarriere von ~3,6 kcal/mol überwunden werden (Abbildung 3.7), die verhindert, dass die Alkylkette durch die Rotation um eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung geknickt wird.

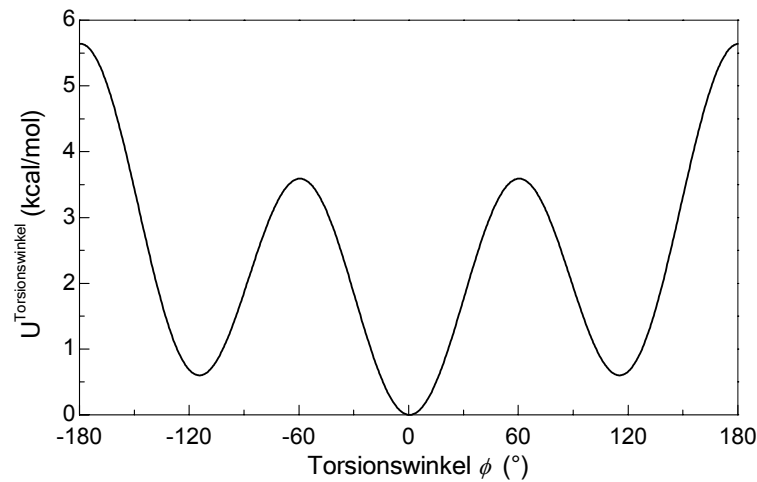


Abbildung 3.7. Torsionspotential (kcal/mol) als Funktion des Torsionswinkels ϕ (°).

3.4. Berechnung der Potentialenergien

Infolge der Anwendung von periodischen Grenzbedingungen enthält das Modell des Tonmineralteilchens eine endlose Anzahl von periodischen Bildern jedes Atoms bzw. Moleküls der Simulationsbox. Damit wechselwirkt jedes Atom bzw. Molekül der Simulationsbox mit allen anderen Atomen bzw. Molekülen in der Simulationsbox und mit allen ihren periodischen Bildern. Während sich die Energie der kurzreichweitigen, van-der-Waals'schen, Wechselwirkungen (Formeln 3.14 bis 3.16) mit steigender Entfernung sehr schnell dem Nullwert nähert, so dass die Anzahl der kurzreichweitig wechselwirkenden Atome bzw. Moleküle doch relativ niedrig gehalten werden kann, gelingt dies für die langreichweitigen, Coulombschen, Wechselwirkungen leider nicht. Um dieses Problem in den molekularen Simulationen zu lösen, wird die Ewald Methode [21] angewendet. In dieser Methode wird jede Punktladung mit einer Gauß'schen Ladungsverteilung der gleichen Größe aber mit umgekehrtem Vorzeichen umgeben. Diese Ladungsverteilung wirkt wie eine ionische Atmosphäre und schirmt die Wechselwirkungen zwischen den Punktladungen ab. Die abgeschirmten Wechselwirkungen sind kurzreichweitig, und die Anzahl der wechselwirkenden Ionen wird damit auf eine relativ niedrige Zahl reduziert. Um die ursprüngliche Ladung des Systems zu erhalten, wird auch eine Gauß'sche Ladungsverteilung der gleichen Größe, jedoch des gleichen Vorzeichens wie die Punktladungen, hinzugefügt, die die abschirmende Ladungsverteilung annulliert. Die annullierende Ladungsverteilung wird dabei separat mit Hilfe von Fourier-Transformationen berechnet [21].

In dieser Arbeit wird der Ansatz von Skipper *et al.* [9] übernommen, bei dem die kurzreichweitigen van-der-Waals'schen und abgeschirmten Coulombschen Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen nicht mehr berücksichtigt werden, sobald die Entfernung zwischen ihnen größer als 9 Å ist. Die Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und anorganischen Kationen, Wassermolekülen und Silicatschichten sowie zwischen anorganischen Kationen und Silicatschichten im naturbelassenen Montmorillonit sind mit Hilfe des Potentials modelliert worden, das die Form des MCY-Potentials (Formel 3.14) hat und von Skipper *et al.* [9] parametrisiert worden ist. Die Wechselwirkungen zwischen Wechselwirkungspunkten der Wassermoleküle, organischen und anorganischen Ionen und Silicatschichten im organisch modifizierten Montmorillonit sind mit Hilfe des OPLS-AA Kraftfeldes modelliert worden, wobei die Parameter dem Artikel [40] entnommen worden sind.

Die potentielle Gesamtenergie im naturbelassenen Tonmineral wird nach folgender Formel berechnet:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} U_{ij}^{MCY}(r_{ij}), \quad (3.19)$$

wobei $U_{ij}^{MCY}(r_{ij})$ in der Formel 3.14 definiert ist. Die potentielle Gesamtenergie im organisch modifizierten Tonmineral wird nach der Formel

$$U = \sum_i \sum_{j>i} U_{ij}^{nicht-bindend}(r_{ij}) + \sum_i U_i^{Bindungswinkel}(\theta_i) + \sum_i U_i^{Torsionswinkel}(\phi_i) \quad (3.20)$$

berechnet, wobei $U_{ij}^{nicht-bindend}(r_{ij})$, $U_i^{Bindungswinkel}(\theta_i)$ und $U_i^{Torsionswinkel}(\phi_i)$ jeweils mit den Formeln 3.16, 3.17 und 3.18 definiert sind.

3.5. N-, P- und T-Werte und die Durchführung der Simulationen

Temperatur und Druck normal zur Tonmineraloberfläche sind bei jeweils 298 K und 10^5 Pa in allen Monte-Carlo-Untersuchungen fixiert. Monte-Carlo-Untersuchungen des naturbelassenen Na-Montmorillonits sind mit $16 \cdot i$, $i \in [1, 19]$ Wassermolekülen und 12 Na^+ Kationen per Simulationsbox durchgeführt worden. Monte-Carlo-Untersuchungen des naturbelassenen Na+Mg- bzw. Mg-Montmorillonits sind mit $20 \cdot i$, $i \in [1, 13]$ Wassermolekülen und jeweils 6 Na^+ und 3 Mg^{2+} bzw. 6 Mg^{2+} Kationen per Simulationsbox durchgeführt worden. Monte-Carlo-Untersuchungen des organisch

modifizierten Montmorillonits sind mit i , $i \in [1,13]$ HDPy⁺ Ionen durchgeführt worden. Diese Anzahl der HDPy⁺ Ionen entspricht 8% bis 108% der KAK (Kationenaustauschkapazität) des modellierten Montmorillonits. Diese Anzahl zusammen mit der Anzahl von anorganischen Ionen und Wassermolekülen per Simulationsbox sind in Tabelle 3.1 angegebenen. Dabei wird berücksichtigt, dass in der Simulationsbox die Gesamtladung der Zwischenschichtionen der Gesamtladung der Silicatschicht (12e) gleich sein soll und dass etwa ein Drittel der anorganischen (Na⁺) Kationen auch nach Aufnahme von HDPy⁺ bis zu 100% der KAK immer noch im Schichtzwischenraum des Montmorillonits verbleibt [42]. Im praktischen Experiment werden die HDPy⁺ Ionen der Tonprobe in Form des HDPyCl gegeben, so dass auch Cl⁻ Ionen in der Simulation berücksichtigt werden müssen.

Tabelle 3.1. Anzahl der Zwischenschichtionen und Wassermoleküle per Simulationsbox in den Monte-Carlo-Untersuchungen des organisch modifizierten Montmorillonits

HDPy ⁺	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(%KAK)	(8)	(17)	(25)	(33)	(42)	(50)	(58)	(67)	(75)	(83)	(92)	(100)	(108)
Na ⁺	11	10	9	8	7	6	5	4	4	4	4	4	3
Cl ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4	4
H ₂ O	80	70	60	50	40	30	20	12	10	12	14	16	14

Zu Beginn aller Simulationsläufe des naturbelassenen Montmorillonits werden die anorganischen Ionen entsprechend dem Vorschlag von Chang *et al.* [43] in der mittleren Ebene der Simulationsbox positioniert. Die Wassermoleküle werden willkürlich im Schichtzwischenraum positioniert. Während der ersten $\sim 2 \cdot 10^5$ Monte-Carlo-Schritten der Phase der Gleichgewichtseinstellung werden nur Wassermoleküle bewegt, und während der anschließenden $\sim 1 \cdot 10^5$ Monte-Carlo-Schritte werden nur Wassermoleküle und Silicatschichten bewegt, so dass alle anorganischen Kationen hydratisiert werden, noch bevor sie sich zu bewegen beginnen. Eine solche Vorgehensweise stellt sicher, dass der Einfluss der ausgewählten Anfangskonfiguration der Wassermoleküle und der Na⁺ Kationen im Schichtzwischenraum auf die thermodynamischen Eigenschaften des Systems und auf die spezifischen Positionen der anorganischen Kationen vernachlässigt werden kann [43].

Im Durchschnitt werden $\sim 1,2 \cdot 10^8$ Monte-Carlo-Schritte in einer Simulation des naturbelassenen Montmorillonits durchgeführt, wobei $\sim 3,5 \cdot 10^6$ Monte-Carlo-Schritte ausgewertet (Sampling) werden, um Schichtabstände, potentielle Gesamtenergien, Energien der Wechselwirkungen zwischen Komponenten des Systems und *radiale Verteilungsfunktionen* (radial distribution functions = *RDFs*) zu berechnen. Die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, zwei Atome in einer Entfernung r voneinander zu finden, dividiert durch die Wahrscheinlichkeit, mit der sich diese zwei Atome im idealen Gas bei der gleichen Dichte in derselben Entfernung voneinander befinden würden.

In den Simulationen des organisch modifizierten Montmorillonits wird im wesentlichen nach dem gleichen Muster wie mit dem naturbelassenen Montmorillonit vorgegangen mit dem Unterschied, dass die organischen Kationen entweder in die mittlere Ebene der Simulationsbox (1 oder 2 HDPy⁺ Ionen pro Simulationsbox) oder in zwei Ebenen an beiden Seiten der Mittelebene (3 bis 13 HDPy⁺ Ionen pro Simulationsbox) positioniert werden. Im Durchschnitt werden $\sim 7,9 \cdot 10^6$ Monte-Carlo-Schritte in einer Simulation des organisch modifizierten Montmorillonits durchgeführt, wobei $\sim 4,8 \cdot 10^5$ Monte-Carlo-Schritte für das Sampling unternommen werden.

3.6. Computerprogramm für die Durchführung der Simulationen

Für die Durchführung der Metropolis-Monte-Carlo-Untersuchungen der naturbelassenen Tonminerale und der Kombination der Metropolis- und Configurational-Bias Monte-Carlo-Untersuchungen der organisch modifizierten Tonminerale im isotherm-isobaren, *NPT*, Ensemble ist in Rahmen dieser Arbeit das Computerprogramm mit Hilfe der Programmiersprache Fortran 90 entwickelt worden. Dieses Computerprogramm besteht aus 107 Subroutinen und zählt ca. 7200 Zeilen des Programmcodes. Entsprechend den Aufgaben, die diese Subroutinen erfüllen, können sie in fünf Gruppen geteilt werden: 1) Inputsubroutinen (Ausgangskonfiguration, Potentialparameter, Parameter für Datenverarbeitung und Simulationssteuerung); 2) Outputsubroutinen (Zwischenspeicherung der Restartdateien, Datenverarbeitung, Ausgabe); 3) Subroutinen zur Berechnung der Energien und zur Verwaltung der Koordinaten der Atome, Moleküle und Silicatschichten; 4) Subroutinen zur Implementierung der Monte-Carlo-Algorithmen

und 5) Hilfssubroutinen (komplexe mathematische Funktionen, Vektor-Matrix-Operationen, Generation der Zufallszahlen usw.).

Für die Entwicklung des Computerprogramms sind die ausführlichen Beschreibungen der Algorithmen der Monte-Carlo-Methode und die Hinweise zu deren Implementierung in den Texten von Frenkel [20] und Allen und Tildesley [21] benutzt worden. Für die Entwicklung der Subroutinen zur Berechnung der Energien und zur Verwaltung der Koordinaten im modellierten System, die das Herzstück sowohl einer Monte-Carlo-Simulation als auch einer molekulardynamischen Simulation sind und die die meiste Rechenzeit während der Simulation verbrauchen, sind die entsprechenden Subroutinen des molekulardynamischen GNU Computerprogramms „Moldy“ [44] als Basis verwendet worden. Diese Subroutinen des Moldy-Programms sind aus der Programmiersprache C in Fortran 90 übersetzt und für ihre Verwendung im Monte-Carlo-Algorithmus überarbeitet, optimiert und mit zusätzlicher Funktionalität erweitert worden. Für das Schreiben des Programmcodes und seine Kompilierung ist ein Compaq Fortran 90 Compiler verwendet worden.

Für den naturbelassenen Montmorillonit mit dem höchsten modellierten Wassergehalt haben die Gleichgewichtseinstellung mit $\sim 2,33 \cdot 10^8$ Monte-Carlo-Schritten ca. 240 Stunden und das anschließende Sampling ca. 50 Stunden auf dem schnellsten verfügbaren Rechner mit einem Intel P4, 3200 MHz Prozessor gedauert. Für den organisch modifizierten Montmorillonit mit dem höchsten modellierten HDPy⁺ Gehalt haben die Gleichgewichtseinstellung mit $\sim 4,8 \cdot 10^6$ Monte-Carlo-Schritten ca. 260 Stunden und das Sampling ca. 20 Stunden an demselben Rechner in Anspruch genommen. Insgesamt 10 Rechner des ZSR sind gleichzeitig benutzt worden, um die Monte-Carlo-Untersuchungen dieser Arbeit durchzuführen.

4. Untersuchungen zum Na-Montmorillonit

4.1. Stand des Wissens zum Quellverhalten des Na-Montmorillonits

In umfangreichen experimentellen Untersuchungen [45-48] ist festgestellt worden, dass das Aufquellen von Na-Montmorillonit in zwei unterschiedlichen Bereichen erfolgt. Bereich (1): das *kristalline* Aufquellen, bei dem der Schichtabstand vom dehydrierten Zustand bei $\sim 10 \text{ \AA}$ durch Wasseraufnahme auf $\sim 19 \text{ \AA}$ steigt, und Bereich (2): das *osmotische* Aufquellen, bei dem der Schichtabstand ab $\sim 40 \text{ \AA}$ weiter kontinuierlich ansteigt. Schichtabstände zwischen $\sim 19 \text{ \AA}$ und $\sim 40 \text{ \AA}$ sind in den Untersuchungen [45-48] nicht registriert worden. Der prinzipielle Verlauf der Röntgenbeugungsdiagramme, mit denen Schichtabstände bestimmt werden können, ist in diesen Experimenten identisch [45-48]. Sie zeigen, dass nach Erreichen eines Schichtabstands von $\sim 19 \text{ \AA}$ infolge des kristallinen Aufquellens bei Wassergehalten von 300-400 mg/g Ton (Abbildung 4.1) die Intensität des entsprechenden Maximums mit weiter steigendem Wassergehalt zu sinken beginnt, während die Intensität des sich neu bildenden Maximums bei $\sim 40 \text{ \AA}$ zunimmt. In dieser Phase existieren also nur diese beiden Schichtabstände. Erst nach vollständigem Verschwinden des Maximums bei $\sim 19 \text{ \AA}$ bei einem Wassergehalt von $\sim 1200 \text{ mg/g}$, ist das Maximum bei $\sim 40 \text{ \AA}$ völlig entwickelt, und das osmotische Aufquellen setzt sich bei weiterer Zugabe von Wasser fort (Abbildung 4.1). Weil in der Lücke zwischen $\sim 19 \text{ \AA}$ und $\sim 40 \text{ \AA}$ keine Schichtabstände festgestellt worden sind, haben Ravina und Low [49] sie konsequenter Weise *verbotene Schichtabstände* genannt. Obwohl Fink und Thomas [47] auf die Faktoren hingewiesen haben, die für die Existenz von verbotenen Schichtabständen verantwortlich sein könnten, ist eine weitere Erklärung wegen Fehlens detaillierter Informationen über die Zwischenschichtstruktur des untersuchten Montmorillonits nicht gegeben worden. Eine direkte experimentelle Untersuchung der Zwischenschichtstruktur des Na-Montmorillonits ist mit bekannten Mitteln noch nicht möglich, so dass hier molekulare Simulationen als sinnvolle Alternative zur Erlangung notwendiger Detailkenntnisse zu betrachten sind.

Monte-Carlo-Simulationen in isotherm-isobaren [9, 14, 15, 43, 50] und großkanonischen Ensembles [10, 11, 50, 51] sowie ihre Kombination mit molekulardynamischen Methoden [17, 52, 53] sind erfolgreich zur Untersuchung des kristallinen Aufquellens von Na-Montmorilloniten seit ca. 15 Jahren angewendet worden. Diese Simulationen haben

Informationen über das Hydratationsverhalten der Zwischenschichtkationen und über die Struktur des Zwischenschichtwassers in Montmorilloniten und ihre thermodynamischen Eigenschaften geliefert, und die erhaltenen Ergebnisse haben gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten gezeigt. Obwohl ein natürliches Montmorillonit-Teilchen bei einem bestimmten Wassergehalt keinen einheitlichen Schichtabstand sondern eine um einen Mittelwert variierende Verteilung aufweist [54-56], haben diese Untersuchungen nachgewiesen, dass bei Verwendung eines einheitlichen Schichtabstandes im modellierten Montmorillonit-Teilchen das Quellverhalten eines natürlichen Teilchens trotzdem richtig wiedergegeben werden kann. Dadurch sind zusätzliche wertvolle Einblicke in die Prozesse während des kristallinen Aufquellens gewonnen worden.

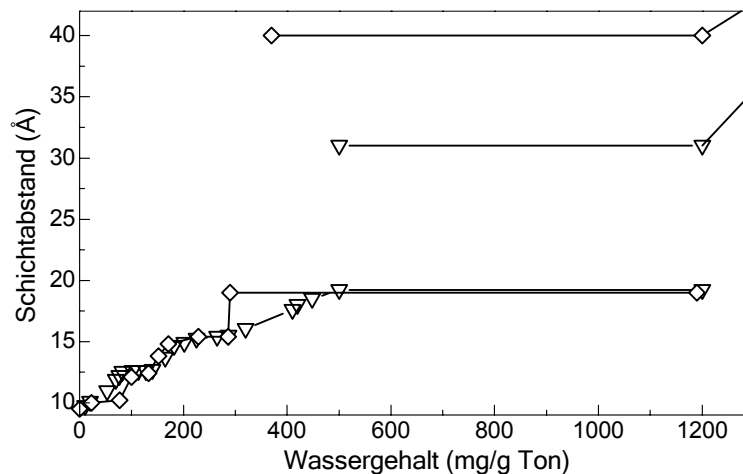


Abbildung 4.1. Experimentelle Schichtabstände (Å) des Na-Montmorillonits als Funktion des Wassergehalts (mg/g Ton): Norrish [45] – Rauten; Foster *et al.* [46] – Dreiecke.

Da Gründe für die Beendigung des kristallinen Aufquellens des Na-Montmorillonits und Ursachen für die Existenz der verbotenen Schichtabstände zwischen ~ 19 Å und ~ 40 Å in bisherigen Simulationenuntersuchungen unbehandelt geblieben sind, diese Eigenschaft aber im Hinblick auf die Verwendung von Montmorillonit in der Endlagertechnik von Bedeutung sein kann, ist in dieser Arbeit eine Reihe von Monte-Carlo-Simulationen des kristallinen Aufquellens von Wyoming-Montmorillonit bis hin zu dem Schichtabstand von ~ 19 Å im isotherm-isobaren Ensemble nach der im Kapitel 3 beschriebenen Methode durchgeführt worden.

4.2. Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen

4.2.1. Kristallines Aufquellen

Modellierte und experimentelle [45, 54] Quellkurven für Na-Montmorillonit sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Sie zeigen gute Übereinstimmung sowohl hinsichtlich des Verlaufs der Quellkurve als auch hinsichtlich der Werte der Schichtabstände über den gesamten Bereich des kristallinen Aufquellens (bis hin zu $\sim 19 \text{ \AA}$). Die modellierte Kurve stimmt auch gut überein mit Quellkurven für Na-Montmorillonit, über die in zwei früheren Simulationenuntersuchungen [15, 53] mit TIP4P und SPC/E Wassermolekülen berichtet worden ist, zeigt jedoch tendenziell etwas kleinere Schichtabstände. Dies kann mit den Unterschieden zwischen dem MCY Wassermolekülmodell und den anderen beiden Modellen sowie mit unterschiedlichen Gesamt- und tetraedrischen Ladungen im Modell des Montmorillonits zu tun haben, das in dieser Arbeit benutzt wird.

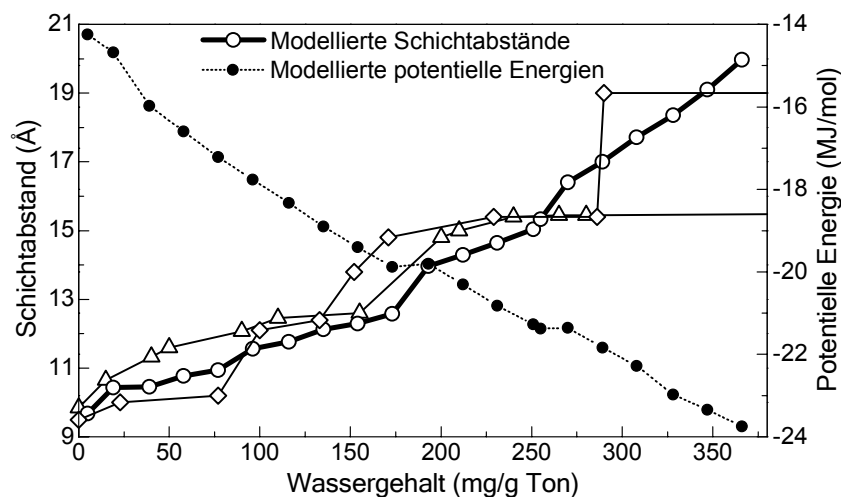


Abbildung 4.2. Modellierte und experimentelle Schichtabstände (\AA) und potentielle Gesamtenergien (MJ/mol pro Simulationsbox, rechte Achse) als Funktionen des Wassergehalts (mg/g Ton): Modellierte Schichtabstände – leere Kreise; Norrish [45] – Rauten; Fu *et al.* [54] – Dreiecke; modellierte potentielle Energien – gefüllte Kreise. Für modellierte Werte sind keine Fehlerbalken gezeigt, weil sie die Größe der Symbole nicht überschreiten.

In einigen Experimenten [45, 54, 56, 57] sind zwei Zustände im Bereich des kristallinen Aufquellens, nämlich bei Schichtabständen von $12,4$ bis $12,6 \text{ \AA}$ und $15,4$ bis $15,6 \text{ \AA}$, als homogene *1-Hydrat-* bzw. *2-Hydrat-*Zustände (das heißt, mit einer bzw. zwei Wasserschichten im Schichtzwischenraum) gefunden worden. Bisherige

Simulationenuntersuchungen haben gezeigt, dass diese Zustände im natürlichen Montmorillonit-Teilchen bevorzugt werden, weil sie mechanisch stabil sind [17, 50-52]. In den Simulationen des Na-Montmorillonits in dieser Arbeit sind die Schichtabstände von 12,6 Å und 15,4 Å jeweils die letzten, bei denen noch 1- bzw. 2-Hydrat Zustände auftreten. Diese Zustände haben potentielle Gesamtenergien von -19876 ± 60 bzw. -21379 ± 75 kJ/mol, die nicht höher als die Energien von -19806 ± 62 und -21353 ± 77 kJ/mol der entsprechenden nächst höheren 2- und 3-Hydrat-Zustände bei 14,0 Å und 16,4 Å sind (Abbildung 4.2, rechte Achse, potentielle Energien bei 173 und 255 mg/g verglichen mit denen bei 193 und 270 mg/g). Daraus kann man schließen, dass bei Befeuchtung eines Montmorillonit-Teilchens, das Schichtabstände $\leq 12,6$ Å (bzw. $\leq 15,4$ Å) aufweist, Wassermoleküle bevorzugt in Schichtzwischenräume mit Abständen $< 12,6$ Å (bzw. $< 15,4$ Å) eintreten statt in solche, die bereits Abstände von 12,6 Å (bzw. 15,4 Å) erreicht haben, weil das zu einer niedrigeren potentiellen Gesamtenergie des ganzen Teilchens führt. Die Schichtabstände von 12,6 Å und 15,4 Å werden also in einem Montmorillonit-Teilchen bevorzugt besetzt, was in Übereinstimmung mit Experimenten und bisherigen Simulationen steht.

Für das kristalline Aufquellen des Montmorillonits ist bisher die Hydratation entweder der Zwischenschichtkationen [58] oder der Silicatschichtoberflächen [59] oder beide Prozesse in unterschiedlichem Maße [48, 54] verantwortlich gemacht worden. Delville [10] hat die Energien von Wasser-Wasser, Wasser-Kation und Wasser-Ton Wechselwirkungen für Na-Montmorillonit berechnet und ist zu dem Schluss gekommen, dass beide Hydratationsprozesse das Aufquellen bewirken, wobei die Hydratation der Kationen überwiegt. Die in dieser Arbeit berechneten potentiellen Energien der Wechselwirkungen zwischen Komponenten des Montmorillonit-Wasser Systems sind in Abbildung 4.3 für den gesamten Bereich des kristallinen Aufquellens dargestellt. Sie unterstützen die oben zitierte Schlussfolgerung von Delville [10], weil die Wasser-Kation und Wasser-Ton Wechselwirkungsenergien, die die Hydratationszustände der Zwischenschichtkationen bzw. Silicatschichtoberflächen widerspiegeln, mit steigendem Wassergehalt abnehmen und die Abnahme der Wasser-Kation Energie deutlich steiler ist als die Abnahme der Wasser-Ton Energie. Sobald der Montmorillonit sich jedoch in einen 3-Hydrat-Zustand bei 270 mg/g transformiert, finden keine starken Veränderungen des Hydratationszustands der Silicatschichtoberflächen mehr statt, wie durch das Plateau in der Kurve der Wasser-Ton Energie oberhalb 270 mg/g angedeutet wird. Dies unterstützt die experimentelle

Beobachtung [56], dass in einem 3-Hydrat-Zustand des Na-Montmorillonits Wassermoleküle, die in den expandierenden Schichtzwischenraum eintreten, offensichtlich den Raum zwischen den beiden ersten Wasserschichten auffüllen und nicht den schon gefüllten Raum neben der Silicatschichtoberfläche.

Die innere Energie des Zwischenschichtwassers kann aus dem Verhältnis der Wasser-Wasser Energie (Abbildung 4.3) und der entsprechenden Anzahl von Wassermolekülen berechnet werden. Sie hat Werte von $-13,4 \pm 0,7$, $-17,8 \pm 0,6$ und $-19,0 \pm 0,6$ kJ/mol für 1-, 2- bzw. 3-Hydrat-Zustände bei 173, 255 bzw. 347 mg/g. Diese Werte sind kleiner als die innere Energie des reinen flüssigen MCY Wassers ($-36,4 \pm 0,4$ kJ/mol). Sie stimmen aber mit Delville's Beobachtung [10] überein, dass die innere Energie des Zwischenschichtwassers etwa die Hälfte von dem Wert für reines flüssiges Wasser beträgt. Darüber hinaus entsprechen sie auch der Schlussfolgerung von Sposito und Prost [58], dass die Eigenschaften des Zwischenschichtwassers eher den Eigenschaften einer wässrigen Lösung gleichen als den Eigenschaften des reinen flüssigen Wassers.

4.2.2. Beendigung des kristallinen Aufquellens

Abbildung 4.3 zeigt die Verläufe der Wechselwirkungsenergien zwischen Komponenten des modellierten Systems (linke Ordinate) in Abhängigkeit vom Wassergehalt und den entsprechenden Verlauf der Entfernung zwischen den zwei *substituierten Tetraedern* ($Al_1^{tet}-Al_2^{tet}$, rechte Ordinate), die die zwei tetraedrischen Ladungen der Simulationsbox enthalten (Kapitel 3). Die Kation-Kation Energie nimmt während des Aufquellens tendenziell zu. Außerdem, korreliert der scharfe Anstieg dieses Energiebeitrags bei 328 mg/g sehr gut mit einer deutlichen Verringerung der Entfernung zwischen den substituierten Tetraedern. Beim Aufquellen kann diese Verringerung nur erfolgen, wenn sich die Silicatschichten parallel zur mittleren Ebene des Schichtzwischenraums bewegen. Ferner lässt die inverse Korrelation zwischen Kation-Kation Energie und $Al_1^{tet}-Al_2^{tet}$ Entfernung in Abbildung 4.3 darauf schließen, dass sich während des Aufquellens Na Kationen, die von der Mineraloberfläche dissoziieren [43] und relativ frei im Schichtzwischenraum wandern können [58], neben den negativ geladenen substituierten Tetraedern konzentrieren können, wenn letztere sich infolge der Silicatschichtbewegung parallel zur mittleren Ebene des Schichtzwischenraums nähern. Die starke Zunahme der Konzentration von Na Kationen bei 328 mg/g ist jedoch energetisch ungünstig, wie der starke Anstieg der Kation-Kation Energie zeigt. Andererseits wird dieser Prozess durch die

gleichzeitige Formierung einer besonders günstigen Wasser-Kation Konfiguration kompensiert, wie aus der entsprechenden Abnahme der Wasser-Kation Energie folgt (Abbildung 4.3).

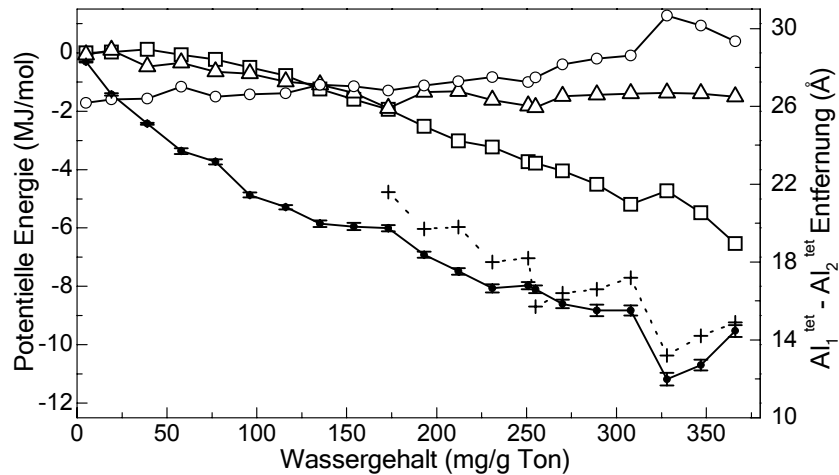


Abbildung 4.3. Potentielle Energien (MJ/mol pro Simulationsbox) von Wasser-Wasser (Vierecke), Wasser-Kation (gefüllte Kreise), Wasser-Ton (Dreiecke) und Kation-Kation (leere Kreise) Wechselwirkungen und Entfernungen zwischen tetraedrischen Substitutionen ($Al_1^{tet}-Al_2^{tet}$, Kreuze, rechte Achse) als Funktionen des Wassergehalts (mg/g Ton). Fehlerbalken, die die Größe der Symbole überschreiten, sind eingezeichnet.

Eine detaillierte Untersuchung der Positionen von Strukturionen und Wassermolekülen bei bestimmten Wassergehalten beweist die Konzentrierung von Na Kationen in der Nähe der substituierten Tetraeder und lässt die Formation von besonderen Strukturen erkennen, die über die gesamte Phase des Monte-Carlo-Gleichgewichtssamplings besteht. Zwei solcher Struktur-“Schnappschüsse” präsentiert Abbildung 4.4, die aus Gründen der Klarheit nur die substituierten Tetraeder, Na Kationen und Wassermoleküle darstellt, die zwei Na Kationen gleichzeitig hydratisieren. Sie zeigen, dass alle 12 Na Kationen bei 328 mg/g (Abbildung 4.4a) und 9 davon bei 347 mg/g (Abbildung 4.4b) gezwungen sind, ein relativ kleines Volumen neben den substituierten Tetraedern zu teilen, das nur ca. 1/5 des Volumens des Schichtzwischenraums in der Simulationsbox beträgt. Infolge dieser Konzentrierung sind sie gezwungen, besondere Strukturen zu bilden, die die Nachteile solcher Nachbarschaft minimieren (siehe den entsprechenden Abstieg der Wasser-Kation Energie in Abbildung 4.3), wie Na-Dreiecksverband oder Na-Tetraeder.

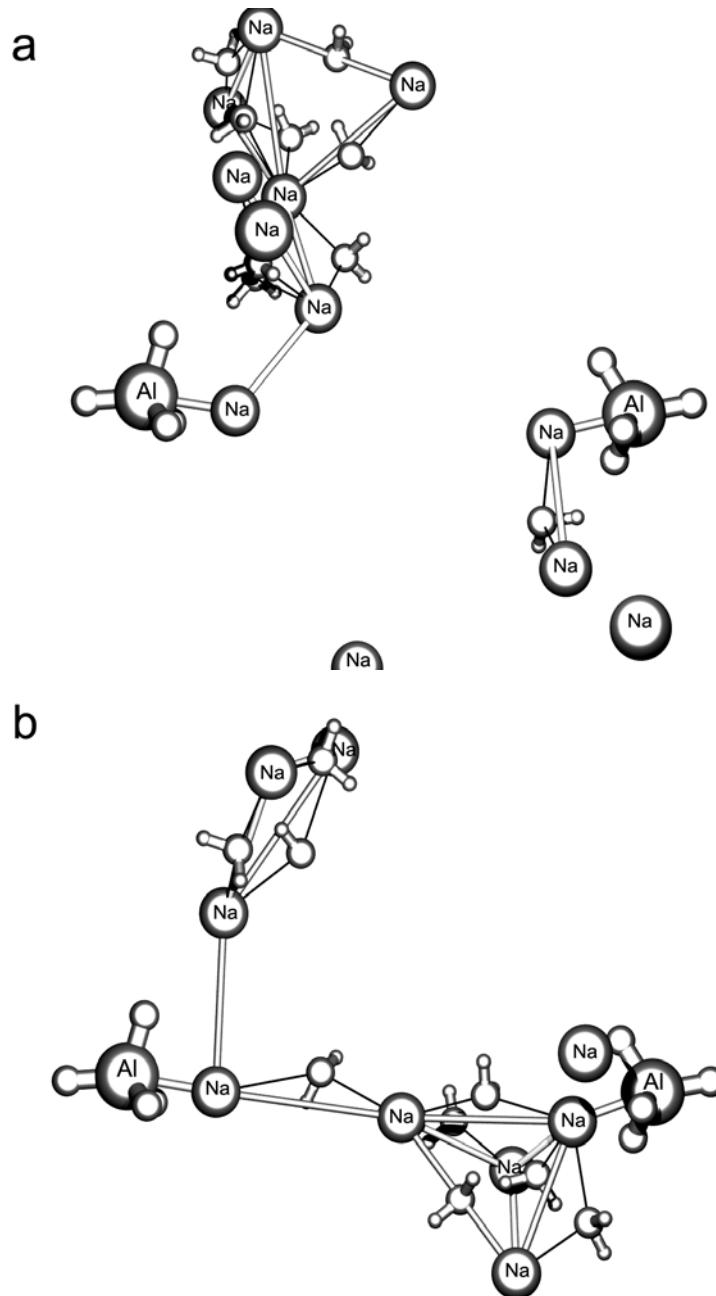


Abbildung 4.4. Zwischenschichtstruktur von Na-Montmorillonit **(a)** bei 18,4 Å und 328 mg/g und **(b)** bei 19,1 Å und 347 mg/g. Nur substituierte Tetraeder, Na Kationen und Wassermoleküle, die gleichzeitig zwei Na Kationen hydratisieren, sind dargestellt. Drei tetraedrische Sauerstoffatome O, die dem Schichtzwischenraum am nächsten sind, definieren die Oberfläche einer Montmorillonit-Schicht. Stäbe zwischen Na und Al kennzeichnen Entfernungen von $\sim 2,3$ Å; Stäbe zwischen Na kennzeichnen Entfernungen im Bereich zwischen $\sim 4,2$ und $\sim 5,4$ Å; dünne schwarze Stäbe zwischen Na und Sauerstoffatomen des Wassers kennzeichnen Entfernungen im Bereich zwischen $\sim 2,3$ und $\sim 3,2$ Å.

In diesen Strukturen sind je zwei Na Kationen mit einem Wassermolekül gleichzeitig koordiniert, wenn der Abstand zwischen den Na Kationen kleiner als $\sim 5,3 \text{ \AA}$ ist. Die Wasserstoff- und Sauerstoffatome der Wassermoleküle sind etwa gleich weit von diesen Na Kationen entfernt. Abbildung 4.4 zeigt auch, dass jedes substituierte Tetraeder mit einem *Innere-Sphäre* Na Kation (inner-sphere Na cation [43]) assoziiert ist. Diese Assoziation bleibt während des Aufquellens bestehen, wie auch von Chang *et al.* [43] in der Simulation beobachtet. Die mittlere Entfernung zwischen Sauerstoffatomen des substituierten Tetraeders und Innere-Sphäre Na Kationen ist $2,35 \text{ \AA}$. Diese Entfernung ist auch als die wahrscheinlichste Entfernung zwischen Na Kationen und Sauerstoffatomen der Wassermoleküle in ihrer ersten Hydratationshülle gefunden worden [14, 60].

Die wichtigste Botschaft der Abbildung 4.4 ist, dass im Quellzustand bei $19,1 \text{ \AA}$ und 347 mg/g Wassergehalt, bei dem das Ende des kristallinen Aufquellens in Experimenten [45-48] beobachtet wird, die Zwischenschichtstruktur ein außergewöhnliches Merkmal zeigt, nämlich dass Montmorillonit-Schichten verriegelt sind durch eine Kette, die aus Sauerstoffatomen der zwei substituierten Tetraeder, zwei Innere-Sphäre Na Kationen, einem Na Kation zwischen diesen zwei Na Kationen und den Sauerstoffatomen der zwei Wassermoleküle besteht, die diese drei Na Kationen hydratisieren und sie damit zusammenhalten (Abbildung 4.4b). In dieser Kette ist die abstoßende elektrostatische Kraft zwischen den positiv geladenen Na und Al Ionen durch die negativ geladenen Sauerstoffatome der substituierten Tetraeder und der Wassermoleküle abgeschirmt. Diese Struktur bildet sich nicht bei den anderen modellierten Schichtabständen, weil sie eine charakteristische Länge besitzt, die wiederum nur einen bestimmten, sehr engen Bereich der Schichtabstände zulässt.

Um zu erläutern, welcher Bereich der Schichtabstände aus dieser kettenartigen Struktur folgt, sei daran erinnert, dass der Schichtabstand als Summe der Dicke einer Silicatschicht ($\sim 6,6 \text{ \AA}$) und der Dicke eines angrenzenden Schichtzwischenraums definiert ist. Die Dicke des Schichtzwischenraums ihrerseits ist die Summe der doppelten Entfernung zwischen der Mineraloberfläche und dem Innere-Sphäre Na Kation ($\sim 2 \times 1,5 = 3 \text{ \AA}$) und der Entfernung zwischen den Ebenen, in denen die Innere-Sphäre Na Kationen einer Kette liegen. In den modellierten Hydratationszuständen variieren die meisten der beobachteten Entfernungen zwischen zwei Na Kationen mit einem gemeinsamen hydratisierenden Wassermolekül zwischen $\sim 4,5 \text{ \AA}$ und $\sim 5,0 \text{ \AA}$ (Abbildungen 4.4, 4.5) mit dem

wahrscheinlichsten Wert von $\sim 4,7 \text{ \AA}$ (Abbildung 4.5). Die Entfernung zwischen den zwei Innere-Sphäre Na Kationen einer Kette kann folglich von $\sim 2 \times 4,5 = 9,0 \text{ \AA}$ bis hin zu $\sim 2 \times 5,0 = 10,0 \text{ \AA}$ variieren mit dem wahrscheinlichsten Wert von $\sim 2 \times 4,7 = 9,4 \text{ \AA}$. Es folgt dann, dass sich die oben beschriebene Kettenstruktur nur im Bereich der Schichtabstände zwischen $\sim 18,6 \text{ \AA}$ ($= 6,6 + 3,0 + 9,0 \text{ \AA}$) und $\sim 19,6 \text{ \AA}$ ($= 6,6 + 3,0 + 10,0 \text{ \AA}$) mit dem wahrscheinlichsten Wert von $\sim 19,0 \text{ \AA}$ bilden kann. Es ist bemerkenswert, dass dieser Wert, der aus der Betrachtung der Länge einer Na-Kette abgeleitet wurde, genau den Schichtabstand voraussagt, bei dem das kristalline Aufquellen aufhört.

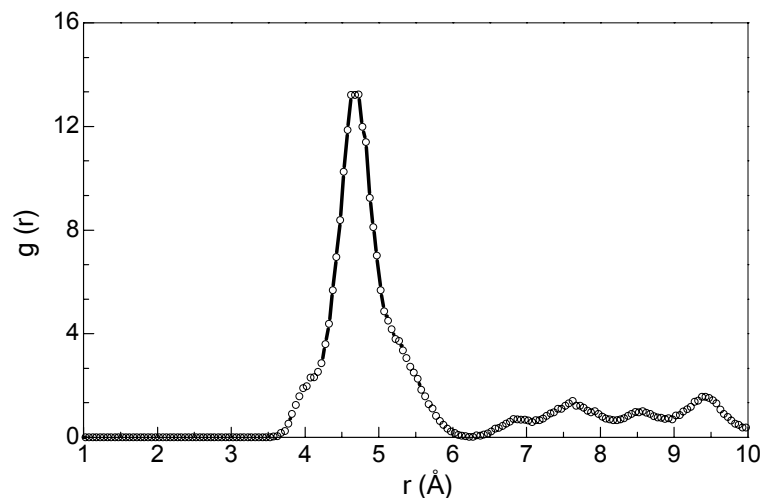


Abbildung 4.5. Radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ für Na-Na Entfernungen in Na-Montmorillonit bei 347 mg/g. $g(r)$ als Funktion dieser Entfernung r (\AA), berechnet nach der Definition von Allen und Tildesley [21].

Zur Beantwortung der Frage, wie viele solcher Na-Ketten im Schichtzwischenraum eines natürlichen Montmorillonit-Teilchens auftreten können, kann folgendermaßen vorgegangen werden. Unter Berücksichtigung der lateralen Dimensionen der Simulationsbox ($\sim 30 \text{ \AA} \times \sim 30 \text{ \AA}$) kann abgeschätzt werden, dass jeder Schichtzwischenraum eines Montmorillonit-Teilchens mit den lateralen Dimensionen von etwa $10000 \text{ \AA} \times 10000 \text{ \AA}$ ungefähr $300 \times 300 = 90000$ Simulationsboxen und daher ebenso viele Na-Ketten enthält, die diesen Schichtzwischenraum bei dem Schichtabstand von $\sim 19 \text{ \AA}$ verriegeln. Es ist außerdem bekannt [61], dass die Schichtladung nicht homogen innerhalb einer Montmorillonit-Schicht verteilt ist, so dass die wirkliche Anzahl solcher Ketten in einem natürlichen Na-Montmorillonit-Teilchen niedriger sein kann, weil wahrscheinlich nicht jede tetraedrische Ladung der tetraedrischen Ladung einer anderen Silicatschicht gegenüber liegt. Trotzdem weist die Tatsache, dass die Entfernung zwischen zwei Innere-

Sphäre Na Kationen einer Na-Kette im Bereich zwischen $\sim 9,0$ Å und $\sim 10,0$ Å variieren kann, darauf hin, dass die Bildung solcher Ketten durch eine gewisse Toleranz gegenüber der Heterogenität der Ladungsverteilung gekennzeichnet ist. Dies kann mit folgender Abschätzung gezeigt werden. Nimmt man an, dass die zwei Innere-Sphäre Na Kationen $\sim 9,0$ Å in Richtung der Normalen zur Mineraloberfläche voneinander entfernt sind, wäre die Entfernung zwischen ihnen nicht größer als $\sim 10,0$ Å, wenn sie weniger als $\sim 4,4$ Å in der Richtung parallel zur Mineraloberfläche entfernt sind ($9^2 + 4,4^2 \approx 10^2$). Die laterale Entfernung zwischen den tetraedrischen Substitutionen kann dann sogar größer sein, weil die Linie zwischen Na und Al^{tet} auch nicht rechtwinklig zur Mineraloberfläche sein kann. Aus diesen Betrachtungen kann geschlossen werden, dass die Zahl der Na-Ketten pro Schichtzwischenraum in einem natürlichen Na-Montmorillonit-Teilchen nicht viel kleiner sein kann als die Zahl der Simulationsboxen (90000).

Diese Ketten wirken als effektiver Riegel des Schichtzwischenraums in diesem besonderen Zustand bei ~ 19 Å, so dass das kristalline Aufquellen aufhört. Erst wenn die Menge Wasser in seiner Nähe einen kritischen Wert erreicht hat, wird der Schichtzwischenraum entriegelt. Der kritische Wert kann auf ~ 850 mg/g abgeschätzt werden. Er ergibt sich aus der Beobachtung, dass Schichtzwischenräume bei ~ 350 mg/g verriegelt werden und dass der letzte verriegelte Zustand verschwindet, wenn der gesamte Wassergehalt eines Teilchens den Wert von ~ 1200 mg/g erreicht, also um ~ 850 mg/g erhöht worden ist. Sobald die Kette gebrochen ist, springt der Schichtabstand augenblicklich von ~ 19 Å auf ~ 40 Å. Weiteres Wasser, das das Montmorillonit-Teilchen infolge der Befeuchtung erreicht, wird in Portionen entsprechend ~ 850 mg/g durch die verbliebenen verriegelten Schichtzwischenräume absorbiert, bis alle Ketten aufgebrochen sind. Erst danach kann der nächste, der osmotische Bereich des Aufquellens fortgesetzt werden.

Es gibt noch weitere Belege für die Richtigkeit der Annahme von Na-Ketten als Riegel beim Aufquellen des Na-Montmorillonits: Fink und Thomas [47] haben beobachtet, dass die verbotenen Schichtabstände nur für solche Na-Smektite charakteristisch sind, die tetraedrische Ladungen zusammen mit oktaedrischen Ladungen enthalten (Wyoming und Otay Montmorillonite sowie Garfield Nontronit), wohingegen ein Na-Smektit mit nur oktaedrischen Ladungen (Hectorit) während des ganzen untersuchten Bereichs frei aufquillt und keine verbotenen Schichtabstände zeigt. Diese Beobachtung unterstützt die

Annahme, dass sich die kettenähnliche Struktur, die den Schichtzwischenraum verriegelt, nur zwischen substituierten Tetraedern des Na-Montmorillonits bilden kann.

Das Experiment von Fink und Thomas [47] hat auch gezeigt, dass unter drei Smektiten mit etwa gleichen oktaedrischen Ladungen, die Lücke der verbotenen Schichtabstände für einen Smektit mit dem Verhältnis der tetraedrischen zur oktaedrischen (t/o) Ladung von $\sim 1,4$ doppelt so breit ist wie für einen Smektit mit dem t/o Ladungsverhältnis von 0,6. Ein weiterer Anstieg des t/o Ladungsverhältnisses von $\sim 1,4$ auf $\sim 2,8$ im dritten untersuchten Smektit hat jedoch keine zusätzliche Ausweitung der Lücke der verbotenen Schichtabstände zur Folge. Die Abhängigkeit der Lückenbreite von dem t/o Ladungsverhältnis kann wie folgt erklärt werden. Eine Na-Kette besteht aus zwei Innere-Sphäre Na Kationen, die die tetraedrischen Substitutionen kompensieren. Außerdem enthält sie ein dissoziiertes Na Kation in der Kettenmitte, das eine oktaedrische Substitution kompensiert. Im modellierten Na-Montmorillonit enthält die Simulationsbox neben zehn oktaedrischen Substitutionen nur zwei tetraedrische Substitutionen, so dass sich nur eine Na-Kette pro Simulationsbox bilden kann. Das t/o Ladungsverhältnis ist hier 0,2. In einem anderen Na-Smektit mit einem t/o Ladungsverhältnis von 0,5 und der gleichen Gesamtladung ($12e$) würde die Simulationsbox schon vier Innere-Sphäre Na Kationen und acht dissoziierte Na Kationen enthalten, so dass die Bildung von zwei Na-Ketten möglich wäre. Für die Gesamtladung $12e$ ist 4 die theoretisch höchstmögliche Anzahl von Na-Ketten, die sich offensichtlich bei einem t/o Ladungsverhältnis von 2,0 einstellen könnte. Dabei würde aus je zwei Innere-Sphäre Na Kationen und einem dissoziierten Na Kation eine Na-Kette gebildet. Eine Erhöhung der Anzahl der Na-Ketten pro Simulationsbox bei Beibehaltung der lateralen Dimensionen des Mineralteilchens bedeutet die entsprechende Erhöhung der Anzahl der Na-Ketten pro Schichtzwischenraum und somit die Verstärkung des Verriegelungseffektes. Das hat zur Folge, dass sich die Lücke der verbotenen Schichtabstände aufweitet, weil jetzt mehr externes Wasser nötig ist, um eine erhöhte Anzahl von Ketten zu sprengen. Wegen der heterogenen Verteilung der Schichtladungen in Smektiten [61] wird es jedoch eine kleinere als die höchstmögliche Zahl von Na-Ketten sein, die schon für niedrigere Werte des t/o Ladungsverhältnisses erreicht wird. Das ist in guter Übereinstimmung mit den Resultaten des Experiments von Fink und Thomas [47].

Suquet *et al.* [62] haben die Hydratation des Saponits, einem Smektit mit negativer Schichtladung infolge ausschließlich tetraedrischer Substitutionen, untersucht. Diese Untersuchung hat gezeigt, dass der 2-Hydrat-Zustand des Na-Saponits (bei 15,2 Å) die beste Organisation der kristallinen Struktur hat und dass die dreidimensionale Anordnung des hydratisierten Saponit nur durch die Bildung der relativ starren Ketten erklärt werden kann, die aus einem Na Kation, zwei substituierten Tetraedern der gegenüberliegenden Silicatschichten und zwei Wassermolekülen bestehen. Diese Wassermoleküle hydratisieren das Na Kation und sind gleichzeitig durch Wasserstoffbrückenbindungen mit Sauerstoffatomen dieser substituierten Tetraeder verbunden. Die dreidimensionale Anordnung des Na-Saponits wird durch die Transformation aus dem dehydrierten in den 1-Hydrat- und dann in den 2-Hydrat-Zustand verbessert. Diese Verbesserung findet dank der Verlagerung der Silicatschichten statt, die eine Annäherung der substituierten Tetraeder zur Folge hat und damit die Bildung solcher Ketten ermöglicht [62]. Diese Beobachtungen unterstützen den Befund in dieser Arbeit, dass sich eine beständige, kettenähnliche Struktur zwischen substituierten Tetraedern der gegenüberliegenden Silicatschichten bilden kann und dass ein Na Kation mit zwei hydratisierenden Wassermolekülen an der Bildung einer solchen Struktur teilnimmt.

Auch hydratisierter K-Montmorillonit, in dem K^+ Kationen als Innere-Sphäre Kationen mit substituierten Tetraedern [64] ähnlich dem Na-Montmorillonit assoziiert sind, zeigt eine Lücke der verbotenen Schichtabstände [46, 48]. Andererseits zeigt hydratisierter Li-Montmorillonit, in dem Li^+ Kationen von der Silicatschichtoberfläche durch ihre Hydratationshüllen [63] abgetrennt und nicht mit substituierten Tetraedern assoziiert sind, keine solche Lücke [46-48]. Diese Tatsache stellt eine weitere Unterstützung dar für die Annahme über die Rolle von substituierten Tetraedern und Innere-Sphäre Kationen bei der Verriegelung des Schichtzwischenraums.

4.3. Schlussfolgerungen

Die Befunde zur Begründung für die Beendigung des kristallinen Aufquellens des Na-Montmorillonits bei ~ 19 Å und für die Existenz der verbotenen Schichtabstände zwischen ~ 19 Å und ~ 40 Å, wie sie in Experimenten [45-48] beobachtet worden sind, legen folgende Interpretation und bildhafte Darstellung nahe: Im Bereich zwischen dem kristallinen und osmotischen Aufquellen, der sich bei Wassergehalten von ~ 350 bis hin zu 1200 mg/g erstreckt [45-48], funktioniert ein Montmorillonit-Teilchen wie eine Reihe von

Schaltern, wenn die Schichtzwischenräume, einer nach dem anderen, eine wohl definierte Zahl von Wassermolekülen aufnehmen. Das hat zur Folge, dass die benachbarten Na-Montmorillonit Schichten auf mehr als das Doppelte der ursprünglichen Entfernung auseinander springen [45-48]. In diesem Bereich des Aufquellens existieren nur zwei bestimmte Schichtabstände im Na-Montmorillonit: *verriegelte* Schichtabstände von $\sim 19 \text{ \AA}$ und *unverriegelte* Schichtabstände von $\sim 40 \text{ \AA}$. Alle dazwischen liegenden Schichtabstände sind verboten. Schichtabstände werden verriegelt durch die Bildung von Ketten aus substituiertem Tetraeder – Na Kation – Wassermolekül – Na Kation – Wassermolekül – Na Kation – substituiertem Tetraeder zwischen gegenüberliegenden Silicatschichten. Sobald sich eine kritische Wassermenge, die ausreicht, um den Wassergehalt um $\sim 850 \text{ mg/g}$ zu erhöhen, neben einem verriegelten Schichtzwischenraum sammelt, wird eine solche Kette gebrochen, und der Schichtzwischenraum öffnet sich, um dieses Wasser zu absorbieren und seinen Schichtabstand auf $\sim 40 \text{ \AA}$ zu erhöhen. Erst wenn alle verriegelten Schichtzwischenräume verschwunden sind, kann osmotisches Aufquellen beginnen.

Die Bildung einer solchen Kettenstruktur erfordert die Existenz der oktaedrischen und tetraedrischen Substitutionen in den Silicatschichten und das Vorhandensein von Na Kationen, die mit substituierten Tetraedern assoziiert sind. Diese Kettenstruktur erklärt das Auftreten einer Lücke zwischen kristallinem und osmotischem Aufquellen und erlaubt die Voraussage eines Schichtabstandes, bei dem das kristalline Aufquellen aufhört. Die Simulationen in dieser Arbeit zeigen auch, dass es möglich ist, einige Details des Aufquellens von Na-Montmorillonit zu untersuchen, und regen weitere Anwendungen der beschriebenen Modelle und Methoden an.

5. Untersuchungen zu Na^+ + Mg^{2+} - und Mg^{2+} -Montmorilloniten

5.1. Stand des Wissens zum Quellverhalten von Na/Mg-Montmorilloniten

Natürlich vorkommender Montmorillonit enthält meistens mehrere verschiedene Zwischenschichtkationen, neben Na^+ beispielsweise auch K^+ , Mg^{2+} oder Ca^{2+} [30, 61], die die negative Ladung der benachbarten Silicatschichten kompensieren. Er kann entweder homoionisch bezüglich jedes einzelnen dieser Kationen sein oder eine Mischung von ihnen enthalten. Wenn monovalente und bivalente Kationen innerhalb eines Montmorillonit-Teilchens vorkommen, findet eine teilweise oder sogar vollständige Entmischung von Kationen statt, so dass innerhalb eines Mineralteilchens einige Schichtzwischenräume überwiegend oder sogar ausschließlich monovalente Kationen enthalten, wohingegen andere überwiegend oder sogar ausschließlich mit bivalenten Kationen besetzt sind [65-67].

In ihrem Experiment mit einem Na-reichen Wyoming Montmorillonit, der auch geringe Anteile von Ca^{2+} und Mg^{2+} in Schichtzwischenräumen enthält, haben Kraehenbuehl *et al.* [68] Schichtabstände beobachtet, die sich bei niedrigen Wassergehalten deutlich von denen unterscheiden, die für einen reinen Wyoming Na-Montmorillonit [45, 54] typisch sind. Außerdem haben Simulationsuntersuchungen [70, 71] gezeigt, dass Schichtabstände eines reinen Ca-Montmorillonits etwas niedriger oder vergleichbar mit denen eines reinen Na-Montmorillonits im entsprechenden Bereich der Wassergehalte sind. Der Unterschied der Schichtabstände zwischen dem Na-reichen/Ca+Mg-armen und dem reinen Na-Montmorillonit ist also offensichtlich eher den Mg^{2+} Ionen als den Ca^{2+} Ionen im Wyoming Montmorillonit [68] zuzuschreiben. Dies wird durch die experimentellen Ergebnisse von Cases *et al.* [72] unterstützt, die das Aufquellen von homoionischen Montmorilloniten mit bivalenten Kationen intensiv untersucht haben. Sie haben festgestellt, dass reiner Mg Montmorillonit durch eine Dominanz von 2-Hydrat-Zuständen in einem weiten Bereich des Wassergehalts gekennzeichnet ist. Ihre Ergebnisse zeigen auch, dass das Quellverhalten der reinen Mg- und der reinen Ca-Montmorillonite tatsächlich sehr unterschiedlich ist, weil Montmorillonite mit den kleineren Mg^{2+} Kationen die 2-Hydrat-Zustände bereits bei niedrigeren Wassergehalten bilden als solche mit Ca^{2+} Kationen. Daraus folgt, dass schon der Austausch relativ kleiner Mengen an Zwischenschicht- Na^+ Kationen gegen Mg^{2+} Kationen in einem zuvor homoionischen Na-

Montmorillonit die Quelleigenschaften bei niedrigen Wassergehalten erheblich ändert. Das kann im Hinblick auf die Verwendung von natürlichem Montmorillonit in der Endlagertechnik von großer Bedeutung sein, weil das Quellvermögen bei Zutritt von Wasser die Schließung von Rissen und Klüften sichern soll. Es ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass der von Kraehenbuehl *et al.* untersuchte Montmorillonit [68] in Schweden und der Schweiz für die Verwendung als Verfüll- und Verschlussmaterial vorgeschlagen worden ist.

Um die Dominanz der Mg^{2+} Kationen beim Quellvorgang zu prüfen, sind Simulationen der Hydratation eines Wyoming Montmorillonits, der entweder nur Mg^{2+} Kationen oder Na^+ und Mg^{2+} Kationen in den gleichen Schichtzwischenräumen enthält, durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sollen das Verständnis verbessern, wie und im welchen Umfang die Anwesenheit von Mg^{2+} Kationen den Ablauf des Aufquellens eines Na-reichen Montmorillonit beeinflusst. Bisherige Simulationsuntersuchungen [9, 73] zu dieser Fragestellung haben nur einen hypothetischen Montmorillonit ohne tetraedrische Substitutionen [9] und einen hypothetischen Beidellit ohne oktaedrische Substitutionen [73] bei nur einem einzigen Wassergehalt [9, 73] oder im dehydrierten Zustand [9] betrachtet, obwohl ein Wyoming Montmorillonit per Definition sowohl tetraedrische als auch oktaedrische Substitutionen enthält. Deshalb sollen nun Untersuchungen dieser Arbeit neue Informationen über den Ablauf des Aufquellens und über die Zwischenschichtstrukturen des reinen Mg-Montmorillonits und des Na+Mg-Montmorillonits sowie ihre Abhängigkeit von der Hydratation der Mg^{2+} Kationen liefern.

5.2. Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen

5.2.1. Quellverhalten der Na-, Na+Mg- und Mg-Montmorillonite

Die berechneten Schichtabstände für Na-, Na+Mg- und Mg-Montmorillonite sowie experimentelle Schichtabstände [68] für Montmorillonit mit derselben chemischen Formel (siehe Kapitel 3) sind als Funktion des Wassergehalts in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass der stufenartige Anstieg des Schichtabstands des Montmorillonits durch die Transformation von dem 1-Hydrat- in den 2-Hydrat-Zustand gekennzeichnet ist. Infolge des Austauschs von Na^+ gegen Mg^{2+} Kationen im Schichtzwischenraum ist dieser Anstieg zu niedrigeren Wassergehalten von 193 zu 169 bzw. zu 97 mg/g im Na-, Na+Mg- bzw. Mg-Montmorillonit versetzt. Abbildung 5.1 macht auch deutlich, dass die

Quellkurve, die in der experimentellen Untersuchung [68] des Na-reichen/Mg-armen Wyoming Montmorillonits beobachtet worden ist, erstaunlicherweise durch die Quellkurve für den Mg-Montmorillonit und nicht durch die für den Na+Mg- oder den Na-Montmorillonit am besten angenähert wird.

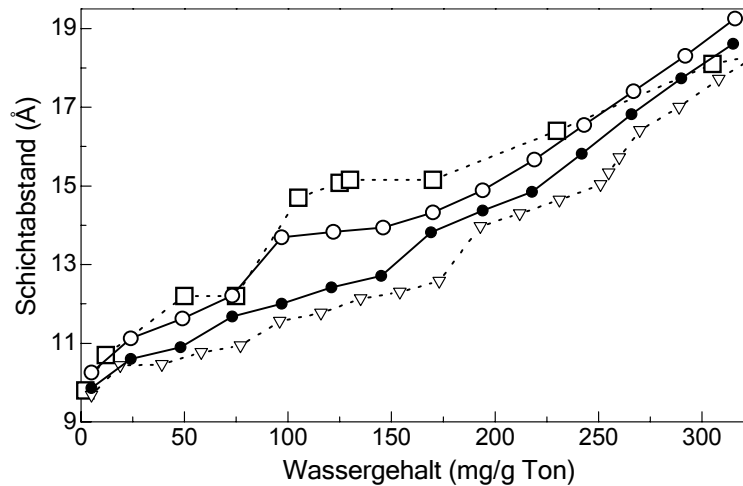


Abbildung 5.1. Experimentelle und berechnete Schichtabstände (Å) von Montmorillonit als Funktion des Wassergehalts (mg/g Ton). Berechnete Werte: Na+Mg-Montmorillonit – gefüllte Kreise, Mg-Montmorillonit – leere Kreise, Na-Montmorillonit (Kapitel 4) – Dreiecke. Experimentelle Werte von Kraehenbuehl *et al.* [68] – Quadrate. Fehlerbalken sind für modellierte Werte nicht gezeigt, weil sie die Größe der Symbole nicht überschreiten.

Die Schichtabstände, die in dieser Arbeit für Mg-Montmorillonit berechnet worden sind, stimmen gut überein mit den experimentellen Werten für den reinen Wyoming Mg-Montmorillonit [69, 72] (z.B. berechneter Schichtabstand von $13,83 \pm 0,07$ Å bei 122 mg/g (Abbildung 5.1) verglichen mit 13,9 Å bei ~110 mg/g im Experiment [69]). Die experimentell bestimmten Schichtabstände für den Na-reichen/Mg-armen Montmorillonit [68] sind jedoch deutlich größer bei Wassergehalten zwischen ~100 und ~200 mg/g. Unter der Berücksichtigung einer teilweisen oder sogar vollständigen Entmischung von monovalenten und bivalenten Kationen in einem Montmorillonit-Teilchen [65-67] kann die folgende Erklärung für diesen Unterschied und für die Tatsache, dass die Quellkurve des Na-reichen/Mg-armen Montmorillonits im Experiment [68] durch die Quellkurve für Mg-Montmorillonit am besten angenähert wird, gegeben werden. Dabei ist die Betrachtung der potentiellen Gesamtenergien der Systeme sehr hilfreich.

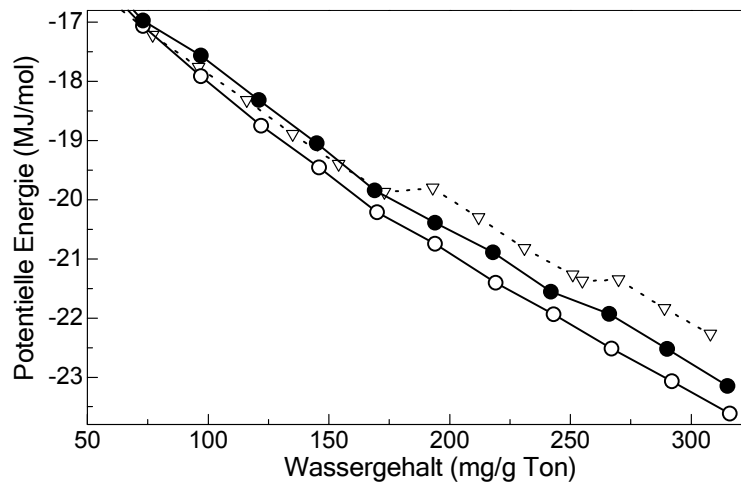


Abbildung 5.2. Potentielle Gesamtenergien (MJ/mol pro Simulationsbox) von Montmorillonit als Funktion des Wassergehalts (mg/g Ton): Na+Mg-Montmorillonit – gefüllte Kreise; Mg-Montmorillonit – leere Kreise; Na-Montmorillonit (Kapitel 4) – Dreiecke. Fehlerbalken sind für modellierte Werte nicht gezeigt, weil sie die Größe der Symbole nicht überschreiten.

Abbildung 5.2, die die berechneten potentiellen Gesamtenergien für die drei modellierten Montmorillonite in Abhängigkeit vom Wassergehalt darstellt, zeigt, dass die potentielle Gesamtenergie für Mg-Montmorillonit oberhalb von ~ 100 mg/g niedriger wird als die für Na-Montmorillonit. Dies ist besonders ausgeprägt im Bereich zwischen ~ 160 und ~ 200 mg/g durch den nach oben gerichteten Versatz der Energiekurve für Na-Montmorillonit. Es kann deshalb geschlossen werden, dass Wassermoleküle, die ein Montmorillonit-Teilchen mit einigen reinen Mg^{2+} sowie überwiegend Na^+ -besetzten Schichtzwischenräumen erreichen, eher in die Schichtzwischenräume mit Mg^{2+} Kationen als in solche mit Na^+ Kationen eintreten werden, weil dies zu einer niedrigeren potentiellen Gesamtenergie des ganzen Teilchens führt. Das bedeutet, dass durch Wasseraufnahme die reinen Mg-Schichtzwischenräume den Wassergehalt von ~ 200 mg/g und den Schichtabstand von ~ 15 Å (Abbildung 5.1) vor den zahlreicheren reinen Na-Schichtzwischenräumen erreichen. Dies hat zur Folge, dass eine relativ kleine Anzahl der reinen Mg-Schichtzwischenräume den Wert des Schichtabstands dominiert, während die deutlich zahlreicheren reinen Na-Schichtzwischenräume den insgesamt niedrigeren Wassergehalt des Montmorillonit-Teilchens bestimmen. Dies erklärt, warum der Schichtabstand von ~ 15 Å im Experiment [68] schon bei ~ 100 mg/g beobachtet worden ist und keine signifikanten Veränderungen bis hin zu ~ 200 mg/g erkennbar sind, wenn die reinen Na-Schichtzwischenräume weiteres Wasser absorbieren. Die Tatsache, dass die

berechneten Schichtabstände oberhalb ~ 270 mg/g höher sind als die, die im Experiment [68] beobachtet worden sind, stimmt gut überein mit der Schlussfolgerung [74, 75], dass in diesem Bereich der Wassergehalte Wassermoleküle zunehmend an der äußeren Oberfläche des Tonmineralteilchens absorbiert werden, wo sie nicht zum Anstieg der Schichtabstände beitragen.

Die Quellkurven für Na- und Mg-Montmorillonite unterscheiden sich außerdem durch eine Differenz des Schichtabstands von $\sim 2,1$ Å bei ~ 100 mg/g (Abbildung 5.1). Dieser Unterschied ist durch den Vergleich der Anordnung der Wassermoleküle um das Na^+ bzw. um das Mg^{2+} Kation zu erklären. Bei diesem Wassergehalt wird die Geometrie der Hydratationshüllen der Na^+ Kationen durch die unmittelbare Nähe der Silicatschichten geprägt und ist infolgedessen planar ausgebildet (Abbildung 5.3). Bei den stark hydratisierten Mg^{2+} Kationen [76] wird die Geometrie der ersten Hydratationshüllen durch die Kationen selbst bestimmt und ist bei demselben Wassergehalt oktaedrisch gestaltet (Abbildung 5.4a). In diesem Fall beeinflussen die Silicatschichten lediglich die Orientierung der Oktaeder um die Mg^{2+} Kationen herum und die planare Geometrie ihrer zweiten Hydratationshüllen, so dass die Wassermoleküle der ersten und der zweiten Hydratationshülle zwei etwa gleich stark besetzte Schichten jeweils in der Nähe der sich gegenüberliegenden Silicatschichten bilden (Abbildung 5.4b). Ein solcher kombinierter Einfluss der Hydratationseigenschaften der Zwischenschichtkationen und der Silicatschichten auf die Struktur des Zwischenschichtwassers führt zur Transformation des Mg-Montmorillonits in den 2-Hydrat-Zustand bei dem Wassergehalt, bei dem Na-Montmorillonit noch in den 1-Hydrat-Zustand transformiert, und somit zum oben genannten Unterschied der Schichtabstände.

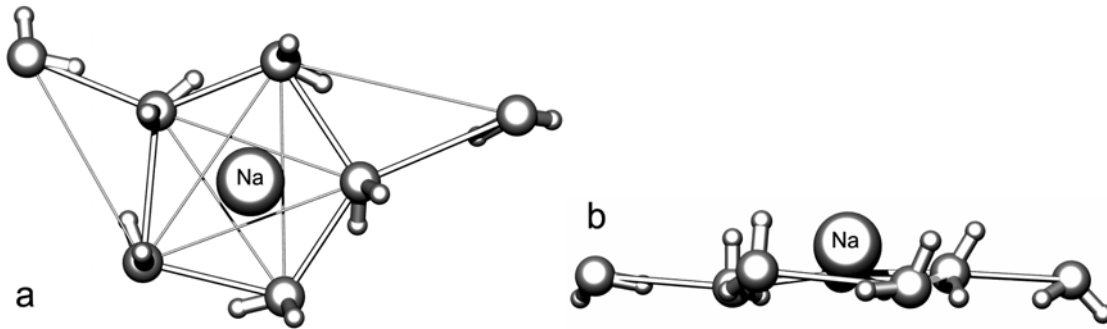


Abbildung 5.3. Hydratationshülle eines Na^+ Kations im Na-Montmorillonits bei 96 mg/g, (a) von oben und (b) von der Seite gesehen. Es werden nur ein Na^+ Kation und die Wassermoleküle im Umkreis von 5,5 Å gezeigt. Dicke und dünne Stäbe verbinden erstnächste bzw. zweitnächste Sauerstoffatome der Wassermoleküle im Bereich von 2,68 bis 3,30 Å bzw. von 4,29 bis 4,74 Å.

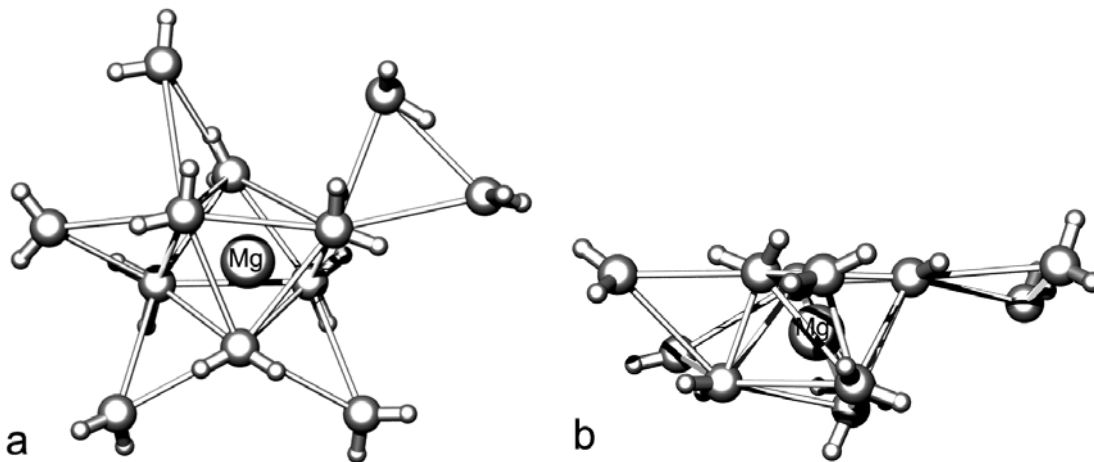


Abbildung 5.4. Hydratationshülle eines Mg^{2+} Kations im Mg-Montmorillonits bei 97 mg/g, (a) von oben und (b) von der Seite gesehen. Es werden nur ein Mg^{2+} Kation und die Wassermoleküle im Umkreis von 5,5 Å gezeigt. Dicke Stäbe verbinden erstnächste bzw. zweitnächste Sauerstoffatome der Wassermoleküle im Bereich von 2,70 bis 3,38 Å.

5.2.2. Energien der Kation-, Ton- und Wasser-Wasser Wechselwirkungen

Die berechneten potentiellen Energien der Wechselwirkungen pro Simulationsbox für die modellierten Na+Mg- und Mg-Montmorillonite sind in Abhängigkeit vom Wassergehalt in Abbildung 5.5 dargestellt. Aus den Verläufen der Energiebeiträge kann geschlossen werden, dass die Energie, die für Aufweitung des Schichtzwischenraums des Montmorillonits nötig ist, überwiegend von der Hydratation der Zwischenschichtkationen (stark sinkende Wasser-Kation Energie) und zu einem geringeren Umfang von der

Hydratation der Schichten des Montmorillonits (langsam sinkende Wasser-Ton Energie) kommt. Das ist bereits von Delville vermutet worden [10], obwohl er diese Energien nur für einen einzigen Wassergehalt bestimmt hat.

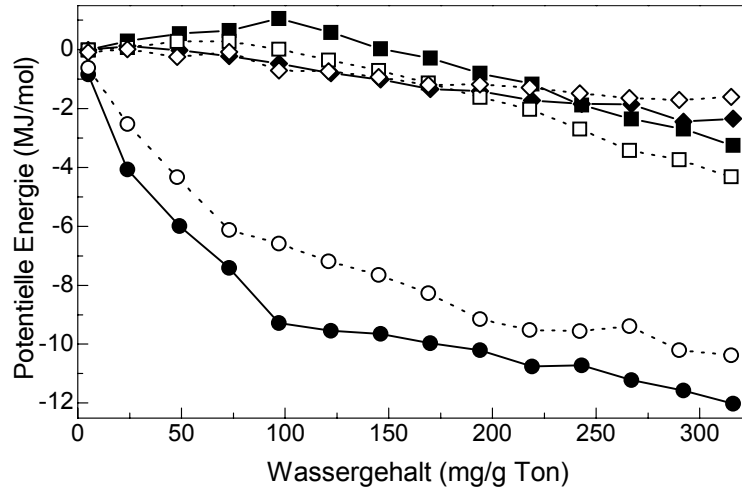


Abbildung 5.5. Potentielle Energien (MJ/mol pro Simulationsbox) der Wasser-Wasser (Quadrate), Wasser-Kation (Kreise) und Wasser-Ton (Rauten) Wechselwirkungen als Funktionen des Wassergehalts (mg/g Ton) im Na+Mg-Montmorillonit (leere Symbole) und Mg-Montmorillonit (gefüllte Symbole). Fehlerbalken sind für modellierte Werte nicht gezeigt, weil sie die Größe der Symbole nicht überschreiten.

Der Verlauf der Wasser-Kation Energie spiegelt den Aufbau der Hydratationshüllen um die Zwischenschichtkationen und die Bildung der assoziierten Wasserschichten zwischen den Silicatschichten [58] wider und teilt sich klar in zwei Phasen auf (Abbildung 5.5). Für Na+Mg-Montmorillonit endet der anfängliche, steil abfallende Teil der Wasser-Kation Energiekurve, sobald sich der *I*-Hydrat-Zustand bei 73 mg/g bildet. Bei Mg-Montmorillonit ist die anfängliche starke Abnahme der Wasser-Kation Energie Folge des Aufbaus sowohl der ersten als auch der zweiten Hydratationshüllen um die Mg^{2+} Kationen. Diese Phase der Hydratation der Kationen hört bei 97 mg/g auf (Abbildung 5.5), wo die ersten und die zweiten Hydratationshüllen aus je sechs Wassermolekülen bestehen (Abbildung 5.4a). Die weitere Abnahme der Wasser-Kation Energie ist bedingt durch den anhaltenden Aufbau der zweiten Hydratationshülle, die aus neun Wassermolekülen pro Mg^{2+} Kation bei 219 mg/g und aus zehn bei 292 mg/g besteht. Auf einen solchen Verlauf der Hydratation der bivalenten Zwischenschichtkationen im Montmorillonit ist auch in experimentellen Arbeiten [58] hingewiesen worden.

Wenn in der Simulation der 1-Hydrat-Zustand bei 49 mg/g gebildet wird, haben Mg^{2+} Kationen vier Wassermoleküle in ihren ersten Hydratationshüllen (Abbildung 5.6). Das bedeutet eine weitere Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen [58]. Ein Vergleich der Abbildungen 5.3a, 5.4a und 5.6a legt einen weiteren Unterschied zwischen den Hydratationshüllen von Na^+ und Mg^{2+} Kationen im Montmorillonit offen. In der Hydratationshülle des Mg^{2+} neigt jedes Wassermolekül der ersten Hydratationshülle dazu, zwei Wasserstoffatome zur Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen mit Wassermolekülen der zweiten Hydratationshülle zu spenden und keine Wasserstoffbrückenbindungen zu akzeptieren (Abbildungen 5.4a und 5.6a). In der Hydratationshülle des Na^+ kann die Situation ganz anders sein, wie z.B. im 1-Hydrat-Zustand (Abbildung 5.3a), in dem jedes Wassermolekül der ersten Hydratationshülle eine Wasserstoffbrückenbindung den anderen Wassermolekülen der ersten Hydratationshülle spendet und dabei bis zu zwei Wasserstoffbrückenbindungen akzeptiert.

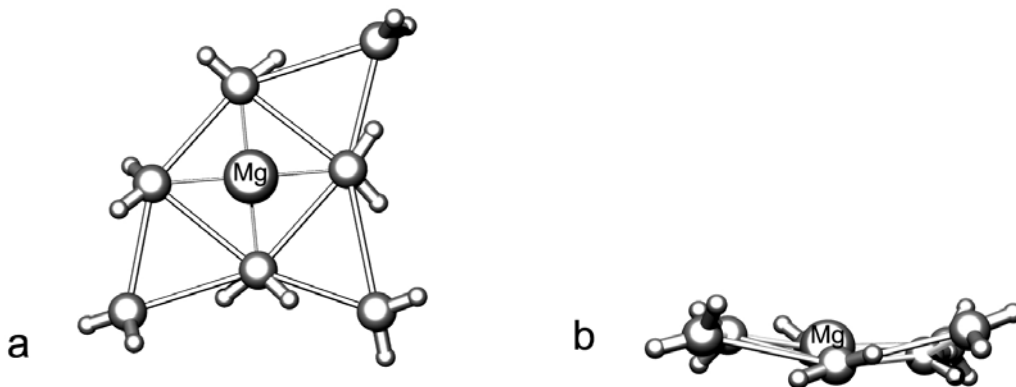


Abbildung 5.6. Hydratationshülle eines Mg^{2+} Kations im Mg-Montmorillonits bei 49 mg/g, (a) von oben und (b) von der Seite gesehen. Es werden nur ein Mg^{2+} Kation und die Wassermoleküle im Umkreis von 5,5 Å gezeigt. Dicke und dünne Stäbe verbinden erstnächste bzw. zweitnächste Sauerstoffatome der Wassermoleküle im Bereich von 2,70 bis 3,09 Å bzw. von 3,82 bis 4,03 Å.

Der Anstieg der Wasser-Wasser Energie auf 1059 ± 71 kJ/mol bei 97 mg/g (Abbildung 5.5) findet infolge der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen statt, die um dasselbe stark hydratisierte Mg^{2+} Kation angeordnet sind. Dies unterscheidet sich deutlich von dem Fall des Na- und Na+Mg-Montmorillonits, wo die nur begrenzt stark hydratisierten [77] und durch eine deutlich niedrigere Hydratationsenergie gekennzeichneten [76] Na Kationen die Anordnung der Wassermoleküle der ersten

Hydratationshülle nicht so stark wie Mg^{2+} Kationen beeinflussen können. Die Wasser-Wasser Energie hat einen Wert von -220 ± 55 kJ/mol bei 77 mg/g im Na-Montmorillonit (Kapitel 4), so dass im Na+Mg-Montmorillonit ihr Anstieg auf 293 ± 47 kJ/mol bei 73 mg/g (Abbildung 5.5) ausschließlich den Zwischenschicht- Mg^{2+} Kationen zuzuordnen ist. Wenn der Wassergehalt weiter zunimmt, beginnt die Wasser-Wasser Energie zu sinken wegen der attraktiven Wechselwirkungen der Wassermoleküle der ersten mit denen der zweiten Hydratationshülle und der attraktiven Wechselwirkungen der Wassermoleküle der zweiten Hydratationshülle mit den freien Wassermolekülen, die keine Kationen hydratisieren.

Um zwischen den Wassermolekülen der ersten und der zweiten Hydratationshülle sowie den freien Wassermolekülen zu unterscheiden, sind in dieser Arbeit die mittleren Werte der Wasser-Kation und Wasser-Wasser Energien berechnet worden. Abbildung 5.7 zeigt die mittleren potentiellen Energien der Wassermoleküle in Abhängigkeit von ihrer Position zwischen den Silicatschichten am Beispiel von Mg-Montmorillonit bei einem Wassergehalt von 292 mg/g, dem insgesamt 240 Wassermoleküle pro Simulationsbox entsprechen. Abbildung 5.7a ermöglicht die Identifizierung der 36 Wassermoleküle, die durch die niedrigste mittlere Wasser-Kation Energie (-208 ± 13 kJ/mol) gekennzeichnet sind und somit den ersten Hydratationshüllen um die sechs Mg^{2+} Kationen der Simulationsbox zugeordnet werden können. Die Wassermoleküle der ersten Hydratationshüllen sind auch in Abbildung 5.7b klar erkennbar, weil sie die höchste mittlere Wasser-Wasser Energie (72 ± 14 kJ/mol) besitzen. Dieser Energiewert ist positiv wegen der offensichtlich abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen, die denselben ersten Hydratationshüllen angehören. Die 60 Wassermoleküle der zweiten Hydratationshüllen haben mittlere Wasser-Kation und Wasser-Wasser Energien von -51 ± 14 bzw. -9 ± 17 kJ/mol. Ihre Anzahl kann mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktion der Sauerstoffatome der Wassermoleküle um Mg^{2+} Kationen identifiziert werden (siehe 5.2.3). Die restlichen freien Wassermoleküle (144 pro Simulationsbox) bilden ein Wassernetzwerk zwischen den einzelnen Hydratationshüllen der Zwischenschichtkationen und den Silicatschichten. Sie haben mittlere Wasser-Kation und Wasser-Wasser Energien von -7 ± 10 bzw. -52 ± 16 kJ/mol. Der letzte Wert ist niedriger als der Wert von $-41,5$ kJ/mol für die innere Energie des reinen flüssigen Wassers, der aus dem experimentellen Wert für die Verdunstungswärme abgeleitet worden ist [33]. Dies entspricht der Tatsache, dass die Struktur des Zwischenschichtwassers gespannt ist, und zwar wegen des Einflusses der

Silicatschichten [58] und der einzelnen, in hohem Maße strukturierten Hydratationshüllen um die Mg^{2+} Kationen.

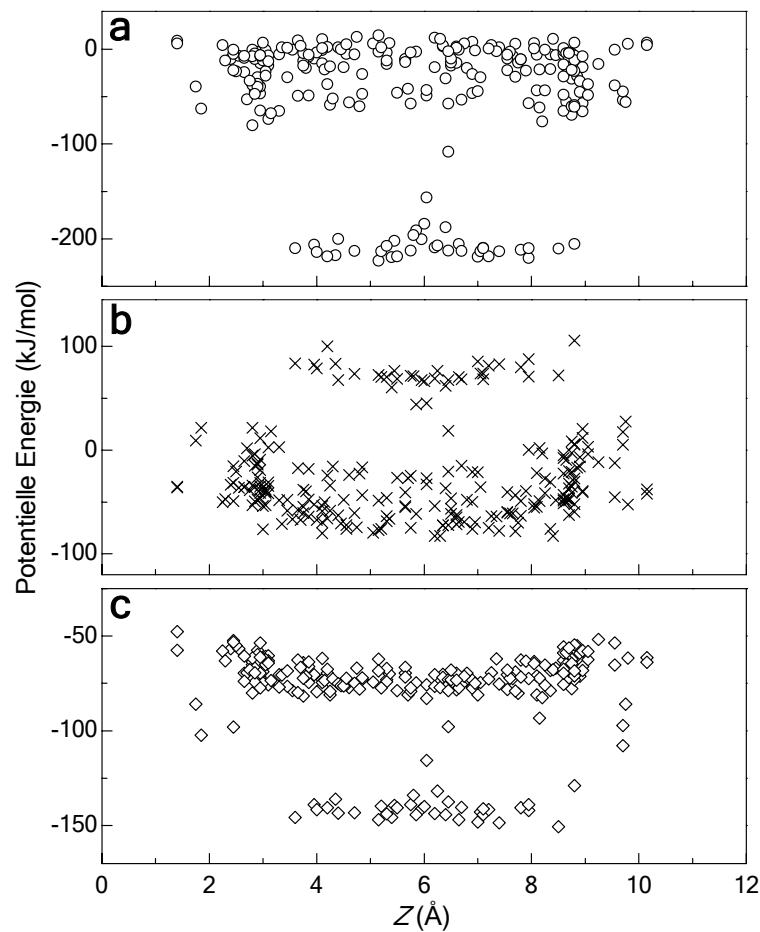


Abbildung 5.7. Mittlere potentielle Energien (kJ/mol pro Simulationsbox) der Wassermoleküle als Funktion ihrer mittleren Entfernung Z (Å) von der Referenz-Silicatschicht im Mg-Montmorillonit bei 292 mg/g. (a) Wasser-Kation Energie. (b) Wasser-Wasser Energie. (c) Potentielle Gesamtenergie der Wechselwirkungen mit Mg^{2+} Kationen, anderen Wassermolekülen und Silicatschichten. Die Oberfläche der Referenz-Silicatschicht und der gegenüberliegenden Silicatschicht ist durch $Z=0$ Å bzw. $Z\approx 11,8$ Å gekennzeichnet. Mg^{2+} Kationen befinden sich in der Nähe der Mittelebene des Schichtzwischenraums.

Unter allen Wassermolekülen des Systems haben die der ersten Hydratationshüllen die niedrigsten potentiellen Gesamtenergien der Wechselwirkung, nämlich einen Mittelwert von -141 ± 6 kJ/mol (Abbildung 5.7c). Die nächsthöhere, mittlere potentielle Gesamtenergie, die nicht niedriger als -108 kJ/mol ist, haben die Wassermoleküle der zweiten Hydratationshüllen, die sich in der Nähe der Silicatschichten befinden. Ein

Vergleich dieser zwei Werte lässt darauf schließen, dass es die Wassermoleküle der ersten Hydratationshüllen sind, die während der Dehydratation am schwierigsten aus dem Schichtzwischenraum des Montmorillonits zu entfernen sind. Dies stimmt mit der Schlussfolgerung aus dem Experiment [78] überein und widerlegt damit die Vermutung in einer anderen Simulationsuntersuchung [15], dass es die Wassermoleküle neben den Silicatschichten sind, die den Schichtzwischenraum des Montmorillonits als letzte verlassen. Bei 290 mg/g haben im Na+Mg-Montmorillonit sechs Wassermoleküle der ersten Hydratationshüllen um die sechs Na⁺ Kationen des Systems eine mittlere potentielle Gesamtenergie von -122±8 kJ/mol, die niedriger ist als die niedrigste potentielle Gesamtenergie eines Wassermoleküls in der Nähe der Silicatschichtoberfläche (-105 kJ/mol). Dies erweitert den obigen Schluss zur Dehydratation von Wassermolekülen aus dem Schichtzwischenraum auf Montmorillonite mit Zwischenschicht-Na⁺ Kationen.

5.2.3. Zwischenschichtstruktur

Die Struktur des reinen flüssigen Wassers oder einer wässrigen Lösung wie die im Schichtzwischenraum des Montmorillonits kann mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktionen (RDFs, siehe Kapitel 3) beschrieben werden. Die Anordnungen der Wassermoleküle in Hydratationshüllen um zentrale Mg²⁺ oder Na⁺ Kationen sind mit Hilfe der RDFs ihrer Sauerstoffatome O um diese Kationen am Beispiel des Na+Mg-Montmorillonits bei 290 mg/g in Abbildung 5.8 dargestellt.

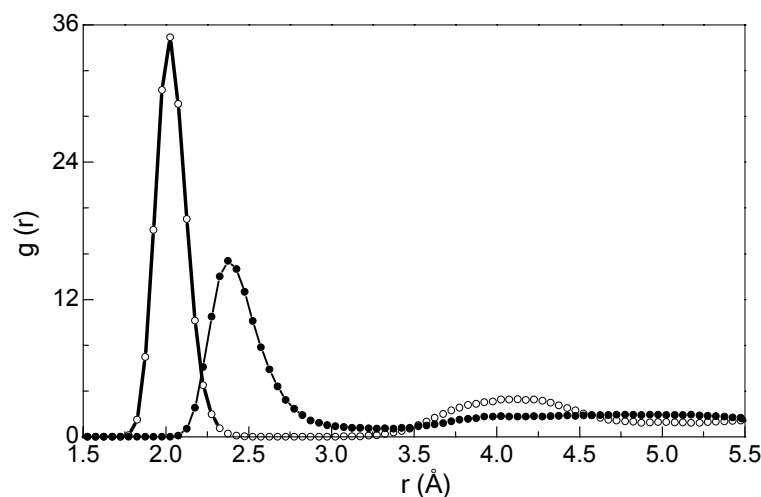


Abbildung 5.8. Radiale Verteilungsfunktionen $g(r)$ der Sauerstoffatome der Wassermoleküle um Mg²⁺ Kationen (leere Kreise) und um Na⁺ Kationen (gefüllte Kreise) im Na+Mg-Montmorillonit bei 290 mg/g.

Das erste Maximum in diesen RDFs liegt bei 2,03 Å für Mg^{2+} und bei 2,37 Å für Na^+ . Das stimmt gut überein mit den experimentellen Werten von 2,06 Å [79] bzw. 2,35 Å [60]. Das zweite Maximum für Mg^{2+} liegt bei 4,15 Å, was dem Wert von $\sim 4,2$ Å sehr gut entspricht, der für wässrige Lösung beobachtet worden ist [80]. Die Abwesenheit des zweiten Maximums für Na^+ bedeutet, dass keine zweite Hydratationshülle für dieses begrenzt stark hydratisierte Kation klar definiert werden kann.

Die Abstände der Zwischenschichtwassermoleküle untereinander im Mg- und im Na-Montmorillonit sind in Abbildung 5.9 für die 1-, 2- und 3-Hydrat-Zustände mit Hilfe der entsprechenden O-O RDFs dargestellt.

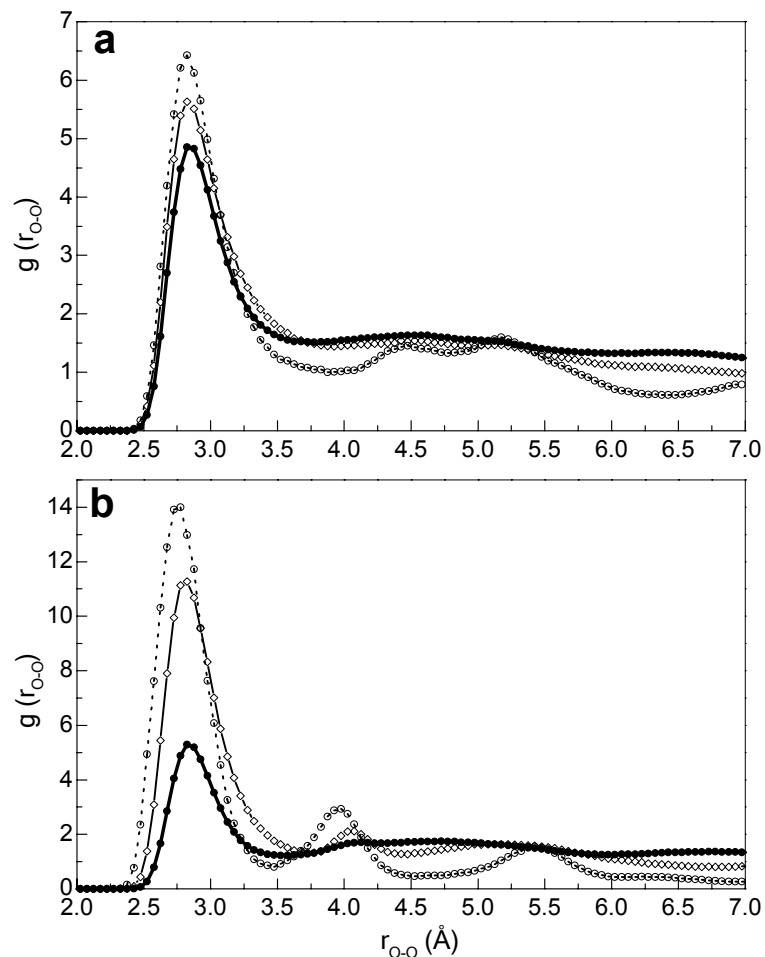


Abbildung 5.9. O-O RDF im 1-Hydrat-Zustand (leere Kreise, gepunktete Linie), im 2-Hydrat-Zustand (Rauten, durchgezogene Linie) und im 3-Hydrat-Zustand (gefüllte Kreise, dicke durchgezogene Linie) (a) für Na-Montmorillonit bei 96, 193 bzw. 289 mg/g und (b) für Mg-Montmorillonit bei 49, 97 bzw. 292 mg/g.

Das Auftreten mehrerer, wenn auch unterschiedlich starker Maxima in den einzelnen Abstandsverteilungen bedeutet die Bevorzugung bestimmter Abstände der Wassermoleküle bzw. Sauerstoffatome untereinander. Man spricht von *erstnächsten* oder *zweitnächsten* Sauerstoffatomen (erstes bzw. zweites Maximum = ersthäufigster bzw. zweithäufigster Abstand in O-O Paaren). Die starke Abhängigkeit der Wasserstruktur vom Hydratationsvermögen der Zwischenschichtkationen kann besonders gut im *I*-Hydrat-Zustand erkannt werden, und zwar wegen der unterschiedlichen Positionen des ersten und des zweiten Maximums der jeweiligen O-O RDFs. Für Na-Montmorillonit ist das erste Maximum in den *I*-, *2*- und *3*-Hydrat-Zuständen bei 2,82 Å zentriert (Abbildung 5.9a). Für Mg-Montmorillonit liegt das erste Maximum im *I*-Hydrat-Zustand bei 2,75 Å, also geringfügig versetzt, wie auch bereits von Skipper *et al.* [9] festgestellt. Es liegt jedoch bei 2,82 Å in den *2*- und *3*-Hydrat-Zuständen (Abbildung 5.9b). Der Versatz im *I*-Hydrat-Zustand findet offensichtlich deswegen statt, weil in diesem Zustand alle Wassermoleküle den Hydratationshüllen der Mg²⁺ Kationen angehören, so dass noch kein Wassernetzwerk aufgebaut ist, das die einzelnen Hydratationshüllen verbindet und den Einfluss der Kationen auf die Wasserstruktur kompensiert.

Im Fall des Mg²⁺ Kations sind die zweitnächsten Sauerstoffatome der Wassermoleküle in den kompakteren Hydratationshüllen dichter organisiert als im Fall von Na⁺ (vergleiche auch Abbildungen 5.3a und 5.6a). Das ist auch der Grund dafür, dass das zweite Maximum der O-O RDF für Mg-Montmorillonit bei 4,0 Å zentriert ist, verglichen mit 4,5 Å für Na-Montmorillonit (Abbildung 5.9). Dieser Wert im *I*-Hydrat-Zustand des Na-Montmorillonits ist auch in einer anderen Simulationsuntersuchung [14] gefunden worden. Das relativ schmale Maximum, verglichen mit dem breiten Maximum für reines flüssiges Wasser [81], ist in der Simulationsuntersuchung [14] der Verstärkung der tetraedrischen Ordnung der Zwischenschichtwassermoleküle zugeschrieben worden. Die Abbildung 3a zeigt jedoch, dass die zweitnächsten O-O Paare im *I*-Hydrat-Zustand des Na-Montmorillonits überwiegend aus den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle der ersten Hydratationshüllen gebildet werden. Weil die erste Hydratationshülle um Na⁺ relativ gut definiert ist (Abbildung 5.8), sind diese Paare durch nur leicht variierende Entfernungen gekennzeichnet. Sie stellen auch einen beträchtlichen Anteil aller zweitnächsten O-O Paare bei niedrigen Wassergehalten dar, weil sich die meisten Wassermoleküle in den Hydratationshüllen der Na⁺ Kationen befinden. Dies hat zur Folge, dass sich das zweite Maximum der O-O RDF im *I*-Hydrat-Zustand des Na-Montmorillonits relativ schmal

darstellt. Wenn der Zwischenschichtwassergehalt steigt, wird dieses Maximum breiter und bereits im 2-Hydrat-Zustand dem zweiten Maximum im reinen flüssigen Wasser [81] sehr ähnlich (Abbildung 5.9a). Dasselbe gilt für das zweite Maximum der O-O RDF für Mg-Montmorillonit, mit dem Unterschied, dass er im 2-Hydrat-Zustand wegen des stärkeren Einflusses der Mg^{2+} Kationen auf die Wasserstruktur immer noch gut zu erkennen ist (Abbildung 5.9b).

5.3. Schlussfolgerungen

Die Simulationen zeigen, dass bei niedrigen Wassergehalten das Quellverhalten eines Na-reichen Montmorillonits sich deutlich von dem eines reinen Na-Montmorillonits unterscheidet, auch wenn ersterer nur relativ kleine Mengen an Zwischenschicht- Mg^{2+} enthält. Dieser Unterschied wird durch die Bildung einer oktaedrischen ersten Hydratationshülle um das Mg^{2+} Kation verursacht, so dass das Mg^{2+} Kation von den Silicatschichtoberflächen dissoziiert wird und die Silicatschichten auseinander geschoben werden. Bei dem gleichen Wassergehalt ist das Na^+ Kation immer noch mit den Silicatschichten assoziiert, die eine planare Konfiguration seiner ersten Hydratationshülle erzwingen.

Die Struktur des Zwischenschichtwassers ist im Montmorillonit durch Mg^{2+} Kationen offensichtlich stark beeinflusst: Die Entfernungen unter den erstnächsten und den zweitnächsten Sauerstoffatomen der Wassermoleküle im 1-Hydrat-Zustand und unter den zweitnächsten Sauerstoffatomen der Wassermoleküle im 2-Hydrat-Zustand sind niedriger als die entsprechenden Entfernungen im reinen flüssigen Wasser. Der Energie der Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen ist positiv für die erste Hydratationshülle und nahe Null für die zweite Hydratationshülle um das Mg^{2+} Kation. Der Vergleich der Wechselwirkungsenergien zwischen Wassermolekülen, die die Zwischenschichtkationen hydratisieren, und denen, die die Silicatschichten hydratisieren, weist darauf hin, dass während der Dehydratation des Montmorillonits die Wassermoleküle der ersten Hydratationshüllen um Mg^{2+} oder Na^+ als letzte den Schichtzwischenraum verlassen.

6. Untersuchungen des HDPy⁺-belegten Montmorillonits

Sowohl Quell- als auch Rückhaltevermögen von naturbelassenem Montmorillonit, d. h. Aufnahme von Wassermolekülen aus einer wässrigen Umgebung und Austausch von anorganischen Kationen, sind ausführlich untersucht worden [82, 83]. Auf der anderen Seite sind die Aufweitung durch Aufnahme bestimmter organischer Verbindungen und das Rückhaltevermögen für anorganische Kationen und Anionen des organisch modifizierten Montmorillonits sowie die Strukturen, die diesen Eigenschaften zu Grunde liegen, bisher wenig erforscht. Dies ist sowohl den Beschränkungen der experimentellen Methoden bezüglich der Untersuchung solcher Systeme als auch der Komplexität der zu untersuchenden molekularen Mechanismen zuzuschreiben. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Erkenntnisse, die diesbezüglich in Experimenten und Simulationsuntersuchungen gewonnen worden sind, und stellt die Ergebnisse dieser Arbeit dar, die Einblicke in die Strukturen der organisch modifizierten Montmorillonite und ein besseres Verständnis seiner Aufweitungs- und Sorptionseigenschaften ermöglichen sollen.

6.1. Stand des Wissens zu Aufweitung und Struktur des organisch modifizierten Montmorillonits

6.1.1. Experimentelle Untersuchungen

Umfangreiche Untersuchungen [42, 84-89] zur Aufnahme von organischen Kationen wie Hexadecyl-Pyridinium, abgekürzt HDPy⁺ (C₅H₅N(CH₂)₁₅CH₃) oder Hexadecyl-Trimethylammonium, abgekürzt HDTMA⁺ ((CH₃)₃N(CH₂)₁₅CH₃) in die quellfähigen Tonminerale Montmorillonit und Vermikulit haben gezeigt, dass diese Kationen durch zwei Mechanismen in den Schichtzwischenraum dieser Tonminerale gelangen können: (1) durch Austausch gegen anorganische Zwischenschichtkationen und (2) durch Aufnahme in der Form eines Kation-Anion Paares, wobei das Anion z.B. Iodid, Bromid oder Chlorid sein kann. Aufgrund des zweiten Mechanismus kann die Gesamtmenge der aufgenommenen organischen Kationen sogar die Kationenaustauschkapazität (KAK) des naturbelassenen Tonminerals übersteigen [42, 86, 87, 90]. Ein Teil der aufgenommenen HDPy⁺ bzw. HDTMA⁺ Ionen befindet sich dabei in der Nähe der lateralen Ränder des Tonmineralteilchens, so dass ihre Kopf-Gruppen (C₅H₅N bzw. (CH₃)₃N) in den

Schichtzwischenraum hineinragen, während ihre Ketten $((\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3)$ teilweise oder vollständig aus dem Schichtzwischenraum herausragen [91, 92].

Im Schichtzwischenraum des Montmorillonits bilden die HDPy^+ bzw. HDTMA^+ Ionen mit steigender Konzentration monomolekulare, bimolekulare bzw. pseudotrimolekulare Schichten [13, 42, 88, 90]. Die Bezeichnung „pseudotrimolekular“ ist von Lagaly [94] vorgeschlagen worden. Er hat anhand von van-der-Waals'schen Abmessungen der organischen Kationen und der Dichte der Ladungsverteilung in Silicatschichten geschlossen, dass sich die Kopf-Gruppen ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ für HDPy^+ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ für HDTMA^+) der organischen Kationen in der pseudotrimolekularen Anordnung eigentlich in zwei molekularen Schichten an der Silicatschichtoberfläche befinden, während die Ketten dieser Kationen sich so biegen, dass Teile davon eine dritte molekulare Schicht zwischen den ersten beiden bilden. Der Schichtabstand des Montmorillonits verändert sich entsprechend der steigenden Konzentration von HDPy^+ Ionen im Schichtzwischenraum und nimmt Werte von $\sim 14,0 \text{ \AA}$, $\sim 17,9 \text{ \AA}$ und $\sim 21,8 \text{ \AA}$ für die monomolekulare, bimolekulare bzw. pseudotrimolekulare Anordnung an [7, 42, 86]. Aufgrund deutlich höherer Ladungsdichte im Vermikulit als im Montmorillonit wird dagegen eine paraffinartige Anordnung der HDPy^+ Ionen mit steil von der Silicatschicht weggerichteten Ketten bevorzugt [90]. Der Schichtabstand beträgt in diesem Fall $\sim 30\text{-}50 \text{ \AA}$ [84, 85, 95]. Die experimentellen Untersuchungen [7, 42] haben weiterhin gezeigt, dass die Aufnahme der HDPy^+ Ionen über 100 % der KAK des Na-Montmorillonits nicht zum vollständigen Austausch aller Zwischenschicht- Na^+ Kationen führt, sondern ca. 30 % der Na Kationen in den Schichtzwischenräumen verbleiben. Die organischen und anorganischen Kationen befinden sich in den gleichen Schichtzwischenräumen eines Montmorillonit-Teilchens, so dass keine Entmischung in organophilisierte und nicht-organophilisierte Schichtzwischenräume stattfindet [85, 88].

Beim Kationenaustausch werden die anorganischen Kationen zusammen mit ihren stark gebundenen Hydratationshüllen (Kapitel 5) gegen organische Kationen ersetzt, die selbst keine Hydratationshüllen tragen. Dabei werden Wassermoleküle, die im naturbelassenen Montmorillonit anorganische Kationen und Silicatschichten hydratisieren, von den aufgenommenen organischen Kationen nicht vollständig aus den Schichtzwischenräumen verdrängt [13, 88, 89, 95], weil dort noch anorganische Kationen bleiben. Der Wasseranteil an der Gesamtmasse des Montmorillonits bei Aufnahme von HDPy^+ Ionen zu 100 % der

KAK beträgt ca. 2% [95]. Bei der monomolekularen Anordnung der organischen Kationen bilden die hydratisierten Na Kationen und die organischen Kationen zwei unabhängige Phasen im Schichtzwischenraum [88], wobei die Wassermobilität im Vergleich zum naturbelassenen Montmorillonit infolge des Rückganges der Wasserstoffbrücken-Vernetzung von Wassermolekülen stark zunimmt [96]. Die Struktur des Wassers und ihre Funktion in einem mit organischen Kationen belegten Schichtzwischenraum sind bisher allerdings weitgehend unbekannt [88].

Die Experimente [42, 84-89] zeigen, dass anorganische Anionen in Paaren mit organischen Kationen in den Schichtzwischenraum des Montmorillonits bzw. Vermikulits aufgenommen werden. Im Vermikulit sind die HDPy⁺ Ionen kompakt aneinandergereiht, so dass die Anionen nur bestimmte Positionen zwischen jeweils zwei HDPy-Kopfgruppen im Abstand von $\sim 5,7$ Å von der Mineraloberfläche besetzen können [84]. Ein ähnliches Strukturmuster ist auch in Kristallen des HDPyCl-Monohydrates beobachtet worden [36], obwohl dort ein Chlorid Ion von einer der zwei nächstliegenden HDPy-Kopfgruppen durch ein Wassermolekül getrennt ist. Die Lage und der Hydratationszustand der Anionen im Schichtzwischenraum eines Montmorillonits sind bisher nicht bestimmt worden, weil die geringe Kristallinität des Montmorillonits eine detaillierte Untersuchung seiner Struktureigenschaften verhindert [8].

6.1.2. Molekulare Simulationen

Keldsen *et al.* [97] haben kettenförmige, verzweigte bzw. ringförmige Kohlenwasserstoff-Moleküle mit fünf bis zehn C-Atomen an der Oberfläche einer ungeladenen Silicatschicht bei einer Temperatur von 423 K molekulardynamisch modelliert. Ein solches ladungsneutrales Molekül ist als uneingeschränkt flexibles Gebilde mit jeweils einer Punktmasse für jedes Atom dargestellt worden. Die inter- und intramolekularen, nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen sind mit Hilfe des Hopfinger-Kraftfelds berechnet worden [98]. Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind jedoch nicht berücksichtigt worden. Trotz der beträchtlichen Vereinfachungen des Modells (keine Ladungen im System), geben die berechneten Adsorptionenthalpien die experimentelle Tendenz richtig wieder und weichen weniger als 16% von den experimentellen Werten ab [97].

Pospíšil *et al.* [99] haben HDPy- bzw. HDTMA-Montmorillonit ohne Wassermoleküle und anorganische Kationen in dessen Schichtzwischenraum mit Hilfe des UFF-Kraftfeldes

(UFF = united force field) [100] modelliert. Sie haben allerdings für die Gleichgewichtseinstellung des Schichtabstandes und der Zwischenschichtstruktur die Energieminimierungsmethode verwendet, die keine Temperatureffekte berücksichtigt [101] und deutlich schlechtere Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Adsorptionenthalpien als die molekulare Dynamik in Untersuchung [97] zeigt. Im Gegensatz zu experimentellen Ergebnissen [13, 42, 84-92, 94] liefern diese Simulationen eine flüssigkeitsähnliche, ungeordnete Ausrichtung der HDPy⁺ bzw. HDTMA⁺ Ionen im Schichtzwischenraum des Montmorillonits bei einem Schichtabstand von ~18 Å, der durch die bimolekulare Anordnung dieser Kationen gekennzeichnet ist.

Teppen *et al.* [102] haben isotherm-isobare molekulardynamische Simulationen des HDTMA-Beidellits mit Hilfe eines von ihnen ergänzten Kraftfeldes durchgeführt. In diesem Kraftfeld haben sowohl Silicatschichten als auch die HDTMA⁺ Ionen eine flexible Struktur. Die Anwendbarkeit dieses Kraftfeldes ist allerdings auf Na⁺, Ca²⁺ und HDTMA⁺ Ionen im Schichtzwischenraum eines vollständig dehydratisierten Tonminerals beschränkt. Die berechneten Schichtabstände für monomolekulare und bimolekulare Anordnungen der HDTMA⁺ Ionen im Schichtzwischenraum des Beidellits sind etwas kleiner als die experimentellen Werte, zeigen jedoch die richtige Tendenz in Abhängigkeit von der Schichtladung, nämlich zunehmende Schichtabstände mit steigender Schichtladung [102].

Im Unterschied zu den oben erwähnten Kraftfeldern [98, 100, 102], schließt das OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations in All-Atom representation) Kraftfeld [35] das TIP4P Modell für Wasser [33] ein und definiert die Potentialparameter für bindende und nichtbindende Wechselwirkungen in verschiedenen organischen Verbindungen und nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den organischen Verbindungen, anorganischen Ionen und Atomen sowie Wassermolekülen (Kapitel 3). Das TIP4P Modell und nichtbindende Potentialparameter des OPLS-AA Kraftfeldes sind erfolgreich angewendet worden für die Simulation des Quellverhaltens von Montmorillonit mit verschiedenen anorganischen Kationen bzw. Methanmolekülen im Schichtzwischenraum [15, 50, 52, 70, 103]. Um die Anordnung der organischen Kationen sowie die Lage der anorganischen Ionen und Wassermoleküle im organisch modifizierten Montmorillonit zu untersuchen, über die bisher wenige Informationen existieren, ist in dieser Arbeit eine Reihe von isotherm-isobaren Monte-Carlo Simulationen des Montmorillonits mit

verschiedenen Konzentrationen an HDPy^+ , Na^+ , Cl^- Ionen und Wassermolekülen im Schichtzwischenraum mit Hilfe des OPLS-AA Kraftfeldes [35] durchgeführt worden.

6.2. Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen

6.2.1. Die Anordnung der HDPy^+ Ionen im Schichtzwischenraum

Je nach der im Schichtzwischenraum aufgenommenen Menge an HDPy^+ Ionen stellt sich ein entsprechender Schichtabstand ein. Abbildung 6.1 zeigt die berechneten Schichtabstände in Abhängigkeit von der in Prozent der KAK angegebenen HDPy^+ Menge. Dabei zeichnen sich drei Bereiche von Schichtabständen ab: (1) $\sim 13,2$ Å bis $\sim 14,7$ Å für HDPy^+ Gehalte von $\sim 10\%$ bis 50% der KAK, (2) $\sim 16,8$ Å bis $\sim 17,8$ Å für HDPy^+ Gehalte von $\sim 60\%$ bis $\sim 80\%$ der KAK und (3) $\sim 21,4$ Å bis $\sim 22,0$ Å für HDPy^+ Gehalte von $\sim 90\%$ bis $\sim 110\%$ der KAK. Die in den Simulationen berechneten Schichtabstände stimmen sehr gut überein mit den experimentell ermittelten Schichtabständen für HDPy -Montmorillonit: Bei der Aufnahme von HDPy^+ Ionen zu 37% , zu 70 bis 90% und zu $\sim 100\%$ der KAK weist der Montmorillonit Schichtabstände von $14,4$ Å [42], $17,9$ Å bzw. $21,8$ Å [7] auf. Die Simulationen liefern die Werte $14,46 \pm 0,05$ Å, $17,83 \pm 0,07$ Å und $21,88 \pm 0,12$ Å bei HDPy^+ Gehalten von 42% , 83% bzw. 100% der KAK (Abbildung 6.1).

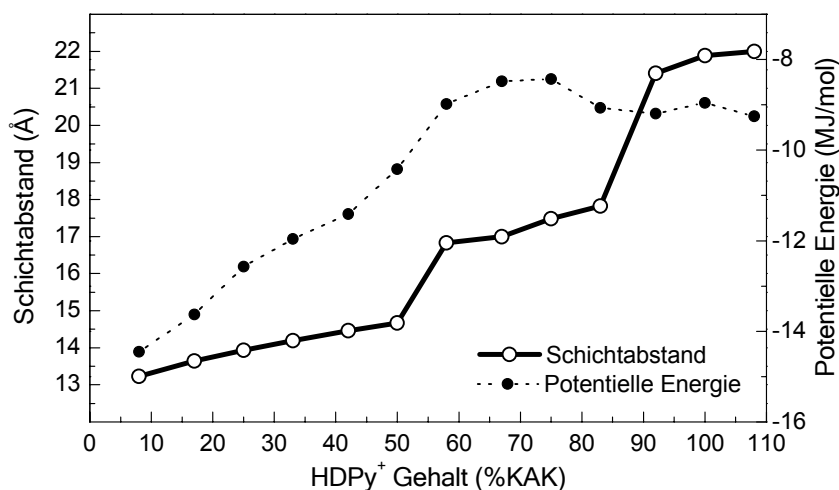


Abbildung 6.1. Berechnete Schichtabstände (Å) und potentielle Gesamtenergien (kJ/mol pro Simulationsbox) als Funktionen des HDPy^+ Gehalts im Schichtzwischenraum des Montmorillonits.

Die charakteristischen Zwischenschichtstrukturen für die Bereiche (1), (2) und (3) sind in den Abbildungen 6.2a, 6.2b bzw. 6.2c dargestellt. In sehr guter Übereinstimmung mit den

Annahmen, die aus experimentellen Untersuchungen [13, 42, 84-92, 94] aufgrund geometrischer Überlegungen getroffen worden sind, bilden die langkettigen HDPy^+ Ionen bei den Schichtabständen in den Bereichen (1), (2) und (3) monomolekulare, bimolekulare bzw. pseudotrimolekulare Schichten im Schichtzwischenraum des modellierten Montmorillonits. Dies ist in Abbildung 6.2 deutlich zu erkennen. Die Transformationen von der monomolekularen zur bimolekularen Anordnung und von der bimolekularen zur pseudotrimolekularen Anordnung finden bei HDPy^+ Gehalten von jeweils 58% und 92 % der KAK statt und sind an den entsprechenden Anstiegen des Schichtabstandes klar zu identifizieren (Abbildung 6.1). Um besser erkennen zu können, dass die mittlere Schicht der Struktur in Abbildung 6.2c eine „Pseudo“-Schicht bildet, sind in Abbildung 6.3 nur die HDPy^+ Ionen dargestellt, deren Ketten zu dieser Schicht beitragen. Diese Abbildung verdeutlicht in voller Übereinstimmung mit der Annahme von Lagaly [94], dass sich nur Teile der Ketten dieser Kationen in der Nähe der Mittelebene des Schichtzwischenraums befinden, während die Pyridiniumringe durch Kettenkonformationen in der anderen molekularen Schicht nahe der Silicatschichtoberfläche positioniert sind.

Die Abbildungen 6.2c und 6.3 geben Hinweise, dass die mittlere Pseudoschicht auch bei der Aufnahme von HDPy^+ Ionen zu 100% der KAK unterbesetzt ist und noch freien Platz für die Aufnahme weiterer HDPy^+ Ionen über 100% der KAK hinaus bietet. Es kann daher angenommen werden, dass eine solche Aufnahme in die Schichtzwischenräume auch tatsächlich stattfinden kann, ohne dass sie zu einem deutlichen Anstieg des Schichtabstandes führt, solange die Pseudoschicht nicht vollständig besetzt ist. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass Simulationen beim HDPy^+ Gehalt von 108% der KAK den Schichtabstand von $22,00 \pm 0,13 \text{ \AA}$ liefern, der sich statistisch nicht vom Schichtabstand beim HDPy^+ Gehalt von 100% der KAK ($21,88 \pm 0,12 \text{ \AA}$) unterscheidet.

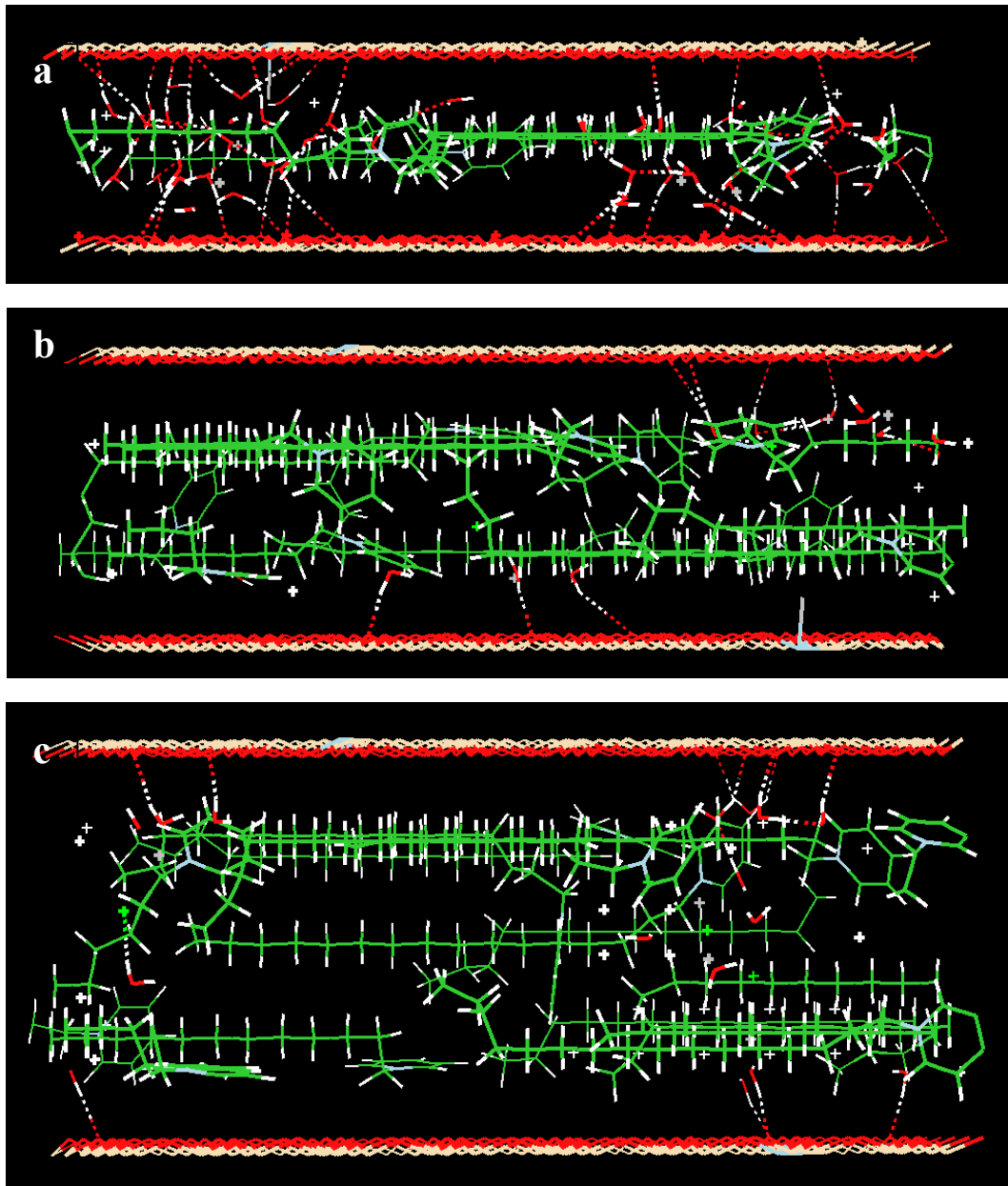


Abbildung 6.2. (a) Monomolekulare (14,19 Å), (b) bimolekulare (17,83 Å) und (c) pseudotrimolekulare (21,88 Å) Anordnung der HDPy^+ Ionen im Schichtzwischenraum des Montmorillonits (Blickrichtung: Parallel zur Mineraloberfläche). Na Kationen – graue Kreuze, Chlorid Ionen – grüne Kreuze, Wassermoleküle – rot-weiße Winkel. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete rot-weiße bzw. grün-weiße Linien hervorgehoben. Die chemischen Bindungen innerhalb der HDPy^+ Ionen sind durch grüne (C–C), weiß-grüne (H–C) und blau-grüne (N–C) Linien dargestellt. Die Silicatschichtoberflächen sind durch rot-beigefarbene Flächen dargestellt.

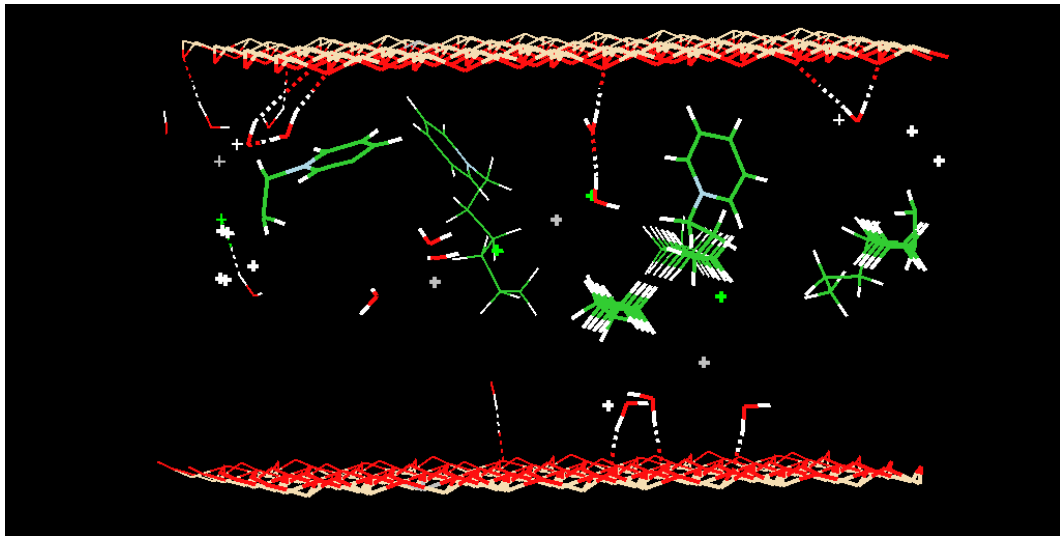


Abbildung 6.3. Pseudotrimolekulare Anordnung der HDPy^+ Ionen im Schichtzwischenraum des Montmorillonits (Schichtabstand 21,88 Å, Blickrichtung: Parallel zur Mineraloberfläche). Es sind nur solche HDPy^+ Ionen dargestellt, deren Ketten die mittlere Pseudoschicht bilden. Bezeichnungen wie in Abbildung 6.2.

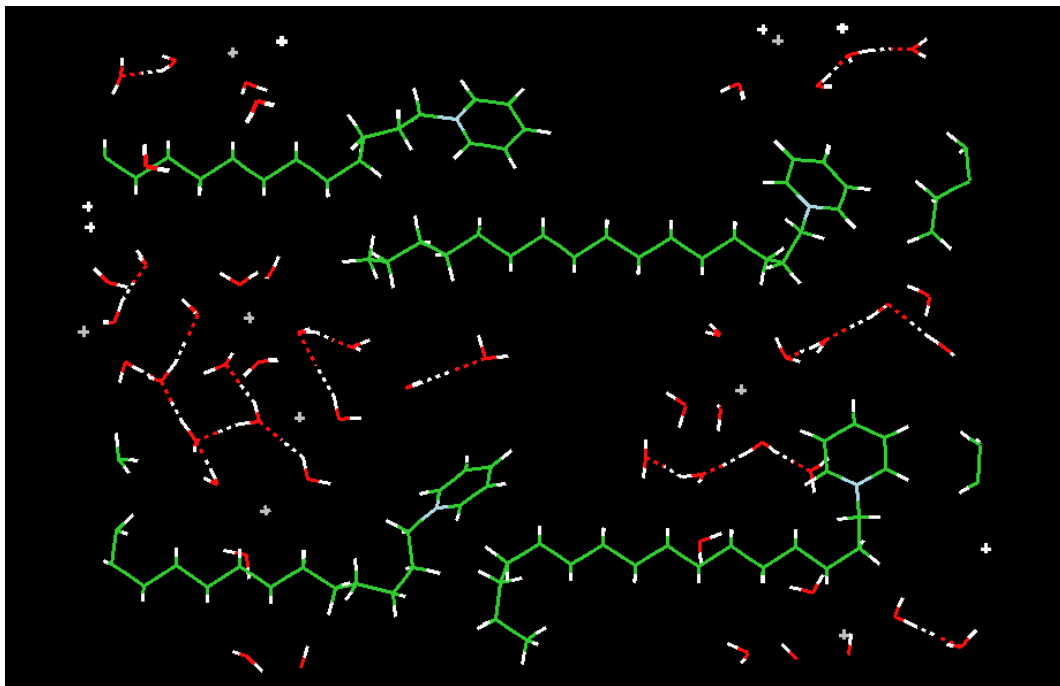


Abbildung 6.4. Monomolekulare Anordnung der HDPy^+ Ionen im Schichtzwischenraum des Montmorillonits (Schichtabstand 14,19 Å, Blickrichtung: Rechtwinklig zur Mineraloberfläche). Na Kationen – graue Kreuze, Wassermoleküle – rot-weiße Winkel. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete rot-weiße Linien hervorgehoben. Die Silicatschichtatome sind nicht dargestellt. Bezeichnungen der HDPy^+ Ionen wie in Abbildung 6.2.

Im modellierten Schichtzwischenraum können sich die Ketten einiger HDPy⁺ Ionen nicht vollständig entlang der Kettenlängsachse ausstrecken. Dies ist besonders deutlich in der monomolekularen Anordnung der HDPy⁺ Ionen in Abbildung 6.4 zu erkennen. Dabei sind offensichtlich die Hydratationshüllen der Na⁺ Kationen im Schichtzwischenraum im Wege, die durch Wasserstoffbrückenbindungen untereinander und mit den Silicatschichtoberflächen vernetzt und deshalb nur schwer zu verdrängen sind. Um sich diesem Platzmangel anzupassen, verändern die HDPy⁺ Ionen ihre Konformation durch Biegungen in den Ketten und Drehungen der Pyridiniumringe. Es ist in der Abbildung 6.4 auch deutlich zu sehen, dass die C-C-C-Bindungswinkel der Kettenteile, die die molekularen Schichten bilden, in der Ebene parallel zur Silicatschichtoberfläche liegen, in Übereinstimmung mit Annahme von Lagaly [104]. Eine solche Ausrichtung der Ketten ist offensichtlich deswegen günstig, weil sie eine maximale Anzahl positiv geladener C-Atome der CH₂ bzw. CH₃ Gruppen (siehe Kapitel 3) näher an die negativ geladene Silicatschichtoberfläche bringt.

In diesem Zusammenhang kann auf die in der Literatur über organisch modifizierte Tonminerale diskutierte Frage eingegangen werden, ob Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen der organischen Kationen und den Sauerstoffatomen der Silicatschichtoberfläche gebildet werden können oder nicht, was Rückschlüsse bezüglich der Stabilität mineral-organischer Bindungen zuließe. Greenland und Quirk [42] haben vorgeschlagen, dass die Formation auch von äußerst schwachen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen aromatischen Kohlenstoffatomen der Pyridiniumringe und Sauerstoffatomen der Silicatschichtoberfläche eher unwahrscheinlich ist wegen der dafür ungünstigen Ausrichtung der Pyridiniumringe. Der grundlegende Unterschied zwischen einer C-H...O-Wasserstoffbrückenbindung und einer van-der-Waals'schen Bindung liegt darin, dass bei der gleichen Entfernung von bis maximal etwa 3,0 Å zwischen H und O Atomen erstere gerichtet und letztere isotrop ist [105]. Der charakteristische Mittelwert für C-H...O-Winkel in einer Wasserstoffbrückenbindung liegt zwischen 137,1° und 152° [105]. Abbildung 6.5 stellt zwei charakteristische parallele bzw. senkrechte Ausrichtungen des Pyridiniumrings in der Nähe einer Silicatschichtoberfläche in der pseudotrimolekularen Anordnung dar.

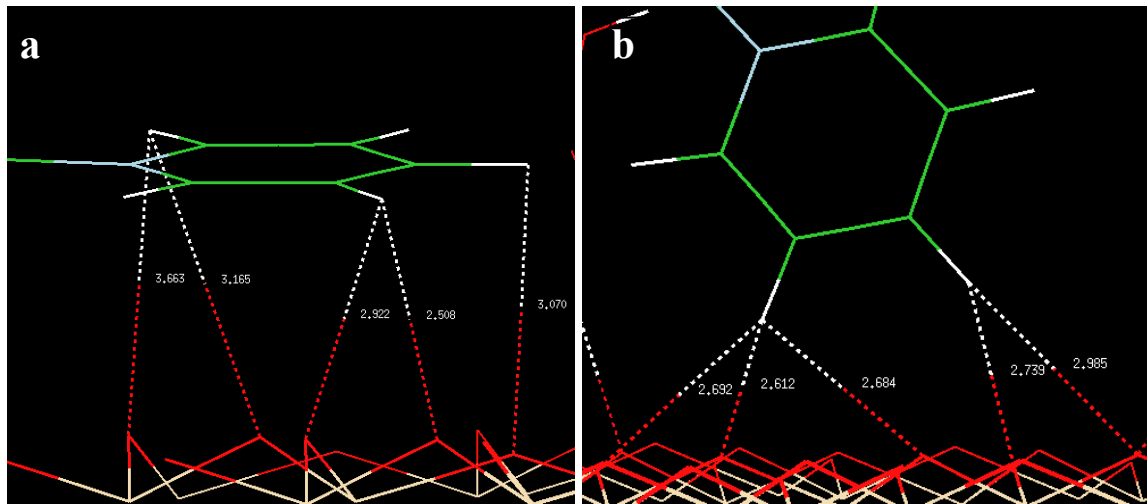


Abbildung 6.5. (a) parallele bzw. (b) senkrechte Ausrichtung des Pyridiniumrings in der Nähe der Silicatschichtoberfläche bei einem Schichtabstand von 21,88 Å (vergrößerte Ausschnitte der Zwischenschichtstruktur). Die Abstände zwischen einzelnen Atomen sind durch rot-weiße gepunktete Linien dargestellt. Sonstige Bezeichnungen wie in Abbildung 6.2.

Bei der parallelen Ausrichtung des Pyridiniumrings können die H-O-Entfernungen zwar unter 3,0 Å liegen (Abbildung 6.5a), die C-H-O-Winkel sind aber weit unter dem Wert von $137,1^\circ$, so dass keine C-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen sondern nur van-der-Waals'sche Bindungen bei dieser Ausrichtung des Pyridiniumrings auftreten können. Bei der senkrechten Ausrichtung des Pyridiniumrings hingegen liegen für die markierten H-O-Entfernungen von 2,69, 2,74 und 2,99 Å die C-H-O-Winkel (Abbildung 6.5b) bei $147,3^\circ$, $152,8^\circ$ bzw. $154,4^\circ$, so dass von der Formation von C-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen bei dieser Ausrichtung des Pyridiniumrings ausgegangen werden kann. Die Energien dieser Wasserstoffbrückenbindungen haben Werte von -5,5, -6,9 bzw. -5,2 kJ/mol und liegen somit innerhalb des Energiebereichs von -2,1 bis -8,4 kJ/mol, der für die C-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen charakteristisch ist [106].

6.2.2. Energien der Wechselwirkungen im untersuchten System

Die berechneten potentiellen Gesamtenergien einer Simulationsbox des modellierten organisch modifizierten Montmorillonits sind in der Abbildung 6.1 in Abhängigkeit vom HDPy⁺ Gehalt im Schichtzwischenraum zusammengefasst. Im Unterschied zum Aufquellen des naturbelassenen Montmorillonits, bei dem die Aufnahme von Wassermolekülen in den Schichtzwischenraum zur Abnahme der gesamten potentiellen

Energie führt und somit energetisch günstig ist (Kapitel 4 und 5), ist die Aufnahme von HDPy^+ Ionen in den Schichtzwischenraum energetisch ungünstig, solange sie dort eine monomolekulare Anordnung haben (HDPy^+ Gehalt bis 58% KAK, siehe Abbildung 6.1), und nur geringfügig energetisch günstiger bei der bimolekularen bzw. pseudotrimolekularen Anordnung (HDPy^+ Gehalt ab 58% KAK). Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass zumindest zu Beginn eines Organophilierungsvorgangs die Aufnahme von HDPy^+ Ionen in den Schichtzwischenraum ein entropiegetriebener und nicht enthalpiegetriebener Prozess ist.

Die Gründe dieser positiven Energieveränderung im Schichtzwischenraum des Montmorillonits bei der Organophilierung können anhand der berechneten Energien der Wechselwirkungen zwischen einzelnen Komponenten des Systems detaillierter untersucht werden (Abbildung 6.6). Die Abbildung zeigt, dass der anfängliche Anstieg der Gesamtenergie hauptsächlich durch zwei Energiebeiträge verursacht wird: (1) Anstieg der Energie der Wechselwirkungen zwischen Na Kationen und Ton infolge des Austausches von Na Kationen aus dem Schichtzwischenraum gegen HDPy^+ Ionen und (2) Anstieg der Energie der Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und Na Kationen, der zum einen infolge des oben genannten Austausches von Na Kationen, zum anderen aber auch infolge der teilweisen Dehydratation der im Schichtzwischenraum noch verbleibenden Na Kationen stattfindet. Diese Dehydratation tritt auf, weil Wassermoleküle durch die hydrophoben Ketten der HDPy^+ Ionen aus dem Schichtzwischenraum verdrängt werden.

Die durch Wasserverlust ansteigenden Wasser-Wasser und Wasser-Ton Energien tragen ebenfalls zum gesamten Energieanstieg bei (Abbildung 6.6). Ein Vergleich der Abbildungen 6.2a und 6.2b verdeutlicht dies anhand der abnehmenden Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen der Wassermoleküle und der Silicatschichtoberfläche. Diese Beobachtung unterstützt die bisher aus Experimenten abgeleitete Vermutung, dass die Zunahme der Wassermobilität im organisch modifizierten Montmorillonit im Vergleich zum naturbelassenen Montmorillonit infolge des Rückganges der Vernetzung von Wassermolekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen eintritt [96].

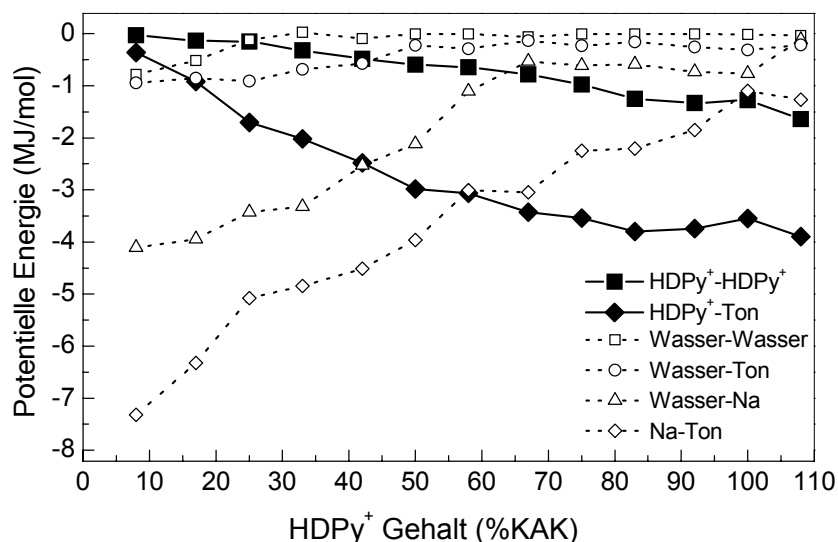


Abbildung 6.6. Berechnete potentielle Energien der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten des Systems (kJ/mol pro Simulationsbox) als Funktionen des HDPy⁺ Gehalts im Schichtzwischenraum des Montmorillonits.

Die HDPy-Ton Energie nimmt bis zu einem HDPy⁺ Gehalt von 83% KAK ab (Abbildung 6.6), bei dem die bimolekulare Schichtstruktur weitgehend aufgebaut ist und damit die maximale Bedeckung der Silicatschichtoberfläche mit HDPy⁺ Ionen erreicht ist. Diese Energie zeigt bei der weiteren Aufnahme von HDPy⁺ Ionen erwartungsgemäß nur eine geringfügige Veränderung, weil die HDPy⁺ Ionen nur die mittlere Pseudoschicht ausbauen und somit keinen direkten Kontakt mit der Silicatschichtoberfläche haben. Die abfallende HDPy-Ton Energie gleicht nicht die dabei ansteigende Na-Ton Energie aus, und zwar aus folgendem Grund. Die positive Punktladung eines Na Kations kann sich den negativen Punktladungen an der Silicatschichtoberfläche räumlich optimal anpassen, während die entsprechende Ladung im HDPy⁺ Ion über die Atome des Pyridiniumrings und der Kettengruppen verschmiert ist (siehe Kapitel 3) und sich aufgrund dessen nicht so optimal zu den negativen Punktladungen der Silicatschichtoberfläche ausrichten kann. Hinzu kommt, dass die H-Atome der neun CH₂ Gruppen eines HDPy⁺ Ions negativ geladen (siehe Kapitel 3) und aufgrund der Anordnung der Kationen im Schichtzwischenraum teilweise nicht von Silicatschichtoberfläche abgeschirmt sind (Abbildung 6.2).

Die HDPy-HDPy Energie nimmt mit zunehmender Organophilierung und enger werdenden Kontakten zwischen den HDPy⁺ Ionen ab, ist aber deutlich höher als die HDPy-Ton Energie (Abbildung 6.6). Dies erklärt, warum in thermogravimetrischen

Untersuchungen mit HDPy⁺-belegtem Montmorillonit der Masseverlust, der mit Abgang von organischem Material verbunden ist, für die zu 100% der KAK und höher belegten Montmorillonite bei deutlich niedrigeren Temperaturen (190°C) als für die zu 50% bzw. 70% der KAK belegten Montmorillonite (280°C bzw. 240°C) beginnt [7]. Während bei der Belegung zu 50% bzw. 70% der KAK alle HDPy⁺ Ionen im Kontakt mit der Silicatschichtoberfläche sind (Abbildungen 6.2a, 6.2b), gibt es bei der Belegung zu 100% der KAK und darüber für die HDPy⁺ Ionen in der Pseudoschicht kaum Kontakt zur Silicatschichtoberfläche (Abbildungen 6.2c, 6.3). Es bedarf daher einer deutlich geringeren Energiezufuhr, um die HDPy⁺ Ionen der Pseudoschicht aus dem Schichtzwischenraum zu vertreiben, als bei den HDPy⁺ Ionen der molekularen Schichten an der Silicatschichtoberfläche. Dies zeigen die Differenz zwischen den HDPy-Ton und HDPy-HDPy Energien und der oben diskutierte Verlauf der HDPy-Ton Energie (Abbildung 6.6). Folgerichtig ist der zu 50% der KAK belegte Montmorillonit mit monomolekularer Anordnung der HDPy⁺ Ionen im Schichtzwischenraum thermostabiler als der zu 70% der KAK belegte Montmorillonit mit der bimolekularen Anordnung der HDPy⁺ Ionen (Abbildung 6.2), weil die HDPy⁺ Ionen bei der monomolekularen Anordnung den maximalen Kontakt mit gleichzeitig zwei Silicatschichtoberflächen haben und nicht nur mit einer wie bei der bimolekularen Anordnung. Diese Schlussfolgerung wird durch die experimentelle Beobachtung [95] unterstützt, dass der über 100% der KAK belegte Montmorillonit beim Erhitzen seinen Schichtabstand von den für die pseudotrimolekulare Anordnung charakteristischen ~22 Å bei etwa 190°C auf die für die bimolekulare Anordnung charakteristischen ~18 Å ändert und bei weiterer Erhitzung bis etwa 210°C schließlich auf die für die monomolekulare Anordnung charakteristischen ~15 Å zusammenklappt. Dieser Schichtabstand bleibt dann beim weiteren Erhitzen bis 280°C erhalten. Die Thermostabilität des organisch modifizierten Montmorillonits mindestens bis 190°C ist ein wichtiges Sicherheitskriterium bei der Verwendung dieses Materials in der Endlagerung radioaktiver Stoffe, bei der in Behälternähe Temperaturen von 100 bis 120°C auftreten können.

6.2.3. Sorption und Lage der Chlorid Ionen

In Experimenten [7, 42, 86] ist festgestellt worden, dass Chlorid, Bromid oder Iodid Ionen im Schichtzwischenraum des Montmorillonits erst bei der Belegung mit HDPy⁺ Ionen zu ~100% der KAK und höher sorbiert werden. Bei diesen Belegungen stellen sich die Schichtabstände von 21 bis 22 Å ein (Abbildung 6.1, siehe auch [7, 42, 86]), die für die

pseudotrimolekulare Anordnung der HDPy^+ Ionen im Schichtzwischenraum charakteristisch sind (Abbildung 6.2c, siehe auch [42, 94]). Es liegt deshalb auf der Hand, dass diese Anordnung für die Sorption der Anionen in den Schichtzwischenraum des Montmorillonits erforderlich ist. Dies kann durch folgende detaillierte Betrachtung bestätigt werden. Die mittlere Pseudoschicht im Schichtzwischenraum des Montmorillonits ist unterbesetzt (siehe Abbildungen 6.2c, 6.3) und bietet dementsprechend genügend Platz für anorganische Anionen zwischen den beiden benachbarten molekularen Schichten, die diese Anionen von den negativ geladenen Silicatschichtoberflächen abschirmen. Ein Chlorid, Bromid oder Iodid Ion hat einen van-der-Waals'schen Durchmesser von 3,6 Å, 3,9 Å bzw. 4,4 Å [76], während eine molekulare Schicht der HDPy^+ Ionen und eine Montmorillonit-Schicht die Dicken 4,0 Å [42] bzw. 9,6 Å [55] haben. Der Schichtabstand eines Montmorillonits mit pseudotrimolekularer Anordnung von HDPy^+ Ionen im Schichtzwischenraum und Chlorid, Bromid bzw. Iodid Ionen in der mittleren Pseudoschicht kann damit auf maximal 21,2 Å ($9,6+4,0+3,6+4,0=21,2$), 21,5 Å bzw. 22,0 Å geschätzt werden. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den oben genannten experimentellen Werten von 21 bis 22 Å.

Der Befund, dass die Bildung der pseudotrimolekularen Anordnung Voraussetzung für die Anionensorption ist, erklärt auch den scheinbaren Widerspruch in den experimentellen Beobachtungen (siehe z.B. [42]), dass bei der Organophilierung nicht alle anorganischen Zwischenschichtkationen gegen organische Kationen ausgetauscht werden. Dies geschieht nämlich nur bis zum Erreichen einer bestimmten Konzentration von organischen Kationen im Schichtzwischenraum. Die noch verbliebenen anorganischen Kationen werden nicht mehr ausgetauscht. Viel mehr dringen weiter organische Kationen als neutrale Paare mit anorganischen Anionen in den Schichtzwischenraum ein. Der Befund verdeutlicht, dass die anorganischen Kationen den Schichtzwischenraum nicht mehr verlassen, sobald sich dort die pseudotrimolekulare Anordnung der organischen Kationen gebildet hat und die Aufnahme von neutralen Anion-Kation Paaren in die unterbesetzte Pseudoschicht dem Austausch von anorganischen Kationen offensichtlich vorgezogen wird.

Wie die Simulationsergebnisse in Abbildung 6.7 zeigen, befindet sich das Chlorid Ion in der Tat in der Nähe der mittleren Ebene des Schichtzwischenraums. Die Abbildung zeigt aber auch, dass ein Chlorid Ion von negativ geladenen Silicatschichtoberflächen nicht nur durch zwei HDPy^+ Ionen (Abbildung 6.7a) sondern auch durch ein HDPy^+ Ion und ein

hydratisiertes Na Kation (Abbildung 6.7b) abgeschirmt werden kann. Ein Chlorid Ion kann dabei sowohl im dehydratisierten (Abbildungen 6.7a, 6.7b) als auch im teilweise hydratisierten (Abbildung 6.7c) Zustand sein. Die Entfernung zwischen dem Chlorid Ion und einem Wasserstoffatom des Wassermoleküls der ersten Hydratationshülle beträgt $\sim 2,15$ Å (Abbildung 6.7c). Dieser Wert liegt tendenziell richtig verglichen mit dem entsprechenden Wert von $2,25$ Å in einer wässrigen Chlorid-Lösung [107], weil dort das Wassernetzwerk, das die einzelnen Hydratationshüllen verbindet (siehe Kapitel 5), den Einfluss der Ionen auf die Wasserstruktur teilweise kompensiert und daher den Abstand zwischen den hydratisierenden Wassermolekülen und den Ionen geringfügig vergrößert. Wenn das Chlorid Ion durch den Pyridiniumring des HDPy^+ Ions von der Silicatschichtoberfläche abgeschirmt wird (Abbildung 6.7b), beträgt die Entfernung zwischen dem Chlorid Ion und einem Wasserstoffatom des Pyridiniumrings $\sim 2,91$ Å. Auch hier kann von einer tendenziellen Übereinstimmung mit dem Wert von $2,75$ Å gesprochen werden, der im kristallisierten Zustand des $\text{HDPy}^+\text{-Cl}^-$ bei einer Temperatur von 158 K bestimmt worden ist [36], während der Simulationwert bei 298 K berechnet worden ist.

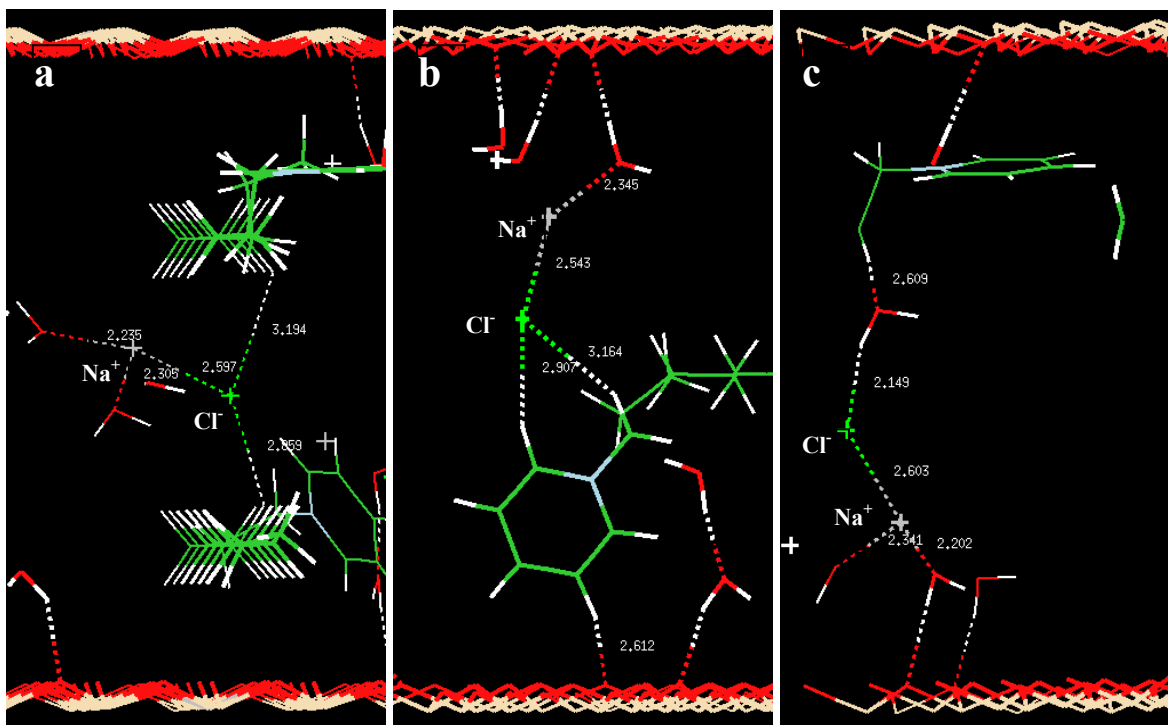


Abbildung 6.7. (a), (b) und (c) stellen die drei charakteristischen Positionen des Chlorid Ions bei pseudotrimolekularer Anordnung der HDPy^+ Ionen (Schichtabstand $21,88$ Å, vergrößerte Ausschnitte der Zwischenschichtstruktur) dar. Der Übersichtlichkeit halber werden nur die HDPy^+ Ionen gezeigt, die sich in unmittelbarer Nähe von einem Chlorid Ion befinden. Bezeichnungen wie in Abbildung 6.2.

Es ist bekannt [108, 109], dass Na^+ und Cl^- Ionen in einem NaCl Gas bzw. in einer wässrigen NaCl Lösung Na^+ - Cl^- Paare bilden mit den charakteristischen Entfernungen von $\sim 2,4 \text{ \AA}$ [108] bzw. $\sim 2,6 \text{ \AA}$ [109]. Die Formation von Na^+ - Cl^- Paaren im Schichtzwischenraum eines Tonminerals, wie sie in Abbildung 6.7 zu sehen ist, ist jedoch bisher noch nicht beschrieben worden. Die wahrscheinlichste Entfernung zwischen Ionen in Na^+ - Cl^- Paaren im Schichtzwischenraum beträgt $\sim 2,6 \text{ \AA}$. Dies geht aus Abbildung 6.8 hervor, die die radiale Verteilungsfunktion für Na^+ - Cl^- Paare im HDPy^+ -belegten Montmorillonit darstellt. Dieser Wert liegt erwartungsgemäß über dem für NaCl Gas und ist dem für eine wässrige NaCl Lösung gleich, weil im Unterschied zum Gas und ähnlich einer Wasserlösung Na Kationen der Na^+ - Cl^- Paare teilweise hydratisiert und Cl Anionen entweder ebenfalls teilweise hydratisiert sind (Abbildung 6.7c) oder sich im Kontakt mit organischen Kationen befinden (Abbildungen 6.7a, 6.7b).

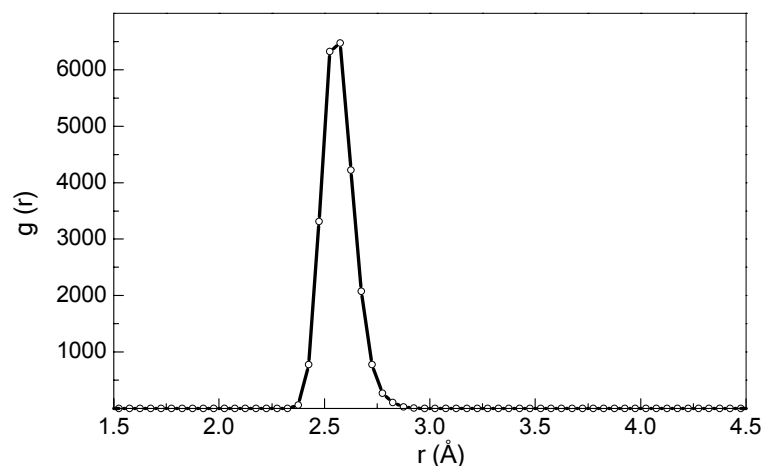


Abbildung 6.8. Na-Cl RDF bei einem Schichtabstand von $21,88 \text{ \AA}$ als Funktion der Entfernung r (Å) zwischen Na Kationen und Cl Anionen.

Die Tatsache, dass Chlorid Ionen im Schichtzwischenraum des Montmorillonits nicht unbedingt mit dem Pyridiniumring eines HDPy^+ Ions assoziiert sind (Abbildungen 6.7a, 6.7c), lässt die Formation von Na^+ - Cl^- Paaren als einen zweiten, bislang unberücksichtigten Mechanismus der Anionensorption im Schichtzwischenraum des organisch modifizierten Montmorillonits vermuten. Bei dem bisher in den experimentellen Untersuchungen [42, 84-89] vorgeschlagenen Mechanismus erfolgt die Anionensorption durch die Aufnahme eines Paares aus anorganischem Anion und organischem Kation (HDPy^+ - Cl^-) in den Schichtzwischenraum. Bisher gibt es also keinen Hinweis, dass anorganische Anionen, wie Bromid, Chlorid oder Iodid, selbständig in den Schichtzwischenraum eines

Montmorillonits hinein diffundieren können. Die beiden beschriebenen Mechanismen erfordern für Anionensorption die Assoziation von Anionen in Paaren mit organischen (HDPy^+) oder mit anorganischen (Na^+) Kationen, sobald die aufgenommenen organischen Kationen die pseudotrimolekulare Anordnung im Schichtzwischenraum gebildet haben.

6.3. Schlussfolgerungen

Die in dieser Arbeit modellierten Strukturen des organisch modifizierten Montmorillonits bestätigen die Vermutung, dass die HDPy^+ Ionen in Abhängigkeit von ihrer aufgenommenen Menge im Schichtzwischenraum monomolekulare, bimolekulare bzw. pseudotrimolekulare Schichten bilden. Diesen Anordnungen der HDPy^+ Ionen entsprechen drei Bereiche der Schichtabstände: (1) $\sim 13.2 \text{ \AA}$ bis $\sim 14.7 \text{ \AA}$, (2) $\sim 16.8 \text{ \AA}$ bis $\sim 17.8 \text{ \AA}$ und (3) $\sim 21.4 \text{ \AA}$ bis $\sim 22.0 \text{ \AA}$.

Die berechneten potentiellen Energien der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten des organisch modifizierten Montmorillonits machen deutlich, dass die Wechselwirkung von HDPy^+ Ionen mit Silicatschichten deutlich stärker ist als die Wechselwirkung von HDPy^+ Ionen untereinander. Dementsprechend hängt die Thermostabilität der HDPy^+ -belegten Montmorillonite von den sich einstellenden Zwischenschichtstrukturen ab. Sie nimmt ab in der Reihenfolge „monomolekulare Anordnung - bimolekulare Anordnung - pseudotrimolekulare Anordnung“ der HDPy^+ Ionen.

Die durchgeführten Simulationsuntersuchungen lassen darauf schließen, dass anorganische Anionen in den Schichtzwischenraum aufgenommen werden, sobald sich dort eine pseudotrimolekulare Anordnung der HDPy^+ Ionen eingestellt hat. Die Cl^- Anionen bilden dabei bevorzugt Paare mit im Schichtzwischenraum verbliebenen Na^+ Kationen. Dieser Befund sowie vorhandene experimentelle Informationen über Anionensorption der organisch modifizierten Montmorillonite deuten darauf hin, dass anorganische Anionen in Paaren mit anorganischen Kationen aus dem Porenraum in den Schichtzwischenraum eines organisch modifizierten Tonminerals sorbiert werden können. Dies ist ein bisher unberücksichtigter Mechanismus der Anionensorption der organisch modifizierten Tonminerale.

Der zusätzliche Mechanismus der Anionensorption in Paaren mit anorganischen Kationen liefert auch Ansätze für die Erklärung der experimentellen Beobachtung, die in der Arbeitsgruppe im ZSR gemacht worden ist [110], dass der HDPy-belegte Montmorillonit mehr Iodid Ionen aus einer NaI Lösung als aus einer KI Lösung sorbiert: Ein $\text{Na}^+\text{-I}^-$ Paar ist um $\sim 0,7 \text{ \AA}$ kleiner als ein $\text{K}^+\text{-I}^-$ Paar (entsprechend des Unterschieds zwischen den van-der-Waals'schen Durchmessern von Na und K Kationen). Dadurch ist die Anziehungskraft zwischen den Ionen in einem $\text{Na}^+\text{-I}^-$ Paar stärker als in einem $\text{K}^+\text{-I}^-$ Paar, so dass die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation schon vor der Aufnahme in den Schichtzwischenraum im Fall eines $\text{Na}^+\text{-I}^-$ Paares geringer ist als im Fall eines $\text{K}^+\text{-I}^-$ Paares. Hinzu kommt, dass ein kleineres Paar leichter in die Pseudoschicht zwischen beiden anderen molekularen Schichten aufgenommen werden kann.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Monte-Carlo-Simulationen haben viele Übereinstimmungen mit experimentellen Daten gezeigt und damit ihre Zuverlässigkeit und Vertrauenswürdigkeit auch bei bisher nicht überprüfbareren Aussagen zu Strukturen und Prozessen im naturbelassenen und organisch modifizierten Montmorillonit bewiesen. Dabei sind auch zu speziellen und seit Jahren in der einschlägigen Literatur diskutierten Fragen Antworten gegeben worden.

Zur Beobachtung von verbotenen Schichtabständen im Bereich zwischen dem kristallinen und osmotischen Aufquellen, der sich bei Wassergehalten von ~350 bis hin zu 1200 mg/g erstreckt, kann das Bild entworfen werden, dass ein Na-Montmorillonit-Teilchen wie eine Reihe von Schaltern funktioniert, wenn die Schichtzwischenräume, einer nach dem anderen, eine wohl definierte Zahl von Wassermolekülen aufnehmen. In diesem Bereich des Aufquellens existieren nur zwei bestimmte Schichtabstände im Na-Montmorillonit: *verriegelte* Schichtabstände von ~19 Å und *unverriegelte* Schichtabstände von ~40 Å. Alle dazwischen liegenden Schichtabstände sind verboten. Schichtabstände werden verriegelt durch die Bildung von Ketten aus substituiertem Tetraeder – Na Kation – Wassermolekül – Na Kation – Wassermolekül – Na Kation – substituiertem Tetraeder zwischen gegenüberliegenden Silicatschichten. Sobald sich eine kritische Wassermenge, die ausreicht, um den Wassergehalt um ~850 mg/g zu erhöhen, neben einem verriegelten Schichtzwischenraum sammelt, wird eine solche Kette gebrochen, und der Schichtzwischenraum öffnet sich, um dieses Wasser zu absorbieren und seinen Schichtabstand sprunghaft auf ~40 Å zu erhöhen. Das osmotische Aufquellen beginnt erst, wenn alle verriegelten Schichtzwischenräume verschwunden sind.

Bei niedrigen Wassergehalten kann das Quellverhalten der Na-reichen Montmorillonite sehr unterschiedlich sein gegenüber dem von reinen Na-Montmorilloniten, auch wenn erstere nur relativ kleine Mengen an Zwischenschicht-Mg²⁺ enthalten. Dieser Unterschied wird durch die Bildung einer oktaedrischen ersten Hydratationshülle um das Mg²⁺ Kation verursacht, so dass das Mg²⁺ Kation von den Silicatschichtoberflächen dissoziiert wird und die Silicatschichten auseinander geschoben werden. Bei dem gleichen Wassergehalt ist das Na⁺ Kation immer noch mit den Silicatschichten assoziiert, die eine planare Konfiguration seiner ersten Hydratationshülle erzwingen. Der Vergleich der Wechselwirkungsenergien

zwischen Wassermolekülen, die die Zwischenschichtkationen hydratisieren, und denen, die die Silicatschichten hydratisieren, weist darauf hin, dass während der Dehydratation des Montmorillonits die Wassermoleküle der ersten Hydratationshüllen um Mg^{2+} oder Na^+ als letzte den Schichtzwischenraum verlassen.

Die $HDPy^+$ Ionen bilden in Abhängigkeit von ihrer aufgenommenen Menge im Schichtzwischenraum monomolekulare, bimolekulare bzw. pseudotrimolekulare Schichten. Diesen Anordnungen der $HDPy^+$ Ionen entsprechen drei Bereiche der Schichtabstände: (1) $\sim 13.2 \text{ \AA}$ bis $\sim 14.7 \text{ \AA}$, (2) $\sim 16.8 \text{ \AA}$ bis $\sim 17.8 \text{ \AA}$ und (3) $\sim 21.4 \text{ \AA}$ bis $\sim 22.0 \text{ \AA}$. Die Wechselwirkung von $HDPy^+$ Ionen mit Silicatschichten ist deutlich stärker als die Wechselwirkung von $HDPy^+$ Ionen untereinander. Dementsprechend hängt die Thermostabilität der $HDPy^+$ -belegten Montmorillonite von den sich einstellenden Zwischenschichtstrukturen ab. Sie nimmt ab in der Reihenfolge „monomolekulare Anordnung - bimolekulare Anordnung - pseudotrimolekulare Anordnung“ der $HDPy^+$ Ionen.

Die durchgeführten Simulationsuntersuchungen lassen darauf schließen, dass anorganische Anionen in den Schichtzwischenraum aufgenommen werden, sobald sich dort eine pseudotrimolekulare Anordnung der $HDPy^+$ Ionen eingestellt hat. Die Cl^- Anionen bilden dabei bevorzugt Paare mit im Schichtzwischenraum verbliebenen Na^+ Kationen. Dieser Befund sowie vorhandene experimentelle Informationen über Anionensorption der organisch modifizierten Montmorillonite deuten darauf hin, dass anorganische Anionen in Paaren mit anorganischen Kationen aus dem Tonporenraum in den Schichtzwischenraum eines organisch modifizierten Tonminerals sorbiert werden können. Dies ist ein bisher unberücksichtigter Mechanismus der Anionensorption der organisch modifizierten Tonminerale.

Die erreichten Ergebnisse bieten ein besseres Verständnis der Eigenschaften der naturbelassenen organisch modifizierten Montmorillonite und regen weitere Experimente und Simulationsuntersuchungen an, die dieses Verständnis überprüfen und erweitern können. Als denkbare Folgeuntersuchungen sind besonders wünschenswert: (1) Simulationsuntersuchung der Adsorption von $HDPy^+$ Ionen an der äußeren Oberfläche des Montmorillonit-Teilchens, die bis hin zur Bildung von Micellen führt und in einem noch nicht identifizierten Maß für die Anionensorption mitverantwortlich ist. (2)

Simulationsuntersuchung der Anionenkonkurrenz, bei der die Iodidsorption der Chlorid- bzw. Bromidsorption im organisch modifizierten Montmorillonit bevorzugt wird und die aufgrund vieler einflussnehmender Parameter bisher noch nicht erklärt werden konnte. (3) Simulationsuntersuchung der Strahlenwirkung von Radionukliden auf die Wasserstruktur des naturbelassenen Montmorillonits und die organischen Bestandteile des organisch modifizierten Montmorillonits (Radiolysereaktionen).

Diese Untersuchungen könnten das Verständnis der Sorption von Radionukliden am Montmorillonit verbessern und Hinweise zur Beständigkeit dieser Sorption liefern, die für Verwendung in der Endlagertechnik von großer Bedeutung ist.

8. Literatur

1. Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren. 23. Dezember 1959, BGBl I 1959, 814.
2. Strahlenschutzaspekte bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle in geologischen Formationen. Verabschiedet als Empfehlung in der 60. Sitzung der Strahlenschutzkommission am 28.06.1985.
3. Gemeinsame Stellungnahme der RSK und der SSK betreffend BMU-Fragen zur Fortschreibung der Endlager-Sicherheitskriterien. Verabschiedet in der 182. Sitzung der Strahlenschutzkommission am 04.-06. Dezember 2002.
4. Strahlenschutzverordnung. 20. Juli 2001, BGBl I 2001, 1714.
5. Expertengruppe Entsorgungskonzepte für radioaktive Abfälle (EKRA). Schlussbericht, im Auftrag des Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation, Bern 2000
6. Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation. Status and Assessment Report. NEA OECD (1999).
7. J. Bors, St. Dultz, B. Riebe, Retention of radionuclides by organophilic bentonite. *Eng. Geol.* **54**, 195-206 (2000).
8. H. Yamada, H. Nakazawa, H. Hashizume, S. Shimomura, T. Watanabe, Hydration behaviour of Na-smectite crystals synthesized at high pressures and high temperature, *Clays Clay Miner.* **42**, 77-80 (1994).
9. N. T. Skipper, K. Refson, J. D. C. McConell, Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. *J. Chem. Phys.* **94**, 7434-7445 (1991).
10. A. Delville, Modelling the clay-water interface. *Langmuir* **7**, 547-555 (1991).
11. A. Delville, Structure of liquids at a solid interface: An application to the swelling of clay by water. *Langmuir* **8**, 1796-1805 (1992).
12. A. Delville, Structure and properties of confined liquids: A molecular model of clay-water interface. *J. Phys. Chem.* **97**, 9703-9712 (1993).
13. N. T. Skipper, F.-R. C. Chang, G. Sposito, Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 1. Methodology. *Clays Clay Miner.* **43**, 285-293 (1995).
14. N. T. Skipper, F.-R. C. Chang, G. Sposito, Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 2. Monolayer Hydrates. *Clays Clay Miner.* **43**, 294-303 (1995).
15. E. S. Boek, P. V. Coveney, N. T. Skipper, Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na-, and K-smectites: understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12608-12617 (1995).
16. A. V. C. De Siqueira, N. T. Skipper, P. V. Coveney, E. S. Boek, Computer simulation evidence for enthalpy driven dehydration of smectite clays at elevated pressures and temperatures. *Mol. Phys.* **92**, 1-6 (1997).
17. S. Karaborni, B. Smit, W. Heidug, J. Urai, E. van Oort, The swelling of clays: molecular simulations of the hydration of montmorillonite. *Science* **271**, 1102-1104 (1996).
18. J. A. Greathouse, G. Sposito, Monte Carlo and molecular dynamics studies of interlayer structure in Li(H₂O)₃-smectites. *J. Phys. Chem. B* **104**, 2406-2414 (1998).
19. R. M. Shroll, D. E. Smith, Molecular dynamics simulations in the grand canonical ensemble: Application to clay mineral swelling. *J. Chem. Phys.* **111**, 9025-9033 (1999).

20. D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation. From algorithms to applications*. Academic Press (1996).
21. M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford (1987).
22. J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. Yale University Press (1902).
23. J. von Neumann, S. Ulam, Random ergodic theorems. *Bull. Am. Math. Soc.* **51**, 660 (1945).
24. N. Metropolis, S. Ulam, The Monte Carlo method. *J. Am. Stat. Ass.* **44**, 335-341 (1949).
25. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087-1092 (1953).
26. T. J. H. Vlugt, M. G. Martin, B. Smit, J. I. Siepmann, R. Krishna, Improving the efficiency of the configurational-bias Monte Carlo algorithm. *Mol. Phys.* **94**, 727-733 (1998).
27. M. N. Rosenbluth, A. W. Rosenbluth, Monte Carlo simulations of the average extension of molecular chains. *J. Chem. Phys.* **23**, 356-359 (1955).
28. M. Mueller-Vonmoos, G. Kahr, *Mineralogische Untersuchungen von Wyoming Bentonit MX-80 und Montigel*. Technischer Bericht 83-12, NAGRA (1983).
29. B. B. Smoliar-Zviagina, Relationships between structural parameters and chemical composition of micas. *Clay Miner.* **28**, 603-624 (1993).
30. S. I. Tsipursky, V. A. Drits, The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Miner.* **19**, 177-193 (1984)
31. K. Yamaoka, R. Sasai, Reversing-pulse electric birefringence of montmorillonite K10 in aqueous media: Electric moments, field orientation, and changes in sign and profile of signals observed in the low- field region. *J. Colloid Interface Sci.* **209**, 408-420 (1999).
32. O. Matsuoka, E. Clementi, M. Yoshimine, CI study of the water dimer potential surface. *J. Chem. Phys.* **64**, 1351-1361 (1976).
33. W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.* **79**, 926-935 (1983).
34. N. T. Skipper, Monte Carlo and molecular dynamics computer simulation of aqueous interlayer fluids in clays. In *Molecular modeling of clays and mineral surfaces*, J. D. Kubicki, W. M Bleam (eds.), CMS Workshop Lectures, Vol. 12, The Clay Minerals Society, Aurora (2003).
35. G. Kaminski, E. M. Duffy, T. Matsui, W. L. Jorgensen, Free energies of hydration of hydrocarbons from the OPLS all-atom model, *J. Phys. Chem.* **98**, 13077-13082 (1994).
36. H. H. Paradies, F. Habben, Structure of N-hexadecylpyridinium chloride monohydrate, *Acta Cryst.* **C49**, 744-747 (1993)
37. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L.

- Martin, D. J. Fox, , T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
38. J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*. Harper & Row, New York (1983).
 39. P. D. T. Huibers, Quantum-chemical calculations of the charge distribution in ionic surfactants. *Langmuir* **15**, 7546-7555 (1999).
 40. W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225-11236 (1996).
 41. G. Lagaly, Kink-block and gauche-block structures of biomolecular films. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 575-586 (1976).
 42. D. J. Greenland, J. P. Quirk, Adsorption of 1-n-alkyl pyridinium bromides by montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **9**, 484-499 (1962).
 43. F.-R. C. Chang, N. T. Skipper, G. Sposito, Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates. *Langmuir* **11**, 2734-2741 (1995).
 44. K. Refson, Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers. *Comp. Phys. Comm.* **126**, 310-329 (2000).
 45. K. Norrish, The swelling of montmorillonite. *Discuss. Faraday Soc.* **18**, 120-134 (1954).
 46. W. R. Foster, J. G. Savings, J. M. Waite, Lattice expansion and rheological behavior relationships in water-montmorillonite systems. *Clays Clay Miner.* **3**, 296-316 (1955).
 47. D. H. Fink, G. W. Thomas, X-ray studies of crystalline swelling in montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **28**, 747-750 (1964).
 48. Z. Z. Zhang, P. F. Low, Relation between the heat of immersion and the initial water content of Li-, Na-, and K-montmorillonite. *J. Colloid Sci.* **133**, 461-472 (1989).
 49. I. Ravina, P. F. Low, Change of b-dimension with swelling of montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **25**, 201-204 (1977).
 50. M. Chavez-Paez, K. Van Workum, L. de Pablo, J. J. de Pablo, Monte Carlo simulations of Wyoming sodium montmorillonite hydrates. *J. Chem. Phys.* **114**, 1405-1413 (2001).
 51. H. D. Whitley, D. E. Smith, Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs-, Na-, and Sr-montmorillonite clays. *J. Chem. Phys.* **120**, 5387-5395 (2004).
 52. E. J. M. Hensen, B. Smit, Why clays swell. *J. Phys. Chem. B* **106**, 12664-12667 (2002).
 53. D. A. Young, D. E. Smith, Simulations of clay mineral swelling and hydration: Dependence upon interlayer ion size and charge. *J. Phys. Chem. B* **104**, 9163-9170 (2000).
 54. M. H. Fu, Z. Z. Zhang, P. F. Low, Changes in the properties of a montmorillonite-water system during the adsorption and desorption of water: Hysteresis. *Clays Clay Miner.* **38**, 485-492 (1990).
 55. D. J. Cebula, R. K. Thomas, S. Middleton, R. H. Ottewill, J. W. White, Neutron diffraction from clay-water systems. *Clays Clay Miner.* **27**, 39-52 (1979).
 56. J. M. Cases, I. Bérend, G. Besson, M. François, J. P. Uriot, F. Thomas, and J. E. Poirer, Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium exchanged form. *Langmuir* **8**, 2730-2739 (1992).
 57. I. Bérend, J. M. Cases, M. François, J. P. Uriot, L. Michot, A. Maison, and F. Thomas, Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic

- montmorillonite. 2. The Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺-exchanged form. *Clays Clay Miner.* **43**, 324-336 (1995).
58. G. Sposito, R. Prost, Structure of water adsorbed on smectites. *Chem. Rev.* **82**, 553-573 (1982).
 59. P. F. Low, Structural component of the swelling pressure of clays. *Langmuir* **3**, 18-25 (1987).
 60. N. T. Skipper, G. W. Neilson, X-ray and neutron diffraction studies on concentrated aqueous solutions of sodium nitrate and silver nitrate. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 4141-4154 (1989).
 61. A. C. D. Newman, *Chemistry of clays and clay minerals* (Mineralogical society, London, 1987).
 62. H. Suquet, C. de la Calle, H. Pezerat, Swelling and structural organization of saponite. *Clays Clay Miner.* **23**, 1-9 (1975).
 63. M. B. McBride, T. J. Pinnavaia, M. M. Mortland, Perturbation of structural Fe³⁺ in smectites by exchange ions. *Clays Clay Miner.* **23**, 103-107 (1975).
 64. F.-R. C. Chang, N. T. Skipper, G. Sposito, Monte Carlo and molecular dynamics simulations of electrical double-layer structure in potassium-montmorillonite hydrates. *Langmuir* **14**, 1201-1207 (1998).
 65. R. Levy, C.W. Francis, Demixing of sodium and calcium ions in montmorillonite crystallites, *Clays Clay Miner.* **23**, 475-476 (1975).
 66. T. Iwasaki, T. Watanabe, Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica/smectites. *Clays Clay Miner.* **36**, 73-82 (1988).
 67. R. Keren, I. Shainberg, Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systems – II: Mixed systems. *Clays Clay Miner.* **27**, 145-151 (1979).
 68. F. Kraehenbuehl, H. F. Stoeckli, F. Brunner, G. Kahr, M. Mueller-Vonmoos, Study of the water-bentonite system by vapor adsorption, immersion calorimetry and x-ray techniques: 1. Micropore volumes and internal surface areas, following Dubinin's theory. *Clay Miner.* **22**, 1-9 (1987).
 69. J. L. Bishop, C. M. Pieters, J. O. Edwards, Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **42**, 702-716 (1994).
 70. M. Chavez-Paez, L. de Pablo, J. J. de Pablo, Monte Carlo simulations of Ca-montmorillonite hydrates. *J. Chem. Phys.* **114**, 10948-10953 (2001).
 71. J. A. Greathouse, E. W. Storm, Calcium hydration on montmorillonite clay surfaces studied by Monte Carlo simulation. *Mol. Simul.* **28**, 633-647 (2002).
 72. J. M. Cases, I. Bérend, M. François, J. P. Uriot, L. Michot, F. Thomas, Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 3. The Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺-exchanged form. *Clays Clay Miner.* **45**, 8-22 (1997).
 73. J. A. Greathouse, K. Refson, G. Sposito, Molecular dynamics simulation of water mobility in magnesium-smectite hydrates. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11459-11464 (2000).
 74. R. Keren, I. Shainberg, Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systems – I: Homoionic clay. *Clays Clay Miner.* **23**, 193-200 (1975).
 75. D. A. Laird, Layer charge influences of the hydration of expandable 2:1 phyllosilicates. *Clays Clay Miner.* **47**, 630636 (1999).
 76. L. Sandberg, O. Edholm, Nonlinear response effects in continuum models of the hydration of ions. *J. Chem. Phys.* **116**, 2936-2944 (2002).
 77. K. D. Collins, Sticky ions in biological systems. *PNAS* **92**, 5553-5557 (1995).
 78. F. Cariati, L. Erre, G. Micera, P. Piu, C. Gessa, Water molecules and hydroxyl groups in montmorillonites as studied by near infrared spectroscopy, *Clays Clay Miner.* **29**, 157-159 (1981).

79. H. Ohtaki, T. Radnai, Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem. Rev.* **93**, 1157-1204 (1993).
80. W. Bol, G. J. A. Gerrits, C. L. van Panthaleon van Eck, The hydration of divalent cations in aqueous solution. An X-ray investigation with isomorphous replacement. *J. Appl. Cryst.* **3**, 486-492 (1970).
81. A. K. Soper, F. Bruni, M. A. Ricci, Site-site pair correlation functions of water from 25 to 400 °C: Revised analysis of new and old diffraction data. *J. Chem. Phys.* **106**, 247-254 (1997).
82. A. Meleshyn, C. Bunnenberg, The gap between crystalline and osmotic swelling of Na-montmorillonite: A Monte Carlo study. *J. Chem. Phys.* **122**, 034705 (2005).
83. A. Meleshyn, C. Bunnenberg, Swelling of Na/Mg-montmorillonites and hydration of interlayer cations: A Monte Carlo study. Submitted to *J. Chem. Phys.*
84. P. G. Slade, M. Raupach, W. W. Emerson, The ordering of cetylpyridinium bromide on vermiculite. *Clays Clay Miner.* **26**, 125-134 (1978).
85. S. Xu, S. A. Boyd, Alternative model for cationic surfactant adsorption by layer silicates. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 3022-3028 (1995).
86. J. Bors, A. Gorny, St. Dultz, Sorption characteristics of radioiodide on organophilic bentonite. *Radiochim. Acta* **78**, 117-121 (1997).
87. J. Bors, A. Gorny, St. Dultz, Iodide, caesium and strontium adsorption by organophilic vermiculite. *Clay Miner.* **32**, 21-28 (1997).
88. J. L. Bonczek, W. G. Harris, P. Nkedi-Kizza, Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **50**, 11-17 (2002).
89. P. G. Slade, W. P. Gates, The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges. *Appl. Clay Sci.* **25**, 93-101 (2004).
90. K. Jasmund, G. Lagaly (Hrsg.), *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Darmstadt: Steinkopf (1993).
91. A. Maes, M. S. Stul, A. Cremers, Layer charge-cation-exchange capacity relationships in montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **27**, 387-392 (1979).
92. D. A. Laird, A. D. Scott, T. E. Fenton, Evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge. *Clays Clay Miner.* **37**, 41-46 (1989).
93. S. Y. Lee, S. J. Kim, Dehydration behaviour of hexadecyltrimethylammonium-exchanged smectite. *Clay Miner.* **38**, 225-232 (2003).
94. G. Lagaly, Layer charge heterogeneity in vermiculites, *Clays Clay Miner.* **30**, 215-222 (1982).
95. St. Dultz, B. Riebe, C. Bunnenberg, Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals. II. Structural effects. *Appl. Clay Sci.* **28**, 17-30 (2005).
96. A. Anderson, F. R. Trouw, C. N. Tam, Properties of water in calcium- and hexadecyltrimethylammonium-exchanged bentonite. *Clays Clay Miner.* **47**, 28-35 (1999).
97. G. L. Keldsen, J. B. Nicholas, K. A. Carrado, R. E. Winans, Molecular modelling of the enthalpies of adsorption of hydrocarbons on smectite clay. *J. Phys. Chem.* **98**, 279-284 (1994).
98. A. J. Hopfinger, *Conformational properties of macromolecules*. Academic Press: New York (1973).
99. M. Pospíšil, P. Čapková, D. Měřínská, Z. Maláč, J. Šimoník, Structure analysis of montmorillonite intercalated with cetylpyridinium and cetyltrimethylammonium: Molecular simulations and XRD analysis. *J. Coll. Int. Sci.* **236**, 127-131 (2001).

100. A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024-10035 (1992).
101. R. T. Cygan, *Molecular models of metal sorption on clay minerals*, In *Molecular modeling of clays and mineral surfaces*. J. D. Kubicki, W. M Bleam (eds.), CMS Workshop Lectures, Vol. 12, The Clay Minerals Society, Aurora (2003).
102. B. J. Teppen, K. Rasmussen, P. M. Bertsch, D. M. Miller, L. Schäfer, Molecular dynamics modeling of clay minerals. 1. Gibbsite, Kaolinite, Pyrophyllite, and Beidellite. *J. Phys. Chem. B* **101**, 1579-1587 (1997).
103. J. O. Titiloye, N. T. Skipper, Computer simulation of the structure and dynamics of methane in hydrated Na-smectite clay. *Chem. Phys. Lett.* **329**, 23-28 (2000).
104. G. Lagaly, A. Weiss, Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. *Proc. Internat. Clay Conf. Tokyo 1969*, Vol. 1, Israel Univ. Press, Jerusalem, 61-80 (1969).
105. T. Steiner, G. R. Desiraju, Distinction between the weak hydrogen bond and the van der Waals interaction. *Chem. Commun.*, 891-892 (1999).
106. T. Steiner, Unrolling the hydrogen bond properties of C-H...O interactions. *Chem. Commun.*, 727-734 (1997).
107. J. Chandrasekhar, D. C. Spellmayer, W. L. Jorgensen, Energy component analysis for dilute aqueous solutions of Li⁺, Na⁺, F⁻, and Cl⁻ Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 903-910 (1984).
108. P. A. Tipler, *Elementary Modern Physics*, Worth (1992).
109. A. Laio, M. Parrinello, Escaping free-energy minima. *PNAS* **99**, 12562-12566 (2002).
110. Unveröffentlichte Ergebnisse aus Untersuchungen von J. Behnsen, ZSR (2004).

Danksagung

Herrn Prof. Dr. R. Michel danke ich für die faszinierende Aufgabenstellung und für das große Vertrauen und die stets hilfreiche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn PD Dr. St. Dultz danke ich für die intensiven Diskussionen, für die Bereitstellung von experimentellen Resultaten, für wertvolle Hinweise zu Teilaspekten der Arbeit sowie für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. C. Bunnenberg für die viele Zeit und die Anteilnahme, die er mir geschenkt hat, sei es bei den persönlichen Angelegenheiten oder auch bei der Suche nach einer Finanzierung für das Projekt. Ihm bin ich auch für die vielen fruchtbaren Diskussionen der Forschungsergebnisse, der Veröffentlichungen und des Manuskripts dieser Arbeit sehr dankbar sowie für die unschätzbare Schule der Rhetorik, deren Samen trotz des harten Bodens schon zu keimen beginnen.

Frau Dr. B. Riebe und Frau J. Behnsen danke ich für viele Diskussionen, Erläuterungen und die Bereitstellung von experimentellen Ergebnissen rund um die Organotone. Frau Riebe war auch sehr hilfreich bei der Einbeziehung der Endlageraspekte in diese Arbeit.

Herrn Dr. D. Tunega möchte ich für die *ab initio* Berechnung der Struktur und der Ladungen des HDPy⁺ Ions und die wertvollen Erklärungen dazu danken.

Auch Frau G. Erb-Bunnenberg, Frau M. Gorny, Herr Dr. D. Jakob und Herr K.-H. Iwannek haben großen Anteil daran, dass ich mich im ZSR sehr wohl fühle und meine Familie und ich in Hannover einen neuen Anfang gefunden haben.

Den früheren und jetzigen Mitarbeitern, Doktoranden und Diplomanten des ZSR bin ich für das angenehme und freundliche Arbeitsklima und für die Hilfe in allen möglichen Angelegenheiten dankbar.

Ich danke außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt BU 420/2) und dem Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie für die Finanzierung dieser Arbeit.

Lebenslauf

24. März 1973	Geburt in Izjum, Ukraine
Sept. 1980 – Jun. 1990	Besuch der allgemeinbildenden Schule in Nowaja Kahowka, Ukraine Abschluss: Reifezeugnis mit einer Silbermedaille
Sept. 1990 – Jul. 1995	Taras-Schewtschenko-Universität Kiew Abschluss: Diplom-Physiker
Sept. 1994 – Jul. 1995	Ukrainisches Radiologisches Bildungszentrum Abschluss: Diplom-Radioökologe
Nov. 1995 – Sept. 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Wissenschaftliches und Technisches Forschungszentrum, Tschernobyl, Ukraine
Okt. 1998 – März 1999	DAAD Stipendiat, Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, Universität Hannover
Apr. 1999 – Dez. 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, Universität Hannover
Jan. 2000 – März 2000	Arbeitssuche, Ukraine
Apr. 2000 – Dez. 2000	Mitarbeiter im Shelter Implementation Plan (SIP)-Projekt der European Bank for Reconstruction and Development (EBRD), Slawutitsch, Ukraine
Jan. 2001 – Apr. 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Fachbereich Physik, Taras-Schewtschenko-Universität Kiew, Ukraine
Jun. 2001 bis jetzt	DFG-Stipendiat und Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, Universität Hannover