



**FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA**

INSTITUT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN

LEHRSTUHL FÜR HYDROGEOLOGIE

BACHELORARBEIT

**Kolloidale Mobilität des *MX-80* Bentonits und Co-Transport von
(Fluoren-)Polyethylenglykol mittels *MX-80*.**

Anton Neundorfer

geboren am 12.10.1998 in Bamberg

Matrikelnummer 190145

Erstgutachter: Dr. Thomas Ritschel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Kai Uwe Totsche

Jena, den 17.08.2023

ABSTRACT

Problem/Hypothesis: The polymer fluorene-poly(ethylene glycol) (FI-PEG) is strongly retarded in column experiments with carbonate rocks from the *Trochitenkalkformation* (Upper Muschelkalk, Germanic Trias). The aim of this study is to investigate whether prior association of FI-PEG with the clay fraction of *MX-80* bentonite, consisting mostly of montmorillonite, increases the mobility of FI-PEG by means of colloid facilitated transport processes (Co-Transport).

Experiments: For this purpose multiple column experiments with suspensions of *MX-80* with and without FI-PEG are conducted using a priorly established measuring system with UV/Vis spectroscopy. The suspensions are also characterized using fluorescence spectroscopy and dynamic light scattering measurements (DLS).

Results: A significant increase in the FI-PEG mobility can be observed when comparing the transport of raw FI-PEG with that of FI-PEG associated with *MX-80*. It is thus concluded that FI-PEG may not only be a suitable reactive tracer but could also be used as a marker to analyze colloidal transport processes of specific substances with an affinity to sorb FI-PEG.

ZUSAMMENFASSUNG

Fragestellung: Das synthetische Polymer Fluoren-Polyethylenglykol (FI-PEG) wird in Säulenversuchen durch Karbonatgestein der *Trochitenkalkformation* (Oberer Muschelkalk, Germanische Trias) stark retardiert. Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, ob es zu einer Erhöhung der Mobilität von FI-PEG durch trägervermittelte Stofftransportprozesse (Co-Transport) kommt, wenn dieser zuvor mit der Tonfraktion des überwiegend aus Montmorillonit bestehenden *MX-80* Bentonits assoziiert wird.

Experimente: Zu diesem Zwecke werden Säulenversuche mit Suspensionen aus *MX-80* mit und ohne FI-PEG durchgeführt. Hierfür wird im ersten Schritt ein Messsystem mit UV/Vis Spektroskopie etabliert. Die Suspensionen werden zudem mit Fluoreszenzspektroskopie und Dynamic Light Scattering (DLS) charakterisiert.

Ergebnisse: Es wird gezeigt, dass es zu einer erheblichen Steigerung der FI-PEG Mobilität durch vorherige Assoziation mit *MX-80* kommt. Daraus wird geschlossen, dass sich FI-PEG vermutlich nicht nur gut als reaktiver Tracer eignet, sondern auch als Marker, um kolloidale Transportprozesse bestimmter, zur Sorption von FI-PEG affiner Substanzen im Untergrund zu untersuchen.

1 Verzeichnisse

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Verzeichnisse | 2 |
| 2 | Einleitung..... | 5 |
| 2.1 | Zielsetzung | 6 |
| 3 | Material..... | 8 |
| 3.1 | Substrat..... | 8 |
| 3.1.1 | Borosilikat Glaskugeln <i>Silibeads Typ M Borosilikat</i> | 8 |
| 3.1.2 | Karbonatgestein der Trochitenkalkformation | 8 |
| 3.2 | Kolloidale Fraktion: Bentonit <i>MX-80</i> | 8 |
| 3.3 | Tracersubstanzen: NaCl Lösung und FI-PEG Lösung..... | 9 |
| 3.4 | Säulen- und Messsysteme | 10 |
| 3.5 | Software | 11 |
| 3.5.1 | Modellierungssoftware | 11 |
| 3.5.2 | Software zur Dekomposition von UV/Vis- und Fluoreszenzspektren..... | 11 |
| 4 | Methoden..... | 12 |
| 4.1 | Aufbereitung und Charakterisierung des <i>MX-80</i> | 12 |
| 4.2 | Kalibration und Charakterisierung der Suspensionen / Lösung | 13 |
| 4.2.1 | Kalibration der Suspensionen / Lösung..... | 13 |
| 4.2.2 | Charakterisierung der Suspensionen | 14 |
| 4.2.3 | Adsorptionsisotherme von FI-PEG an <i>MX-80</i> | 15 |
| 4.3 | Versuchsaufbau | 16 |
| 4.3.1 | Säulensystem | 16 |
| 4.3.2 | Messsysteme für die Durchbrüche | 17 |
| 4.4 | Versuchsdurchführung | 17 |
| 4.4.1 | Durchbruchsversuche..... | 18 |
| 4.5 | Modellierung..... | 19 |
| 4.6 | Isolation des FI-PEG UV/Vis Signals aus den <i>MX-80</i> +PEG-Durchbrüchen | 20 |
| 5 | Fehlerquelle: Sedimentation während der Versuche..... | 21 |
| 6 | Ergebnisse und Diskussion | 22 |
| 6.1 | Charakterisierung des <i>MX-80</i> | 22 |
| 6.2 | Charakterisierung der Suspensionen..... | 22 |
| 6.2.1 | Adsorptionsisotherme | 25 |

| | | |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.3 | Isolation des FI-PEG UV/Vis Signals aus den <i>MX-80</i> +PEG-Durchbrüchen | 25 |
| 6.4 | Randparameter der Säulensysteme | 27 |
| 6.5 | Ergebnisse der Versuche und Modellierungen | 29 |
| 6.5.1 | REM-Analyse der Substrate nach den Durchbruchversuchen | 38 |
| 6.6 | Implikationen für den Co-Transport von FI-PEG mittels <i>MX-80</i> | 38 |
| 7 | Schlussfolgerung und Ausblick | 40 |
| 8 | Literaturverzeichnis | 41 |
| 9 | Anhang | 46 |
| 10 | Selbstständigkeitserklärung | 57 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1: | Durchbruchskurven der Versuche von Kwarkye (unpubliziert) | 7 |
| Abbildung 2: | Aufbau eines Säulensystems | 16 |
| Abbildung 3: | Messsysteme für die Durchbrüche | 17 |
| Abbildung 4: | Zeitlicher Verlauf der Sedimentation der <i>MX-80</i> -Suspension | 21 |
| Abbildung 5: | Normierte FTIR-Spektren des <i>MX-80</i> und der besten Referenz | 22 |
| Abbildung 6: | UV/Vis Spektren der verschiedenen Suspensionen und der FI-PEG Lösung | 23 |
| Abbildung 7: | Langmuir-Adsorptionsisotherme..... | 25 |
| Abbildung 8: | Einzelspektren zur Darstellung der <i>MX-80</i> +PEG-Durchbrüche | 26 |
| Abbildung 9: | DBK der Versuche der mit Glaskugeln gefüllten Säulen | 30 |
| Abbildung 10: | DBK der Versuche mit FI-PEG der mit Glaskugeln gefüllten Säulen | 31 |
| Abbildung 11: | DBK der Versuche der mit Trochitenkalk gefüllten Säulen | 32 |
| Abbildung 12: | Korrelationsmatrizen der Durchbruchversuche | 34 |
| Abbildung 13: | Spektren der <i>MX-80</i> +PEG-Durchbrüche | 39 |
| Abbildung 14: | Schwarze Verunreinigung am Boden des Zentrifugenröhrchen | 46 |
| Abbildung 15: | Kalibrationsgeraden der verwendeten Suspensionen und Lösungen | 46 |
| Abbildung 16: | Kalibration des UV/Vis Signals der PEG-Komponente | 47 |
| Abbildung 17: | Kalibration des Fluoreszenzsignals von FI-PEG..... | 47 |
| Abbildung 18: | SE-Bilder der Suspensionen..... | 48 |
| Abbildung 19: | SE-Bilder der Glaskugeln nach Durchbruchversuchen | 49 |
| Abbildung 20: | EDX-Map für Aluminium der Glaskugeln nach Durchbruchversuchen | 50 |
| Abbildung 21: | SE-Bilder des Trochitenkalks nach Durchbruchversuchen | 51 |
| Abbildung 22: | Abbildungssammlung - DBK: Messungen vs. Modelle..... | 52 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1: Ergebnisse der DLS-Messungen | 24 |
| Tabelle 2: Säulensysteme mit Glaskugeln: Gemessene Wassergehalte | 27 |
| Tabelle 3: Säulensysteme mit Trochitenkalk: Gemessene Wassergehalte | 28 |
| Tabelle 4: Effektive Pumpraten..... | 28 |
| Tabelle 5: Säulensysteme mit Glaskugeln: Modellierte Wassergehalte | 29 |
| Tabelle 6: Säulensysteme mit Glaskugeln: Ergebnisse der Modellierung..... | 31 |
| Tabelle 7: Säulensysteme mit Trochitenkalk: Modellierte Wassergehalte | 33 |
| Tabelle 8: Säulensysteme mit Trochitenkalk, Ergebnisse der Modellierung..... | 33 |
| Tabelle 9: Vergleich der Modellierungsergebnisse - Welch's t-Test..... | 37 |

Abkürzungsverzeichnis

| <i>Abkürzung</i> | <i>Bedeutung</i> |
|--------------------------------------|------------------------------------------------|
| c bzw. c_0 | aktuelle bzw. Konzentration des Influenten |
| d_h | hydrodynamischer Durchmesser |
| Da | Damköhler-Zahl |
| DBK | Durchbruchskurve(n) |
| DLS | Dynamic Light Scattering |
| EDX..... | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| (FI-)PEG | (Fluoren-)Polyethylenglykol |
| FTIR | Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie |
| GK | Glaskugeln (SiliBeads) |
| K_D | Verteilungskoeffizient der Adsorption |
| <i>MX-80</i> | Wyoming Bentonit <i>MX-80</i> |
| <i>MX-80</i> (+PEG) Suspension | Suspension aus <i>MX-80</i> (mit FI-PEG) |
| PV..... | ausgetauschte Porenvolumina |
| REM..... | Rasterelektronenmikroskopie |
| SE | Sekundärelektronen |
| TRK..... | Trochitenkalk |
| UV/Vis | UV-Visible Spektroskopie |

2 Einleitung

Ein Verständnis des Transportverhaltens verschiedenster Stoffe im Untergrund ist wichtig, um zum Beispiel die Öffentlichkeit vor gesundheitsschädigenden Schadstoffen zu schützen, um Abfallentsorgungsanlagen zu isolieren (McCarthy & Zachara, 1989) oder um das Verständnis des Transports von Nährstoffen in Boden und Grundwasser zu verbessern (z.B. Edwards & Wetzel, 2005; Marschner, 2021). Bis vor wenigen Jahrzehnten wurden schwerlösliche Substanzen, insbesondere solche mit einer starken Tendenz zur Adsorption an die Bodenfestphase als mehr oder weniger immobil angesehen, da sie leicht im Boden zurückgehalten werden (Jonge et al., 2004). Ein weiterer Prozess – der kolloidal gestützte Stofftransport (*colloid facilitated transport, Co-Transport*) – kann allerdings dazu führen, dass auch diese, erwartungsgemäß immobilen Stoffe im Boden und im Grundwasser transportiert werden.

Kolloide sind kleine Partikel mit einer Größe von 1 bis 1000 nm und einer großen spezifischen Oberfläche (z.B. Buffle & Leppard, 1995). Diese beinhalten in natürlichen Systemen vor allem partikuläre Tonminerale, Metalloxide, Mineralausfällungen, organische Verbindungen, aber auch Bakterien, Viren und Protozoen (C. Wang et al., 2020).

Verschiedene Prozesse können dazu führen, dass Kolloide freigesetzt und mobilisiert werden. So können z.B. Veränderungen physikochemischer Parameter zu Gunsten von abstoßenden Wechselwirkungen (Ryan & Gschwend, 1994) oder veränderliche Fließregime z.B. während Regenereignissen (DeNovio et al., 2004) zur Entstehung und Mobilisierung von Kolloiden im natürlichen Untergrund beitragen. Andere Substanzen können dann, adsorbiert an diese mobilen Kolloide, trägervermittelt co-transportiert werden (Jonge et al., 2004).

Mittlerweile gibt es etliche Labor- und Feldstudien, welche den Co-Transport unterschiedlichster Stoffe mit unterschiedlichsten Trägern untersuchen. Beispielsweise untersuchten Hameed et al. (2021) den Co-Transport von organischen Schadstoffen durch Pflanzenkohle, welche häufig in der Landwirtschaft Verwendung findet. Auch wurden in den letzten Jahren viele Versuche zum Co-Transport von Radionukliden durch Bentonit, welcher in Anlagen zur Entsorgung von radioaktiven Abfällen als geotechnische Barriere verwendet werden soll, durchgeführt (Schäfer et al., 2004; Xu et al., 2022; Yan et al., 2022; Z. Zhang et al., 2021). Neben diesen Beispielen existiert eine Vielzahl weiterer Studien für verschiedenste Anwendungsgebiete und Umweltfunktionen in diesem Bereich. Dennoch bleibt eine weitere

Untersuchung und Quantifizierung für unterschiedlichste Substanz- und Materialkombinationen unabdinglich, um in Zukunft wichtige Prozesse – wie z.B. den Transport von Kontaminanten oder Nährstoffen in Böden und im Grundwasser – besser verstehen und vorhersagen zu können.

2.1 Zielsetzung

Ritschel et al. (2021) planen die Verwendung des synthetischen Polymers Polyethylenglykol (PEG) als universell einsetzbaren, nicht-konservativen, reaktiven Tracer. Durch erste Arbeiten mit Fluoren-PEG (FI-PEG) durch Nimo Kwarkye (unpubliziert) wurde gezeigt, dass das Polymer in Säulenversuchen durch Karbonatgestein der Trochitenkalkformation des oberen Muschelkalks sehr stark retardiert wird (Abbildung 1).

Aufbauend darauf soll in dieser Arbeit überprüft werden, ob die Mobilität von (FI-)PEG in Trochitenkalk durch die Zugabe des Bentonits *MX-80* erhöht werden kann. Diese Annahme beruht auf der durch Kwarkye (unpubliziert) dargelegten Überlegung, dass (FI-)PEG aufgrund seiner hohen Affinität an Tonminerale zu adsorbieren (Parfitt & Greenland D. J., 1970) im Trochitenkalk ausschließlich durch dort vorhandene, sekundäre Tonminerale zurückgehalten wird. Es wird angenommen, dass durch vorherige Assoziation des (FI-)PEGs mit kolloidalem *MX-80* dieses, an die Kolloide adsorbiert, co-transportiert werden kann. In diesem Fall sind die für die Retardation im Trochitenkalk benötigten Adsorptionsplätze bereits teilweise belegt, woraus eine Verringerung der Retardation in Durchbruchversuchen resultieren könnte.

Der *MX-80* und insbesondere dessen extrahierte Tonfraktion besteht überwiegend aus dem sehr quellfähigen Tonmineral (Na-)Montmorillonit (Abdullah et al., 2013; Karnland et al., 2006) und dient in diesen Versuchen als Stellvertreter für quellfähige Tone im Allgemeinen. Diese kommen in der Natur sehr häufig vor (z.B. Do Nascimento, 2021; Okrusch, 2010). Zudem ist Co-Transport mittels Montmorillonit bereits 1983 durch Andrew J. A. Vinten et al. untersucht worden: Bestimmte Pestizide, welche bis dahin als quasi immobil im Boden angenommen wurden, können, adsorbiert an Montmorillonit Kolloide, vertikal im Boden transportiert werden.

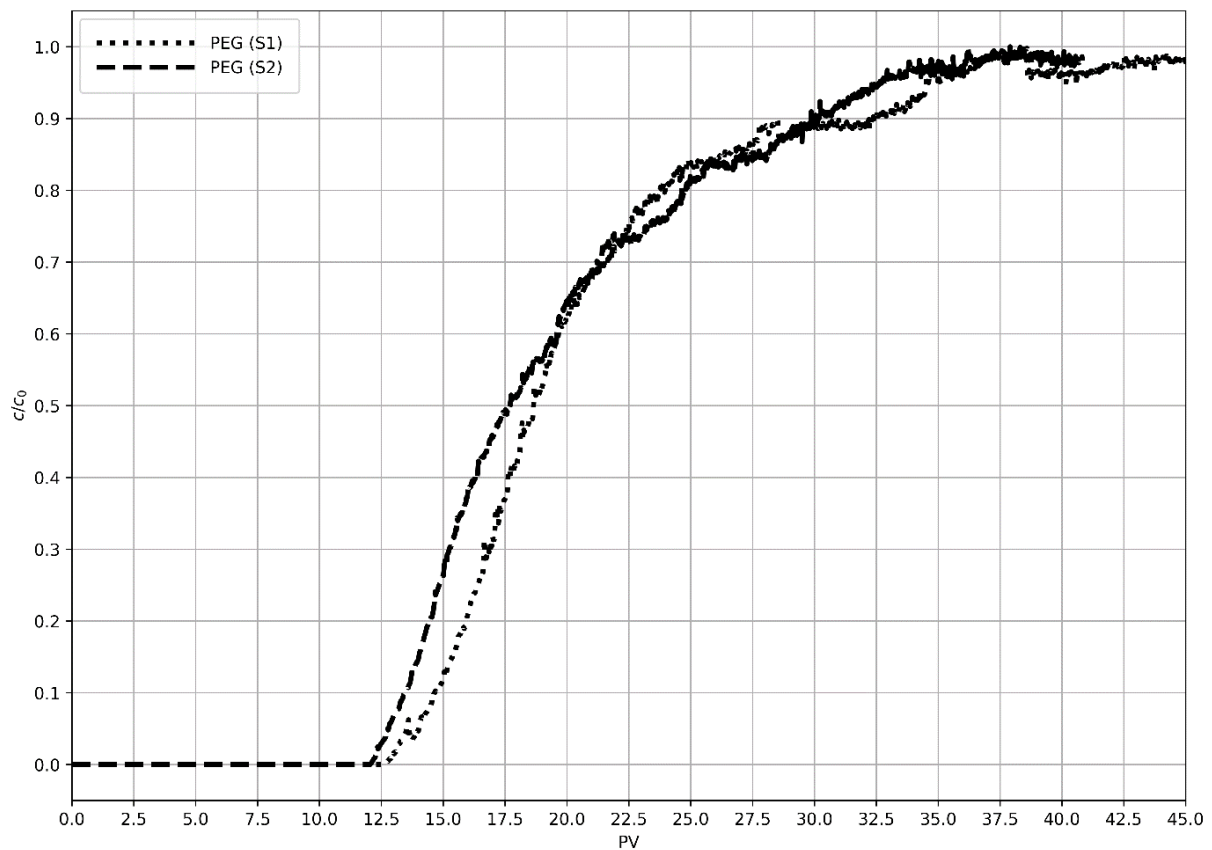


Abbildung 1: Durchbruchkurven der Versuche von Kwarkye (unpubliziert): FI-PEG durch Trochitenkalk. Klar zu erkennen ist der sehr starke Rückhalt des FI-PEGs im Substrat: Der Durchbruch beginnt erst bei weit mehr als 10 ausgetauschten Porenvolumina (PV), die Influentkonzentration ist erst nach mehr als 40 PV erreicht. Konservative Tracerdurchbrüche (bspw. mit NaCl) beginnen bereits bei etwa 0,5 PV und erreichen nach etwa 1,5 PV die Konzentration des Influenten (siehe z.B. Abbildungen 9 bis 11).

Um Co-Transportprozesse durch *MX-80* erörtern zu können, werden zuerst die Adsorptionseigenschaften von FI-PEG an *MX-80* ergründet und die Mobilität von *MX-80*, FI-PEG und der *MX-80*+PEG-Assoziation untersucht.

3 Material

3.1 Substrat

Im Rahmen dieser Versuchsreihen werden zwei Substrate verwendet, welche im Folgenden näher beschrieben werden.

3.1.1 Borosilikat Glaskugeln *Silibeads Typ M Borosilikat*

Hier handelt es sich um Borosilikat Glaskugeln (*Sigmund Linder GmbH*, Warmensteinach, Deutschland) mit einem Durchmesser von $3,00 \pm 0,2$ mm bei einer Dichte von $2,23 \text{ g cm}^{-3}$. Das Material besteht aus 81 % SiO_2 , 13 % B_2O_3 , 4 % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ und 2 % Al_2O_3 . (Sigmund Lindner GmbH, 2019)

Das Substrat wird mehrmals mit entionisiertem Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank getrocknet.

3.1.2 Karbonatgestein der Trochitenkalkformation

Bei dem im weiteren Verlauf zur Abgrenzung von reinem Karbonat mit der lithostratigraphischen Bezeichnung „Trochitenkalk“ benannten Material handelt es sich um Gestein aus dem Oberen Muschelkalk der Germanischen Trias, welches aus einem verlassenen Steinbruch im Westen der Hürselerberge (Thüringen) stammt. Entnommen wurde hier frisches, unverwittertes Gestein aus der fossilreichen Formation *Trochitenkalk*. Die Proben bestehen aus 83 % Kalzit und 13 % Dolomit, was einem Karbonatgehalt von 96 % entspricht. (Ritschel et al., 2023)

Das Rohmaterial wird mechanisch auf eine Korngröße von 250 bis 4000 μm zerkleinert, mehrmals mit entionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

3.2 Kolloidale Fraktion: Bentonit *MX-80*

Bei Bentonit handelt es sich im Allgemeinen um Tongesteine, bestehend überwiegend aus Smektiten, welche in der Regel Ergebnis diagenetischer oder hydrothormaler Alterationen von pyroklastischem bzw. vulkanoklastischem Material sind (Christidis & Huff, 2009). Der Bentonit aus Wyoming, USA ist nach Christidis und Huff (2009) hauptsächlich diagenetischer Entstehung, welche nach Sutherland (2014) auf das Eindringen des Idaho Batholithen

zurückzuführen ist. Bei dem Ausgangsmaterial - der vulkanische Asche - handelt es sich nach Sutherland (2014) überwiegend um marine Ablagerungen der Oberkreide.

Der *MX-80* ist ein als Marke von der *American Colloid Company* (Hoffman Estates, USA) vertriebener Bentonit aus Wyoming, USA, welcher nach den Untersuchungen von Karnland et al. (2006) dominierend (Natrium-)Montmorillonite - eine Smektit Untergruppe mit der chemischen Formel $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - enthält. Neben Montmorillonit mit durchschnittlich 81,4 Gewichtsprozent sind in dem Bentonit in geringeren Anteilen weitere Minerale - insbesondere Trydimit (3,8 %), Plagioklas (3,5 %), Muskovit (3,4 %) und Quarz (3,0 %) - enthalten (Karnland et al., 2006). Nach Karnland et al. (2006) liegt die Kationenaustauschkapazität (KAK) des *MX-80* zwischen 0,71 und 0,76 eq/kg. Eine besondere Eigenschaft der Na-Montmorillonite ist außerdem deren starke Quellfähigkeit (Abdullah et al., 2013)

Für diese Arbeit wird nur die Tonfraktion des Bentonits verwendet. Dafür muss das Rohmaterial erst in mehreren, in Kapitel 4.1 erläuterten Schritten aufbereitet werden. Die Tonfraktion wird in den Versuchen als wässrige Suspension mit einer Konzentration von 1 g L^{-1} verwendet.

3.3 Tracersubstanzen: NaCl Lösung und FI-PEG Lösung

Neben einem konservativen, nicht reaktiven Tracer (10 mM NaCl Lösung) wird in den Versuchen das synthetische Polymer Fluoren-Polyethylenglykol (FI-PEG) als nicht-konservativer, reaktiver Tracer in einer Lösung mit einer Konzentration von 50 mg L^{-1} verwendet.

Bei PEG handelt es sich um ein gut wasserlösliches Polymer, welches nur in sehr hohen Konzentrationen toxisch für Mensch und Umwelt ist (Cox, 1966; Lawlor, 1970; Webster et al., 2009). Außerdem ist das Polymer in unterschiedlich großen Kettenlängen und damit hydrodynamischen Größen produzierbar. Zusätzlich lässt sich PEG mit verschiedensten funktionellen Gruppen versehen (Mangold et al., 2012). Bei der in diesem Versuch verwendeten Substanz handelt es sich um ein PEG mit Fluoren als funktionelle Gruppe. Die Fluoreszenz und damit spezifischen Absorptions- und Emissionseigenschaften des Fluoren ermöglichen eine einfache und eindeutige Detektion des Polymers. Die Substanz wurde in

dem *PicoClave* (*BüchiGlasUster*, Uster, Schweiz) mit anionischer ringöffnender Polymerisation (AROP) synthetisiert. (Ritschel et al., 2021)

3.4 Säulen- und Messsysteme

Die verwendeten Säulen aus Quarzglas (*emc GmbH*, Erfurt, Deutschland) haben für die Versuche mit Glaskugeln bzw. Trochitenkalk einen Innendurchmesser von 4,1 bzw. 3,3 cm und einer Höhe von 10 bzw. 7,4 cm. Daraus ergeben sich Volumina von 132,03 bzw. 63,29 cm³. Des Weiteren werden Filterplatten aus gesinterem Edelstahl, Flanschsysteme aus jeweils einer Edelstahl- und einer Kunststoffflansche, Gummiringe und -dichtungen (alles von der *emc GmbH*) und *PharMed BPT* Kunststoffschläuche (*Ismatec Industry Solutions GmbH*, Grevenbroich, Deutschland), überwiegend mit einem Innendurchmesser von 0,081 inch (ca. 0,2 cm), verwendet. Als Antrieb für die Versuche dienen die Peristaltikpumpen *ISM833C* und *ISM796B* (*Ismatec Industry Solutions GmbH*).

Für die Akquisition von Leitfähigkeitswerten dienen vier Leitfähigkeitssonden *LTG 1/23* in Verbindung mit dem Mehrparametermessgerät *KM 2000* (*Sensortechnik Meinsberg GmbH*, Waldheim, Deutschland). Außerdem kommen Durchflusszellen aus Glas (*Hellma Materials GmbH*, Jena, Deutschland) zum Einsatz. Zur Messung der *MX-80* Konzentration werden UV/Vis Messungen mit dem UV-Visible Spectrophotometer *Varian Cary 50* bzw. dem *Cary 60* (*Agilent Technologies Inc.*, Santa Clara, USA) durchgeführt. Auch die FI-PEG Konzentrationen werden mittels UV/Vis bestimmt. Zur weiteren Charakterisierung der Lösungen/Suspensionen mit FI-PEG kommt außerdem das Fluoreszenzspektrometer *Cary Eclipse* (*Agilent Technologies Inc.*) zum Einsatz.

Für die Bestimmung der Adsorptionsisotherme werden zudem 50 mL Polypropylen Fläschchen (*VWR International GmbH*, Dresden, Deutschland) und der Horizontalschüttler *HS 501 digital* (*IKA Werke GmbH*, Staufen i. Br., Deutschland) eingesetzt.

Sämtliche Wägungen, welche lediglich eine Genauigkeit von 0,1 g erfordern, werden mit der *Kern 572* (*Kern & Sohn GmbH*, Balingen, Deutschland) durchgeführt. Für feinere Massebestimmungen mit einer Genauigkeit von bis zu 0,01 mg dient die *Kern ABT 220-5DM* (*Kern & Sohn GmbH*).

3.5 Software

3.5.1 Modellierungssoftware

Zur Modellierung der Durchbrüche und der dazugehörigen Parameter wird in dieser Arbeit eine Software, welche im Rahmen einer Arbeit von Ritschel und Totsche (2016) in PureBasic geschrieben wurde und open source verfügbar ist, verwendet. Grundlage des Modellierungsansatzes ist ein von M. Th. van Genuchten und R. J. Wagenet (1989) vorgestelltes Advektions-Dispersions-Reaktionsmodell mit (Nicht)Gleichgewichtsadsorption und Degradation. Dieses lässt sich durch den Zusammenhang

$$\partial_t c = \partial_x (D \partial_x c - v c) + P \quad (1)$$

ausdrücken. Hierbei ist c [mol L^{-3}] die Konzentration der gelösten/kolloidalen Komponente, D [$\text{L}^2 \text{T}^{-1}$] der scheinbare Dispersionskoeffizient, v [L T^{-1}] die durchschnittliche Porenwassergeschwindigkeit und P ein allgemeiner Quellen-/Senken-Term. D berücksichtigt sowohl Dispersion als auch molekulare Diffusion. D und v werden als homogen und stationär angenommen. Je nach Fragestellung wird P durch eine der folgenden Senken ersetzt: Gleichgewichtsadsorption, Nichtgleichgewichtsadsorption oder Degradation erster Ordnung. Die Modellinversion also die Anpassung der Parameter des Modells an die gemessenen Daten, beruht auf dem lokalen Levenberg-Marquardt Optimierungsalgorithmus (Marquardt, 1963). (Ritschel & Totsche, 2016)

3.5.2 Software zur Dekomposition von UV/Vis- und Fluoreszenzspektren

Des Weiteren kommen mehrere Software-Tools zum Einsatz, mit welchen Einzelsignale aus sich überlagernden Spektren isoliert werden und über einen eindeutigen, mit der Intensität des Spektrums korrelierten Zahlenwert, dargestellt werden können. Diese Softwarepakete wurden im Rahmen einer Arbeit von Ritschel und Totsche (2017) ebenfalls in PureBasic geschrieben. Hierbei kommen Algorithmen zum Einsatz, welche auf Grundlage von Positiver Matrix Faktorisierung (PMF) und Paralleler Faktoren Analyse (PARAFAC) arbeiten, und durch Nichtnegativität beschränkt sind. (Ritschel & Totsche, 2017)

4 Methoden

4.1 Aufbereitung und Charakterisierung des *MX-80*

Der in dieser Arbeit verwendete Bentonit *MX-80* wurde im Rahmen eines Projektmoduls von Herrn Markus Hermann bereits 2022 in Teilen aufbereitet. Hierfür wurde der als Festgestein vorliegende Bentonit im ersten Schritt mechanisch zerkleinert und auf 200 µm ausgesiebt. Anschließend wurde die Fraktion < 200 µm mit entionisiertem Wasser in Suspension gebracht. Um Suspensionsaggregate zu zerstören und die Partikelgröße möglichst zu homogenisieren, wurde die Suspension dann mit einer Ultraschallsonde (*Sonifier W-250 D, Branson Ultraschall GmbH, Fürth, Deutschland*) mit 60% Amplitude für 16 Minuten behandelt. Zur Abtrennung der Tonfraktion (Korngröße < 2 µm) wurde der Atterberg-Sedimentationsversuch angewandt. Hierfür wurde die Suspension in ein Gefäß mit einem in wenigen Zentimetern Höhe angebrachten Ablass gegeben. Mithilfe der Stokes-Gleichung wurde bei gegebener Partikel- und Fluidichte näherungsweise die Zeit bestimmt, nach welcher Partikel mit einer Korngröße von > 2 µm sedimentiert waren. Die Restsuspension mit den Partikeln < 2 µm wurde über den Ablass entnommen. Eine Dynamic Light Scattering-Analyse (DLS, *ZetaSizer, Malvern Panalytical pld., Malvern, Großbritannien*) dieser ergab, dass die durchschnittliche Partikelgröße 646 – 788 nm maß. Abschließend wurde die Suspension mittels Trockenschrank und Gefriertrocknung (*Alpha 1-4 LSCbasic, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode a. Harz, Deutschland*) getrocknet. (Hermann, unpubliziert)

Im nächsten Schritt wird das Material mehrmals in einer NaCl Lösung gewaschen, um möglichst alle Kationenaustauschplätze des Montmorillonit mit Na⁺ zu belegen (Homoionisierung) und so bei den folgenden Versuchen möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Hierfür werden 20 g des Materials in 800 mL 1M NaCl Lösung in Suspension gebracht. Die Suspension wird wieder mit der Ultraschallsonde behandelt, um Aggregate zu zerstören. Anschließend wird diese mit einem Magnetrührer für zwei Stunden gerührt und 24 Stunden ruhen gelassen. Nun wird die Suspension in eine Zentrifuge (*Rotofix 32A, Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Tuttlingen, Deutschland*) gegeben und bei 4.000 Umdrehungen pro Minute für neun Minuten zentrifugiert. Die Restflüssigkeit wird nun vorsichtig abgegossen, um das sedimentierte Material zu sammeln. Es ist hier eine deutliche Schichtung zu erkennen: Unterhalb des grauen Bentonits ist eine schwarze Verunreinigung abgelagert (siehe Abbildung

14, Anhang). Diese wird gesondert entfernt und entsorgt. Die bisherigen Schritte zur Homoionisierung werden zwei weitere Male wiederholt.

Anschließend wird das gesammelte Material wieder mit entionisiertem Wasser gewaschen, um gelöstes NaCl zu entfernen. Die Suspension wird erneut bei gleichen Einstellungen zentrifugiert. Bei der zweiten Wiederholung dieses Prozedere muss bereits 30 Minuten zentrifugiert werden, um eine Sedimentation des Materials zu erreichen. Nach dieser zweiten Wiederholung wird der sedimentierte Bentonit in Dialyseschläuche gefüllt, welche in einen Eimer mit entionisiertem Wasser gegeben werden. Das Wasser wird nach jeweils mindestens 24 Stunden insgesamt dreimal ausgetauscht. Am Ende liegt die Leitfähigkeit des Dialysewassers bei $1,31 \mu\text{S cm}^{-1}$. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass etwaiges noch gelöstes NaCl entfernt worden ist. Im letzten Schritt des Aufbereitungsprozesses wird das Material aus den Dialyseschläuchen genommen und erneut im Trockenschrank und per Gefriertrocknung getrocknet.

Anschließend wird der aufbereitete und homoionisierte *MX-80* mit Transmissions-FTIR (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie, *Nicolet iS10 FT-IR*, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Charakterisierungen sind in Kapitel 6.1 dargestellt.

4.2 Kalibration und Charakterisierung der Suspensionen / Lösung

4.2.1 Kalibration der Suspensionen / Lösung

Vor der eigentlichen Versuchsdurchführung müssen Kalibrationen etabliert werden, welche die mit UV/Vis gemessene Absorption mit der Konzentration der *MX-80*-Kolloide bzw. dem FI-PEG korrelieren. Es erfolgt eine Kalibration für die reine *MX-80*-Suspension, eine für die mit FI-PEG assoziierte Suspension und eine für die reine FI-PEG-Lösung.

Hierfür werden für die *MX-80*-Suspension, für die *MX-80*+PEG-Suspension und für die FI-PEG-Lösung jeweils drei Replikate einer Verdünnungsreihe angefertigt. Jeder Verdünnungsschritt wird entsprechend dreimalig mit UV/Vis gemessen. Aus diesen Messungen werden Standardabweichung und Mittelwert ermittelt. Die Verdünnungsreihe für die 1 g L^{-1} *MX-80*- und 1 g L^{-1} *MX-80* mit 50 mg L^{-1} FI-PEG-Suspension ist 1000, 500, 200, 100 und 50 mg L^{-1} *MX-80*. Die Korrelationen werden hierfür bei 360 nm durchgeführt, da hier reines FI-PEG kein Absorptionssignal zeigt (Kwarkye, unpubliziert) und die Absorption nahezu linear zu der

Konzentration ist (Abbildung 15, Anhang). Für die Kalibration der reinen 50 mg L^{-1} PEG-Lösung werden Verdünnungsserien mit den Schritten 50, 20, 10, 5 und 2 mg L^{-1} vorbereitet. Für die reine FI-PEG-Lösung erfolgt die Kalibration bei 302 nm, da hier ein klares Absorptionssignal zu verzeichnen ist (Abbildung 6).

Anschließend werden diese Daten um die Absorption von Reinstwasser und weitere Hintergrundwerte reduziert, indem von den Mittelwerten der einzelnen Messpunkte der Mittelwert einer dreifach-Messung von Reinstwasser abgezogen wird. Die so ermittelten Werte werden für die Erstellung einer Kalibrationsgerade mittels linearer Regression den entsprechenden Konzentrationen gegenübergestellt (Abbildung 15, Anhang). Es fällt auf, dass die *MX-80*+PEG-Suspension eine höhere Absorption als die reine *MX-80*-Suspension bei dieser Wellenlänge zeigt. Eine mögliche Erklärung hierfür wird in Kapitel 6.2 dargestellt.

Die Verdünnungsreihen der FI-PEG-Lösung werden zudem mit Fluoreszenzspektroskopie gemessen, um die korrespondierenden UV/Vis Messungen korrigiert und mit dem PARAFAC Algorithmus (Kapitel 3.5.2) als mit den Spektren der einzelnen Konzentrationen korrespondierende Zahlenwerte dargestellt und auf die Konzentrationen kalibriert (Abbildung 17, Anhang). Diese in der Genauigkeit der Kalibration mit UV/Vis überlegene Kalibration wird zum Aufstellen einer Adsorptionsisotherme von FI-PEG an *MX-80* benötigt (Kapitel 4.2.3).

4.2.2 Charakterisierung der Suspensionen

Die beiden Suspensionen werden zur Charakterisierung auf 1 mg L^{-1} verdünnt und mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) (*SEM-EDX ULTRA PLUS, Carl Zeiss AG, Jena, Deutschland*) charakterisiert. Für die Aufnahme der SE-Bilder (Sekundärelektronen) und EDX-Spektren (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) werden hierbei Beschleunigungsspannungen von 2 und 15 kV gewählt. Um die REM-Daten für *MX-80* mit und ohne FI-PEG miteinander zu vergleichen, wird jeweils das Verhältnis des Peaks für Kohlenstoff zu dem von Sauerstoff des EDX-Spektrums eines Aggregats gebildet. Hierbei werden die Werte für die jeweiligen Peaks um die Daten von Hintergrundmessungen aus der gleichen Aufnahme korrigiert.

Weiter wird die *MX-80*+PEG-Suspension mit einem 220 nm Filter filtriert. Das Filtrat wird mit UV/Vis und Fluoreszenzspektroskopie gemessen, um dessen Spektren mit den Spektren der reinen FI-PEG-Lösung zu vergleichen (siehe Kapitel 6.2).

Zuletzt werden die beiden Suspensionen (*MX-80* und *MX-80*+PEG), und deren Eluate, welche den entsprechenden Säulenversuchen mit Trochitenkalk am Ende der Versuchsdurchführung entnommen werden, mit DLS gemessen. Die Ausgangssuspensionen werden je zweimalig gemessen, jedes der vier Eluate je einmalig. Da das DLS-Gerät selbst je drei Messwiederholungen vornimmt, ergeben sich daraus für jede zu charakterisierende Suspension – *MX-80*, *MX-80*+PEG und die jeweiligen Eluate - sechs Datenpunkte. Hiermit sollen in erster Linie die Ausgangssuspensionen mit den Eluaten verglichen werden, um festzustellen, ob es während der Versuche zu einer signifikanten Abnahme der durchschnittlichen Partikelgrößen durch z.B. Sedimentation (siehe Kapitel 5) kommt.

4.2.3 Adsorptionsisotherme von FI-PEG an *MX-80*

Zuletzt wird die Adsorptionsisotherme des FI-PEGs an den *MX-80* durch Batch-Versuche etabliert. Hierfür werden je 2 mg des *MX-80* in vorbereitete Triplikate von Lösungen mit 50, 20, 10, 5 und 2 mg L⁻¹ FI-PEG in Suspension gebracht und anschließend für 72 Stunden bei einer Frequenz von 100 s⁻¹ mit dem Horizontalschüttler geschüttelt. Danach werden die Präparate mit einem 220 nm Filter filtriert. Jedes Filtrat wird mit Fluoreszenzspektroskopie und UV/Vis gemessen. Die Fluoreszenzdaten werden um die korrespondierenden UV/Vis Messungen korrigiert, mit PARAFAC (Kapitel 3.5.2) als Zahlenwerte dargestellt und anschließend mit der eben etablierten Kalibration in eine Adsorptionsgleichgewichtskonzentration C [n L⁻³] an FI-PEG in den Filtraten umgerechnet. Außerdem wird für jedes Präparat der Wert S berechnet, welcher angibt, in welcher Relation die adsorbierte FI-PEG Masse zu der Masse des *MX-80* steht.

An diese Daten wird nun die Langmuir Isotherme gemäß

$$S = \frac{S_{max} \cdot k \cdot C}{1 + k \cdot C} \quad (2)$$

angepasst, wobei $S_{(max)}$ [M M⁻¹] der (maximal möglichen) Adsorption und k [L³ n⁻¹] dem Langmuir-Sorptionskoeffizienten entspricht (z.B. Atkins & Paula, 2006, Kapitel 25).

4.3 Versuchsaufbau

4.3.1 Säulensystem

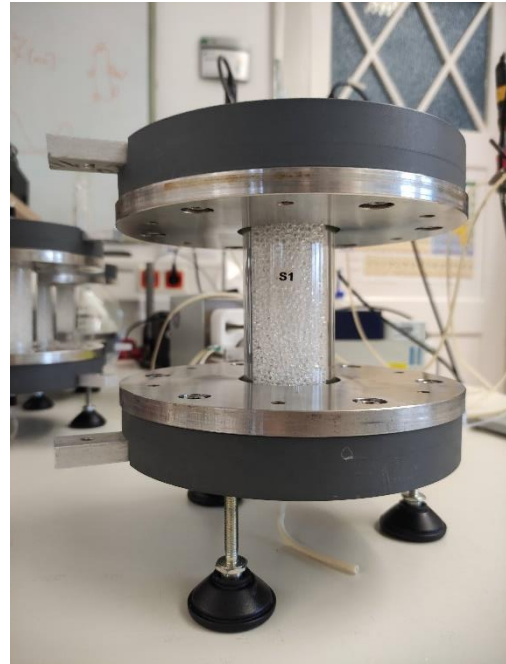
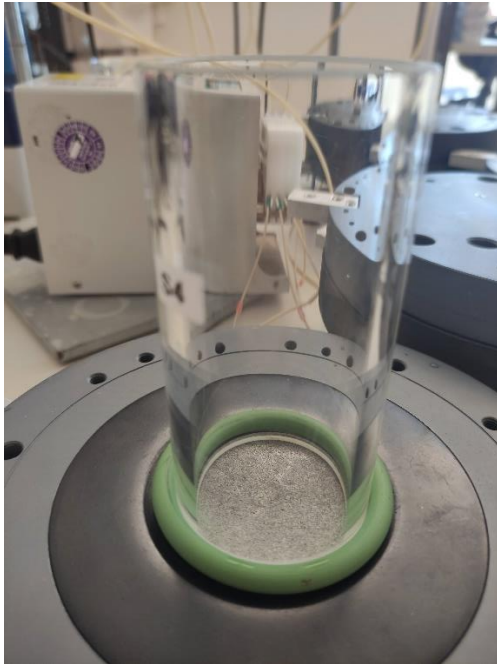


Abbildung 2: Aufbau eines Säulensystems. Links: Die transparente Säule mit Gummiring und Filterplatte auf der unteren Kunststoffflansche. Durch Befestigen der Edelstahlflansche wird das System festgehalten. Rechts: Fertiger Aufbau, befüllt mit Glaskugeln.

Die Säulen sind oben und unten durch einen Gummiring in ein zweiteiliges Flanschsystem aus einer Edelstahl- und einer Plastikflansche eingespannt. Am Ein- und Ausgang der Säulen sind Filterplatten, welche durch Gummidichtungen positioniert werden, eingebaut (Abbildung 2, links). Der Eingang für die Messlösung befindet sich unterhalb der unteren Kunststoffflansche (Abbildung 2, rechts). Befestigt an der oberen Kunststoffflansche befindet sich der Ausgang. Der Eingang ist über ein Schlauchsystem mit der Peristaltikpumpe verbunden, der Ausgang mit dem jeweils für den Versuch benötigten Messsystem.

4.3.2 Messsysteme für die Durchbrüche

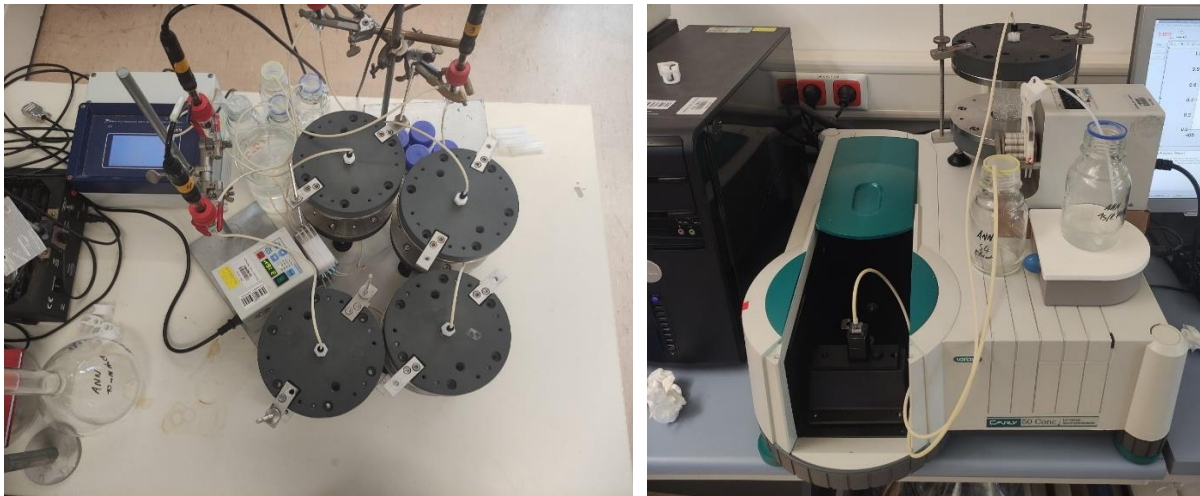


Abbildung 3: Messsysteme für die Durchbrüche. Links das System für NaCl-Durchbrüche, rechts für MX-80 und MX-80+PEG-Durchbrüche.

Abbildung 3 (links) zeigt das zur Messung von NaCl-Durchbrüchen verwendete Messsystem. Das Eluat einer Säule wird über den Ausgang des Säulensystems mit Schläuchen durch eine Durchflusszelle, in welcher sich die Leitfähigkeitssonde befindet, geleitet. Die einzelnen Leitfähigkeitssonden sind mit dem Mehrparametermessgerät zur Datenakquise verbunden.

Der Aufbau des Messsystems zur Messung der Durchbrüche mit den MX-80 und MX-80+PEG-Suspensionen ist in Abbildung 3 (rechts) dargestellt. Wie bei der Messung für NaCl-Durchbrüche wird das Eluat durch eine Durchflusszelle geleitet, welche sich in diesem Fall im UV/Vis Gerät befindet.

4.4 Versuchsdurchführung

Im ersten Schritt müssen die Säulen mit dem für die jeweilige Versuchsreihe benötigtem Substrat befüllt werden. An dieser Stelle wird die eingefüllte Masse des verwendeten Substrats mittels Differenzwägung bestimmt, um auf die Lagerungsdichte (Masse des Substrats pro Volumen der Säule) und daraus über den Zusammenhang

$$Porosität = 1 - \frac{Lagerungsdichte}{Materialdichte} \quad (3)$$

auf die theoretische Porosität der einzelnen Säulensysteme zu schließen.

Als nächstes werden die Säulen mit entionisiertem Wasser aufgesättigt. Die Pumprate wird so eingestellt, dass es zu einem Austausch von etwa einem Porenvolumen pro Tag in jedem

System kommt. Außerdem wird je Säule ein dediziertes Gefäß verwendet, aus welchem sowohl das Wasser entnommen als auch zurückgeführt wird. Vor und nach der Aufsättigung werden diese Gefäße gewogen, um den absoluten Wassergehalt jedes Säulensystems inklusive der Durchflusszelle und der Schläuche zu bestimmen. Aus diesem ergibt sich, zusammen mit dem Volumen der Säule, der volumetrischer Wassergehalt (Tabellen 2 und 3, Kapitel 6.4). Das Eluat jeder Säule wird bei jedem Versuch separat gesammelt, um im Anschluss mittels Wägung bei bekannter Dauer die effektive Pumprate für jedes System und jede Versuchsdurchführung zu ermitteln (Tabelle 4, Kapitel 6.4). Nach jedem Durchbruchversuch werden die Säulen mit entionisiertem Wasser gespült, um darauffolgende Messungen nicht zu verfälschen.

4.4.1 Durchbruchversuche

Für die NaCl-Durchbruchversuche wird 10 mM NaCl Lösung in das Vorratsgefäß gegeben, von unten durch die Säule und anschließend durch die Durchflusszelle geleitet. Der Versuch wird für alle vier Säulen gleichzeitig durchgeführt. Datenpunkte werden in einem Abstand von 4 bis 5 Minuten akquiriert. Der Versuch wird erst dann beendet, wenn sich für jede Säule ein konstanter Leitfähigkeitswert eingestellt hat. Mithilfe der Pumpraten und Wassergehalte der einzelnen Säulensysteme kann die Messzeit in ausgetauschte Porenvolumina umgerechnet werden. Es kann bei NaCl davon ausgegangen werden, dass bei der verwendeten Influentenkonzentration die Leitfähigkeit der Lösung und des Eluats linear und direkt proportional zur Konzentration ist (z.B. W. Zhang et al., 2020). Aus diesem Grund werden die gemessenen Leitfähigkeiten auf den Wert des Influenten normiert und als normierte Konzentrationen dargestellt.

Die Versuche für die Durchbrüche mit den *MX-80* und *MX-80*+PEG-Suspensionen sowie der reinen FI-PEG Lösung erfolgen analog zu den Versuchen der NaCl-Durchbrüche. Verwendet wird eine 1 g L⁻¹ *MX-80* Suspension, eine 1 g L⁻¹ *MX-80* Suspension mit 50 mg L⁻¹ FI-PEG und eine reine 50 mg L⁻¹ FI-PEG Lösung. Gemessen wird in einem Abstand von 5 Minuten das gesamte UV/Vis Spektrum von 240 bis 370 nm. Beendet werden die Versuche, sobald etwa 2 Porenvolumina ausgetauscht worden sind. Die Daten werden ebenfalls um die Absorption des Reinstwassers und weitere Hintergrundwerte, welche sich in den ersten Messdaten abzeichnen, reduziert und anschließend mit der nach Kapitel 4.2.1 etablierten Kalibration in Konzentrationen umgewandelt und auf die Influentkonzentration normiert.

Für jedes der Substrate werden sowohl für die Versuchsdurchführung mit *MX-80* als auch mit *MX-80*+PEG nach dem Durchbruch und darauffolgendem Spülen mit entionisiertem Wasser Proben gesammelt, welche anschließend mit REM untersucht werden.

4.5 Modellierung

Um einen Durchbruch zu modellieren werden der in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Software neben der Zeitreihe der Messdaten weitere Rahmenparameter übergeben. Hierzu zählen insbesondere die Grundfläche der Säule und die Pumprate.

Es stellt sich bei den Daten zu den NaCl-Durchbrüchen heraus, dass eine Anpassung des gemessenen volumetrischen Wassergehaltes durch die Software notwendig ist, da es ansonsten zu einer starken, nicht erklärbaren zeitlichen Differenz zwischen dem modellierten und dem gemessenen Durchbruch kommt. Die modellierten Wassergehalte werden für weitere Berechnungen und Darstellungen anstelle der per Differenzwägung gemessenen Werte verwendet. Eine Diskussion der Abweichung der gemessenen und modellierten Wassergehalte erfolgt in Kapitel 6.4. Für jeden Versuch wird zudem die a-priori nicht bekannte Dispersivität modelliert.

Bei den Versuchen mit der *MX-80*-Suspension, der Suspension aus *MX-80* und FI-PEG und der reinen FI-PEG Lösung ist zudem eine Berechnung der Sorption notwendig. Hierzu wird bei den Versuchen mit einer kolloidalen Komponente eine Modellinversion nach dem Verteilungskoeffizienten der Adsorption K_D [$L^3 M^{-1}$] sowie der Damköhlerzahl D_a [-] unter Annahme von Nichtgleichgewichtssorption durchgeführt. Für die Inversion der Versuche mit reiner FI-PEG Lösung wird Gleichgewichtssorption angenommen - die Inversion wird nur nach K_D ausgeführt. D_a setzt gemäß

$$D_a = \alpha \cdot \tau = \frac{\alpha \cdot L}{v_t} \quad (4)$$

die Zeit von Masseaustausch (α , pseudo Massenaustauschkoeffizient der ersten Ordnung), u.A. aufgrund von Adsorption, in Relation mit der Aufenthaltszeit τ in der Säule und ist damit ein Maß für die Ratenlimitation. L ist hierbei die Länge der Säule und v_t die durchschnittliche Transportgeschwindigkeit. (Ritschel & Totsche, 2016).

Es wird vereinfacht eine lineare Adsorptionsisotherme angenommen. Die so erlangten Ergebnisse ermöglichen einen Vergleich der Adsorptionseigenschaften der Suspensionen mit

den Substraten über die modellierten Werte für einzelne Durchbruchversuche. Die Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 6.5 dargestellt.

4.6 Isolation des FI-PEG UV/Vis Signals aus den *MX-80*+PEG-Durchbrüchen

Die Isolation des FI-PEG-Signals aus den Spektren der Durchbrüche mit der *MX-80*+PEG-Suspension erfolgt mit dem in Kapitel 3.5.2 erwähnten PMF-Algorithmus.

Im ersten Schritt werden der Software die Spektren der *MX-80*+PEG und der FI-PEG Kalibrationsmessungen übergeben (Kapitel 4.2.1). Diese können, wie zu erwarten, in zwei Einzelspektren zerlegt werden: Ein Spektrum für die FI-PEG und eines für die *MX-80* Komponente. Die FI-PEG Komponente kann nun auf die von der Software zurückgegebenen Werte kalibriert werden (Abbildung 16, Anhang).

Anschließend werden der Software die Spektren der *MX-80*+PEG-Durchbrüche übergeben. An dieser Stelle werden die beiden eben isolierten Spektren als bekannte Komponenten fixiert. Es stellt sich heraus, dass für eine korrekte Darstellung der Spektrensuperposition im Verlauf der Durchbrüche noch eine dritte, unbekannte Komponente angepasst werden muss. Abbildung 8 in Kapitel 6.3 zeigt die drei extrahierten Einzelspektren. Die Software gibt Werte für die drei Komponenten im Verlaufe der Versuche zurück. Der Verlauf der FI-PEG Komponente kann nun mit der eben etablierten Kalibration und den zurückgegebenen Werten für die FI-PEG Komponente dargestellt werden (Abbildungen 9 und 11, Kapitel 6.4).

An dieser Stelle ist zu beachten, dass es trotz der Einschränkung des Algorithmus auf Nichtnegativität zu mehreren möglichen Lösungen für die Spektrendekomposition gekommen ist. Die verschiedenen Lösungen werden auf Plausibilität geprüft (siehe Kapitel 6.3).

5 Fehlerquelle: Sedimentation während der Versuche

Im Laufe der Versuche fällt insbesondere ein Mechanismus auf, welcher unerwünschte, schwer quantifizierbare, allerdings nicht vermeidbare Einflüsse auf die Messungen hat.

So ist eine anteilige Sedimentation der Tonfraktion während der Versuche nicht auszuschließen. Zur Erfassung dieser wird ein Vorexperiment durchgeführt, bei welchem eine mit der 1 g L^{-1} MX-80-Suspension gefüllte Küvette über einen längeren Zeitraum mit UV/Vis gemessen wird. Nach 16 Stunden kommt es zu einer Reduktion des UV/Vis Signals um knapp 30 %. Abbildung 4 zeigt den zeitlichen Messverlauf während des Sedimentationsvorganges.

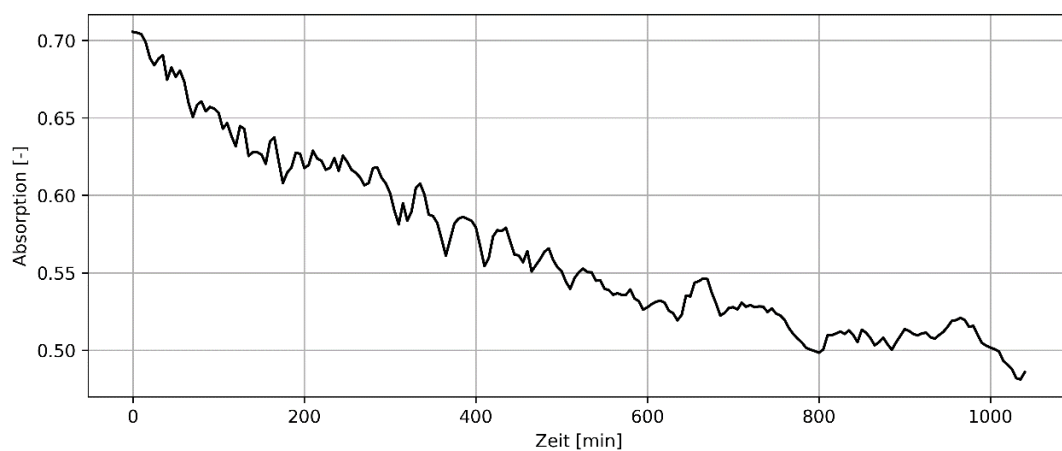


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der Sedimentation der MX-80-Suspension im Sedimentationsversuch. Die Messung ist in diesem Fall nicht um Hintergrundwerte reduziert.

Dieses Phänomen ist weder kontrollierbar noch trivial quantifizierbar. Möglicherweise fällt der Effekt während des Versuches aufgrund des Fließens der Lösung wesentlich geringer aus. Dieser Effekt hat nichtsdestotrotz keinen Einfluss auf die qualitative Aussagekraft der Versuche.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Charakterisierung des *MX-80*

Abbildung 5 zeigt das FTIR-Spektrum des homoionisierten *MX-80*. Ein Abgleich mit einer internen Datenbank liefert Na-Montmorillonit als dem Spektrum ähnlichste Referenz, welche ebenfalls in Abbildung 5 dargestellt ist. Die Peakpositionen stimmen zu > 95 % überein.

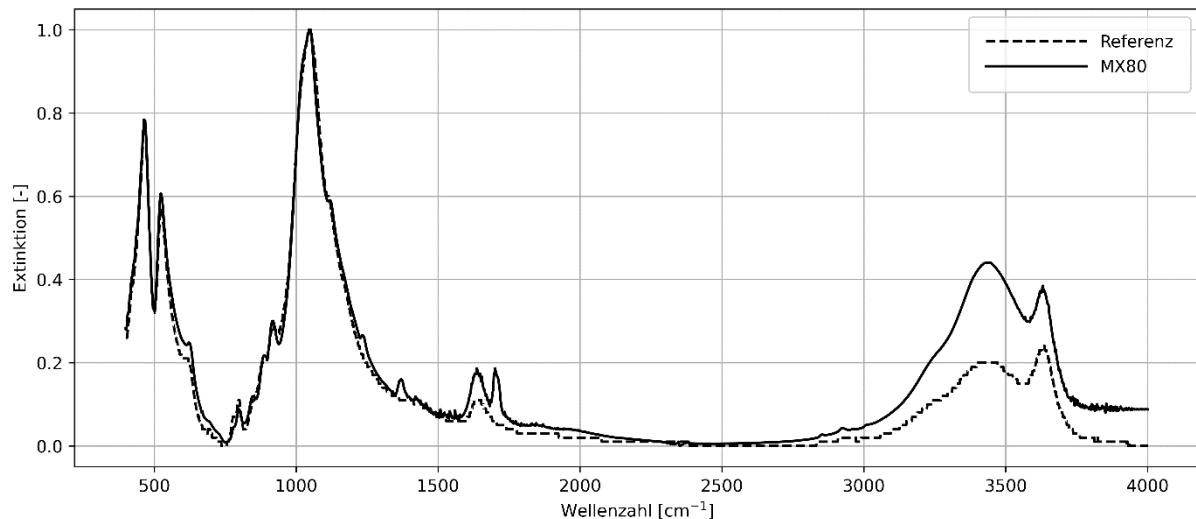


Abbildung 5: Normierte FTIR-Spektren des *MX-80* und der besten Referenz Na-Montmorillonit_SWY-2. Die Referenz wurde von Dieter Pudlo gemessen. Es kommt zu einer Übereinstimmung der Peakpositionen von mehr als 95 %.

6.2 Charakterisierung der Suspensionen

Abbildung 6 zeigt die UV/Vis Spektren der *MX-80*+PEG-Suspension, dessen Filtrat, der reinen *MX-80*-Suspension und der reinen FI-PEG-Lösung. In der Fluoreszenzspektroskopie weist das Filtrat der *MX-80*+PEG-Suspension kein nachweisbares Signal mehr auf.

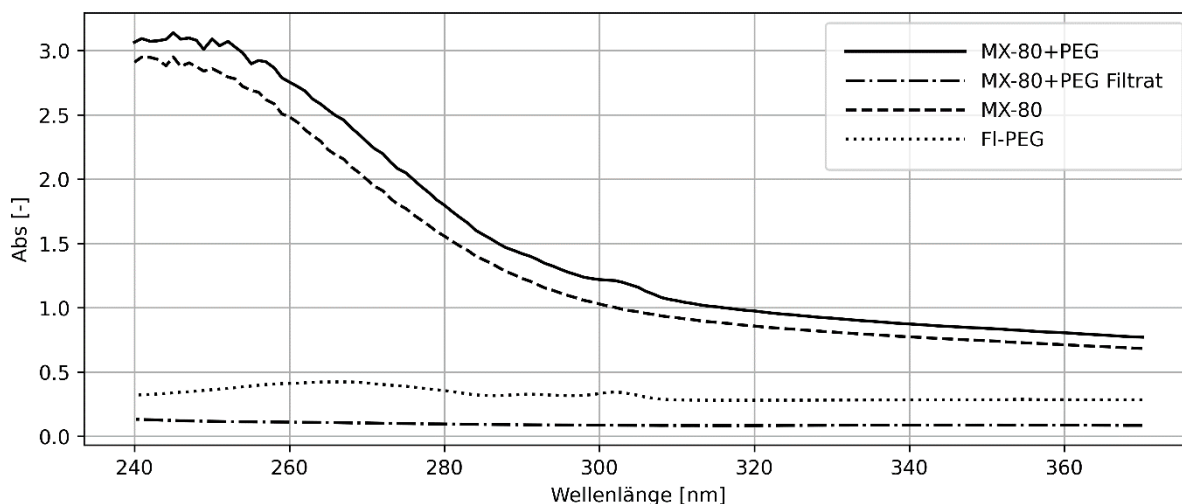


Abbildung 6: UV/Vis Spektren der verschiedenen Suspensionen und der FI-PEG Lösung. Die Daten in dieser Darstellung wurden nicht um Hintergrundwerte korrigiert. Außerdem sind die Daten für die reine FI-PEG Messung zur Verbesserung der Darstellung mit einem Offset von +0,2 versehen. Klar zu erkennen ist bei der reinen FI-PEG-Lösung ein Peak bei 302 nm, welcher auch in dem Spektrum der *MX-80*+PEG-Suspension erkennbar ist. Im Filtrat ist dieser nicht vorhanden.

Das Wegfallen des FI-PEG Peaks bei 302 nm im *MX-80*+PEG-Filtrat gegenüber der unfiltrierten Assoziation (Abbildung 6) und das Wegfallen des Fluoreszenzsignals im Filtrat zeigen indirekt, dass das FI-PEG vollständig an dem *MX-80* adsorbiert ist. Weiter fällt auf, dass das Spektrum der reinen *MX-80*-Suspension etwas kleinere Werte im Vergleich zum Spektrum der *MX-80*+PEG-Assoziation aufweist. Ursache hierfür ist vermutlich, dass eine Assoziation von *MX-80* mit (FI-)PEG zu einer Vergrößerung des Schichtabstandes im Montmorillonit und damit zu einer Vergrößerung des Volumens führt (Chen & Evans, 2005; Zampori et al., 2010).

Abbildung 18 (Anhang) zeigt REM SE-Aufnahmen der reinen *MX-80*-Suspension und der mit FI-PEG assoziierten. Morphologisch sind sich die beiden Proben sehr ähnlich. Es sind sowohl einzelne Plättchen als auch Aggregate zu erkennen. Mehr als in der Assoziation sind in der reinen *MX-80*-Suspension allerdings beim Trocknen der Probe entstandene, dendritische Ausfällungen zu beobachten. Die Verhältnisse der Kohlenstoffpeaks zu den Sauerstoffpeaks der EDX-Spektren der Aggregate aus der *MX-80*- bzw. *MX-80*+PEG-Suspension betragen 1,28 respektive 6,62. Der wesentlich größere Wert für den mit PEG assoziierten *MX-80* zeigt ebenfalls, dass im Falle der *MX-80*+PEG-Suspension das FI-PEG an den *MX-80* adsorbiert ist. Das hier verwendete FI-PEG weist aufgrund der verwendeten Kettengröße und des Fluorens als funktionelle Gruppe ein hohes C-O-Verhältnis auf.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der DLS-Messungen der beiden Suspensionen und derer Effluenten. Die hier dargestellten Daten werden mittels des Welch's t-Test bei einem Signifikanzniveau von 0,05 und der Nullhypothese, dass es keinen Unterschied in der Größe der hydrodynamischen Durchmesser (d_h) gibt verglichen. Es kann gezeigt werden, dass d_h der Partikel in der *MX-80*+PEG-Ausgangssuspension signifikant größer ist als in der reinen *MX-80*-Ausgangssuspension [$t(9,47) = 4,7$; $p < 0,05$]. Dies trifft auch auf einen Vergleich der Effluenten der beiden Ausgangssuspensionen zu [$t(6,4) = 5,3$; $p < 0,05$]. Verglichen mit den Ausgangssuspensionen ist d_h der Effluenten in beiden Fällen signifikant geringer [$t(5,1)=3,0$; $p < 0,05$ für *MX-80* und dessen Effluenten und $t(6,5) = 8,7$; $p < 0,05$ für *MX-80*+PEG und dessen Effluenten].

Die Beobachtung, dass die Partikel in der *MX-80*+PEG-Suspension einen signifikant größeren d_h aufweisen als die in der reinen *MX-80*-Suspension, decken sich mit der eben getroffenen Annahme, dass es zu einer Volumenvergrößerung der *MX-80* Partikel durch Assoziation mit FI-PEG kommt. Die Verringerung des d_h während der Versuche kann auf die in Kapitel 5 getroffene Vermutung, dass es während der Versuche zu anteiliger Sedimentation kommt, zurückgeführt werden: Je größer ein Partikel, desto schneller sedimentiert er gemäß dem Gesetz von Stokes.

Tabelle 1: Ergebnisse der DLS-Messungen der *MX-80*- und *MX-80*+PEG-Suspension und derer Effluenten nach den Säulenversuchen mit Trochitenkalk. Die Daten zeigen den hydrodynamischen Durchmesser in nm.

| Probe | Mittelwert \pm 95%-Konfidenzintervall [nm] |
|--------------------------------------|----------------------------------------------|
| <i>MX-80</i> -Ausgangssuspension | 432,6 \pm 20,2 |
| <i>MX-80</i> +PEG-Ausgangssuspension | 494,7 \pm 15,9 |
| <i>MX-80</i> -Effluent | 401,1 \pm 2,4 |
| <i>MX-80</i> +PEG-Effluent | 419,3 \pm 6,2 |

6.2.1 Adsorptionsisotherme

Abbildung 7 zeigt die aus den in Kapitel 4.2.3 dargestellten Versuchen und Rechnungen erlangte Adsorptionsisotherme für FI-PEG an *MX-80*. Der hohe k -Wert lässt auf die sehr starke Adsorptionsfähigkeit von *MX-80* schließen.

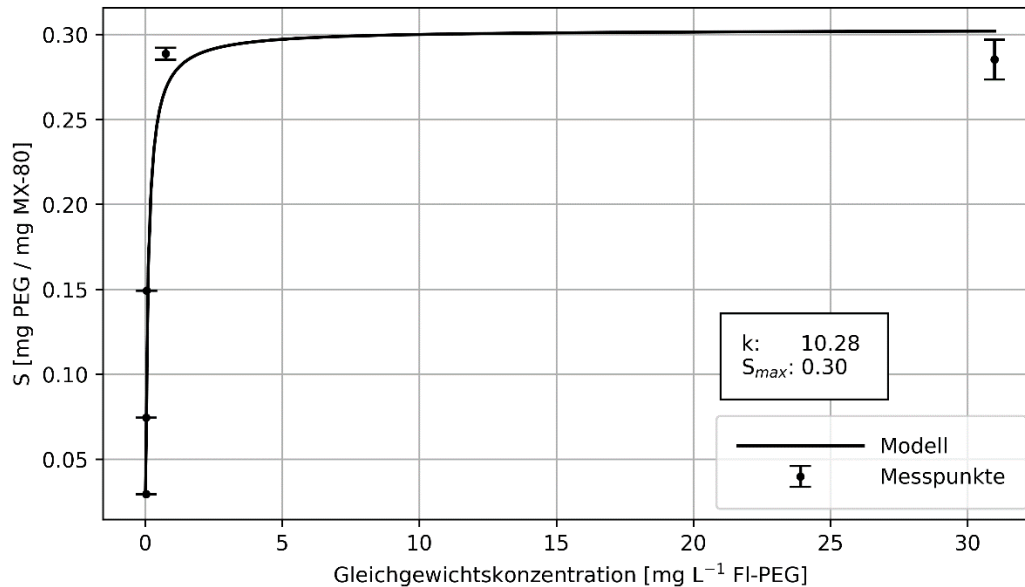


Abbildung 7: Langmuir-Adsorptionsisotherme von FI-PEG an *MX-80*. Die Messpunkte sind mit Standardabweichungen dargestellt.

6.3 Isolation des FI-PEG UV/Vis Signals aus den *MX-80*+PEG-Durchbrüchen

Abbildung 8 zeigt die drei durch PMF ermittelten Einzelspektren, mit welchen die FI-PEG Komponente der *MX-80*+PEG-Durchbrüche erfolgreich rekonstruiert werden kann. Es wird angenommen, dass es sich bei der dritten Komponente um eine sich im Laufe der Versuche durch z.B. Sedimentationsprozesse entstehende, zweite *MX-80* Komponente mit einer veränderten Korngrößenzusammensetzung handelt.

Bei der in Kapitel 4.6 erwähnten Plausibilitätsprüfung wird die einzige Lösung gewählt, bei welcher die Spektren der beiden *MX-80* Komponenten keine diskreten Peaks, sondern einen monotonen Verlauf aufweisen.

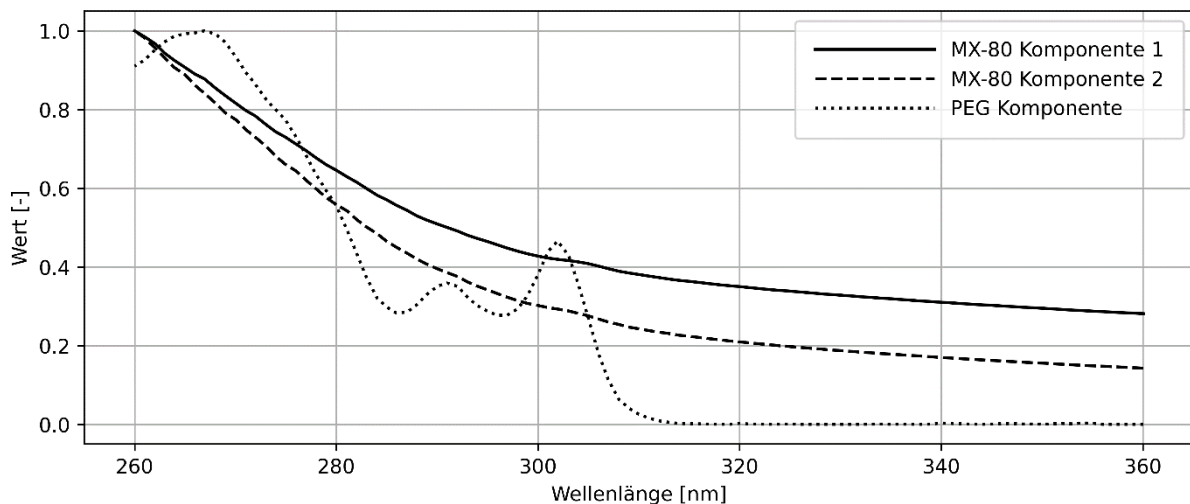


Abbildung 8: Einzelspektren zur Darstellung der *MX-80*+PEG-Durchbrüche auf Grundlage der PMF Auswertung. Der Wert der y-Achse resultiert aus der Spektrendekomposition und ist abstrakt.

Das Ergebnis der Spektrendekomposition dient im Folgenden einzig der Extraktion der FI-PEG Komponente, um diese auf eine Konzentration zu kalibrieren (Abbildung 16, Anhang) und im Verlauf der *MX-80*+PEG-Durchbrüche darzustellen. Nicht geeignet sind diese Daten, um die kolloidale Komponente zu kalibrieren, da in den eingangs dem Programm übergebenen Kalibrationsdaten die zweite *MX-80* Komponente nicht enthalten ist und nicht bekannt ist, in welchem Maße diese zweite Komponente zur Gesamtkonzentration des *MX-80* im Verlauf der Versuche beiträgt.

Es ist festzustellen, dass die durch Spektrendekomposition erhaltene Kalibration für die FI-PEG Komponente der *MX-80*+PEG-Durchbrüche unrealistischerweise wesentlich höhere Werte für die auf die Influentkonzentration bezogenen FI-PEG Konzentration liefert als die ermittelten Werte für die *MX-80* Komponente, was sich auch in der Darstellung der DBK (Abbildungen 9 und 11) widerspiegelt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die FI-PEG Komponente hier auf das gesamte Spektrum kalibriert wurde, die *MX-80* Komponente allerdings nur auf einen Punkt (360 nm). Dennoch lassen sich die DBK der FI-PEG und der *MX-80* Komponente für jeweils einen Durchbruchversuch über eine Korrelationsanalyse mit dem Pearson Korrelationsindex qualitativ miteinander vergleichen (z.B. Boslaugh, 2013, Kapitel 7). Die Ergebnisse der Korrelationsanalysen werden in Kapitel 6.5 aufgezeigt.

6.4 Randparameter der Säulensysteme

Die Lagerungsdichten der mit Glaskugeln bzw. Trochitenkalk befüllten Säulen sind für jede Säule eines Substrats nahezu identisch und betragen 1,33 bis 1,34 bzw. 1,66 bis 1,67 g cm⁻³. Dies entspricht theoretischen Porositäten von 0,40 bzw. 0,37. Die gemessenen absoluten und prozentualen Wassergehalte der einzelnen Säulensysteme sind in Tabelle 2 und 3 dargestellt. Die effektiven Pumpraten zeigt Tabelle 4.

Tabelle 2: Säulensysteme mit Glaskugeln: Gemessene Wassergehalte der Säulensysteme.

| Säulenummer | Wassergehalt [mL] | Wassergehalt [%] |
|-------------|-------------------|------------------|
| S1 | 63 ± 0,1 | 47,7 ± 0,1 |
| S2 | 60,7 ± 0,1 | 46,0 ± 0,1 |
| S3 | 64,9 ± 0,1 | 49,2 ± 0,1 |
| S4 | 64,1 ± 0,1 | 48,6 ± 0,1 |
| S5 | 66 ± 0,1 | 50,0 ± 0,1 |
| S6 | 67 ± 0,1 | 50,7 ± 0,1 |
| S7 | 60,3 ± 0,1 | 45,7 ± 0,1 |

Die Notwendigkeit der Anpassung der gemessenen Wassergehalte ergibt sich bereits durch einen Vergleich dieser mit den theoretischen Porositäten, welche konsistent wesentlich niedriger als die gemessenen Wassergehalte sind – selbst bei Beachtung des Volumens der Durchflusszelle von etwa 7 ml. Insbesondere die gemessenen Wassergehalte für die Säulensysteme mit Trochitenkalk weisen unrealistisch hohe und zudem stark streuende Werte auf. Die Ursache hierfür kann nicht abschließend geklärt werden. Aus diesem Grund werden für weitere Berechnungen und die folgenden Darstellungen der DBK die modellierten Wassergehalte der Säulensysteme angenommen (Tabelle 5 und 7).

Tabelle 3: Säulensysteme mit Trochitenkalk: Gemessene Wassergehalte der Säulensysteme.

| Säulennummer | Wassergehalt [mL] | Wassergehalt [%] |
|--------------|-------------------|------------------|
| S1 | 41,8 ± 0,1 | 66,0 ± 0,1 |
| S2 | 50,5 ± 0,1 | 79,8 ± 0,1 |
| S3 | 66,5 ± 0,1 | 105,1 ± 0,1 |
| S4 | 34 ± 0,1 | 53,7 ± 0,1 |

Tabelle 4: Effektive Pumpraten für die einzelnen Säulensysteme und Versuchsdurchführungen. Die Messunsicherheit beträgt in allen Fällen ± 0,1 µl min⁻¹. Hier steht „MX“ für „MX-80“.

| Säulennr. | [µl min ⁻¹] | [µl min ⁻¹] | [µl min ⁻¹] | [µl min ⁻¹] | [µl min ⁻¹] | [µl min ⁻¹] | [µl min ⁻¹] |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| S1 | 95,0 | - | 68,3 | - | 23,8 | 32,8 | - |
| S2 | 41,8 | - | 68,0 | - | 25,7 | - | 37,0 |
| S3 | 41,3 | 68,1 | - | - | 27,8 | - | 40,8 |
| S4 | 43,0 | 70,9 | - | - | 26,6 | 36,0 | - |
| S5 | 95,1 | - | - | 63,9 | - | - | - |
| S6 | 97,4 | - | - | 70,4 | - | - | - |
| S7 | 96,3 | - | - | 34,1 | - | - | - |
| Substrat | Glaskugeln | | | | Trochitenkalk | | |
| Tracer | NaCl | MX | MX+PEG | PEG | NaCl | MX | MX+PEG |

6.5 Ergebnisse der Versuche und Modellierungen

In den Abbildungen 9 und 10 sind die DBK der mit Glaskugeln gefüllten Säulen abgebildet. Die modellierten Parameter hierzu sind in den Tabellen 5 und 6 dargestellt. Abbildung 11 zeigt die DBK der Versuche mit Trochitenkalk, Tabellen 7 und 8 die korrespondierenden Modellierungsergebnisse. Eine Gegenüberstellung der gemessenen und modellierten DBK für die Durchbrüche mit *MX-80* ist im Anhang dargestellt (Abbildung 22).

Tabelle 5: Säulensysteme mit Glaskugeln: Modellierter Wassergehalte der NaCl-Durchbrüche. Die Unsicherheiten der invertierten Wassergehalte werden von der Software als 3 bis 4 Größenordnungen kleiner als der hier angegebene Mittelwert ausgegeben, und sind deshalb nicht mit dargestellt.

| Säulennummer | Modellierter Wassergehalt [%] {Abweichung zum gemessenen} |
|--------------|--------------------------------------------------------------|
| S1 | 42,5 {-5,2} |
| S2 | 41,7 {-4,3} |
| S3 | 42,5 {-6,7} |
| S4 | 43,1 {-5,5} |
| S5 | 43,5 {-6,5} |
| S6 | 43,4 {-7,3} |
| S7 | 41,9 {-3,8} |

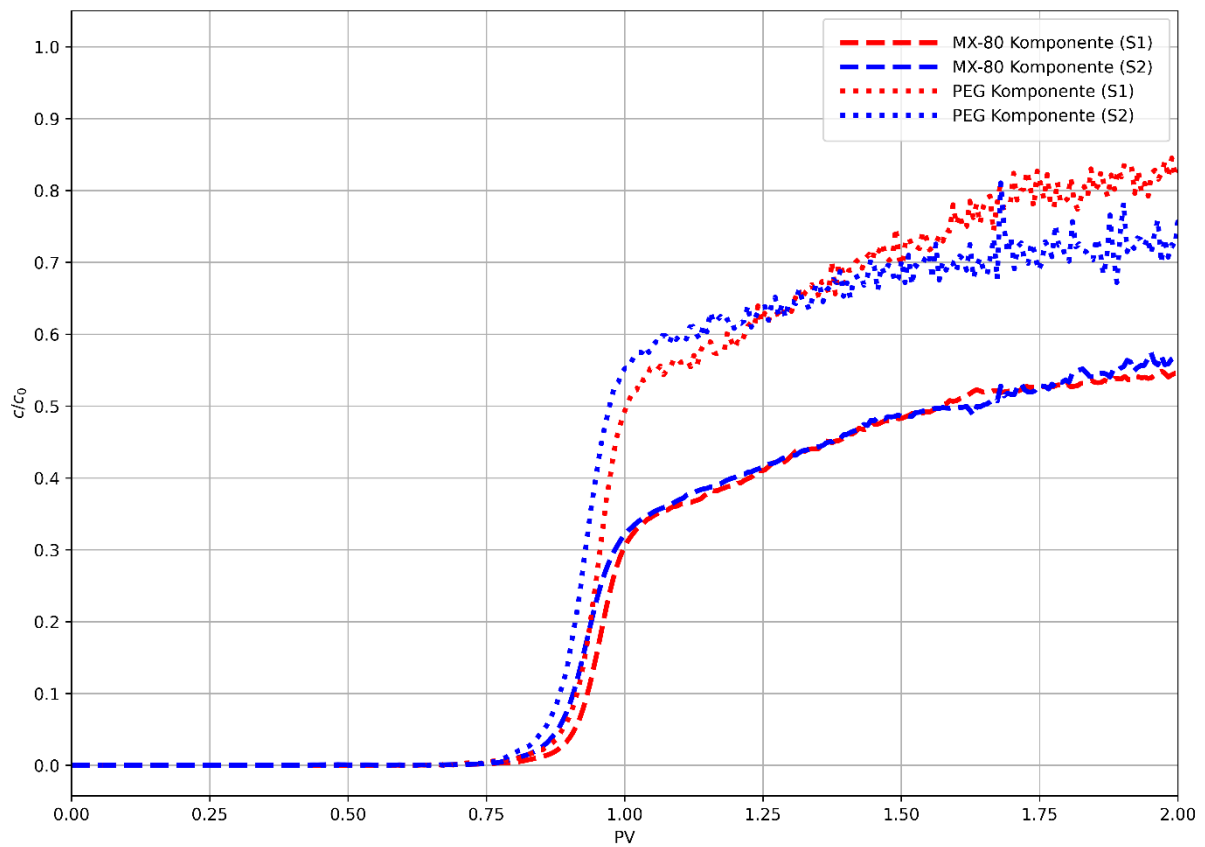
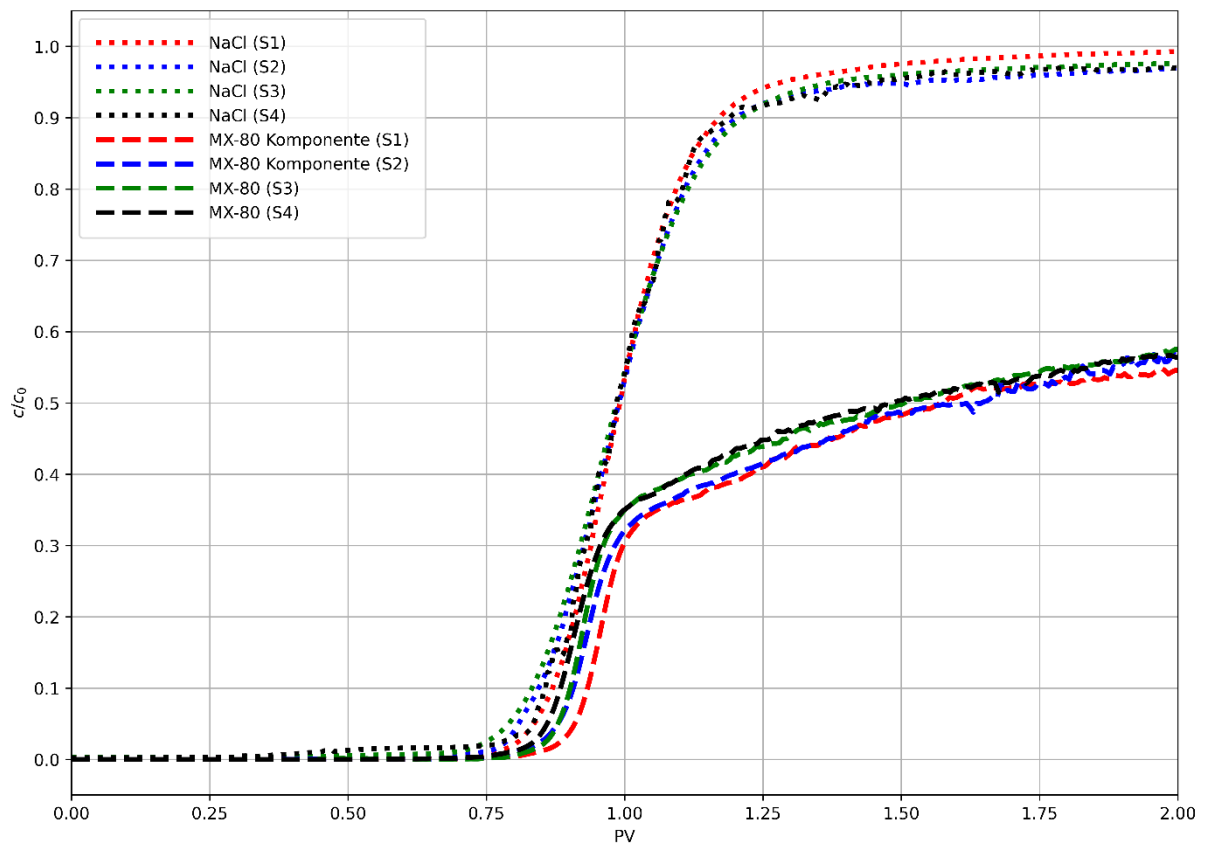


Abbildung 9: DBK der Versuche der mit Glaskugeln gefüllten Säulen. PV: ausgetauschte Porenvolumina; c : aktuelle Konzentration; c_0 : Konzentration des Influenten.

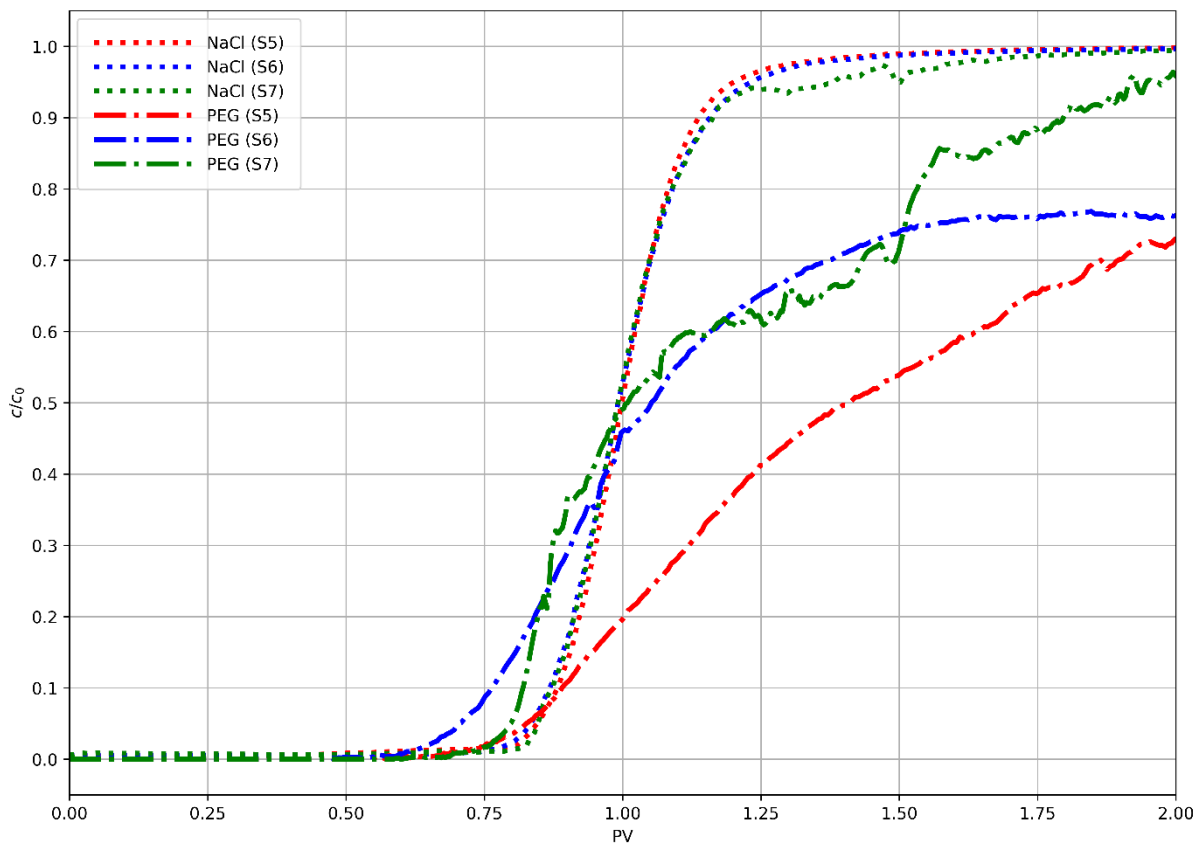


Abbildung 10: DBK der Versuche mit FI-PEG der mit Glaskugeln gefüllten Säulen. PV: ausgetauschte Porenvolumina; c : aktuelle Konzentration; c_0 : Konzentration des Influenten.

Tabelle 6: Säulensysteme mit Glaskugeln: Ergebnisse der Modellierung der *MX-80* und *MX-80*+PEG-Durchbrüche. Die FI-PEG Durchbrüche werden nicht modelliert, da sie im Rahmen dieser Versuche nicht reproduzierbar sind.

| Säulennr., Suspension | K_D [mL g ⁻¹] | D_a |
|-----------------------|-----------------------------|-------------|
| S1, <i>MX-80</i> +PEG | 0,73 ± 0,06 | 1,26 ± 0,06 |
| S2, <i>MX-80</i> +PEG | 0,75 ± 0,07 | 1,19 ± 0,06 |
| S3, <i>MX-80</i> | 0,90 ± 0,12 | 1,04 ± 0,06 |
| S4, <i>MX-80</i> | 1,23 ± 0,19 | 0,92 ± 0,05 |

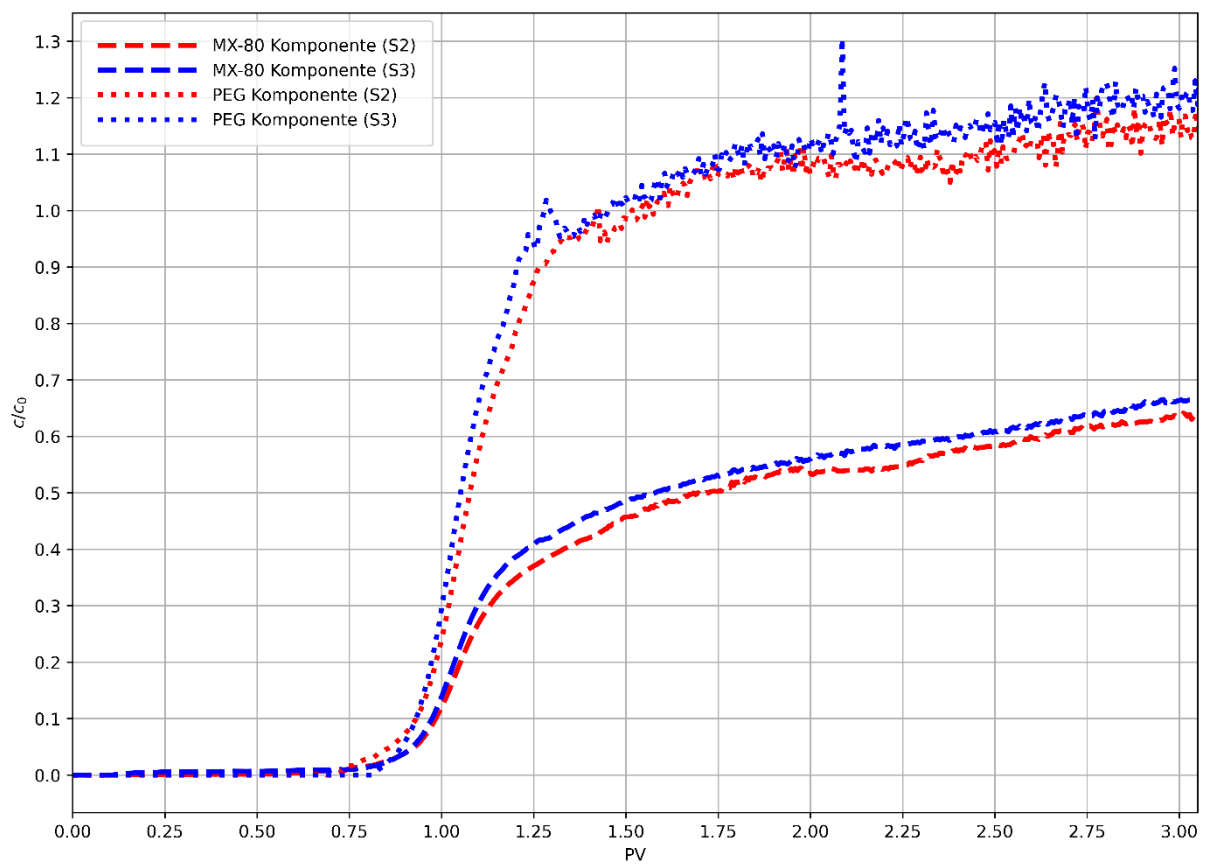
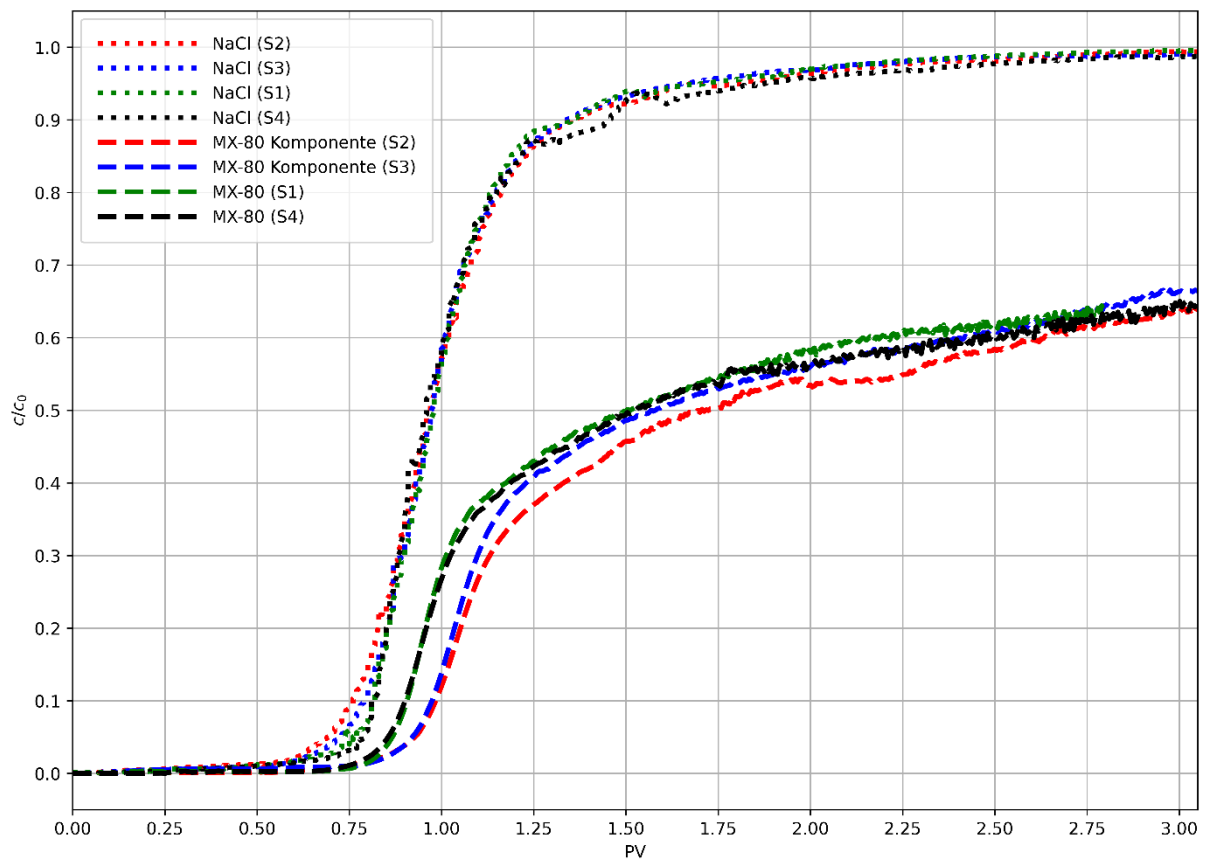


Abbildung 11: DBK der Versuche der mit Trochitenkalk gefüllten Säulen. PV: ausgetauschte Porenvolumina; c : aktuelle Konzentration; c_0 : Konzentration des Influenten.

Tabelle 7: Säulensysteme mit Trochitenkalk: Modellierte Wassergehalte der NaCl-Durchbrüche. Die Unsicherheiten der invertierten Wassergehalte werden von der Software als 3 bis 4 Größenordnung en kleiner als der berechnete Wert angegeben, und sind deshalb nicht mit dargestellt.

| Säulennummer | Modellierter Wassergehalt [%] {Abweichung zum gemessenen} |
|--------------|--------------------------------------------------------------|
| S1 | 53,2 {-12,8} |
| S2 | 50,9 {-28,9} |
| S3 | 52,2 {-52,9} |
| S4 | 47,8 {-5,9} |

Tabelle 8: Säulensysteme mit Trochitenkalk, Ergebnisse der Modellierung der MX-80, MX-80+PEGund FI-PEG Durchbrüche. Für die Modellierung der Versuche von Kwarkye (unpubliziert) wird, auf Grundlage des Verlaufs der DBK, Gleichgewichtsadsorption angenommen. *: Basierend auf den Daten von Kwarkye (unpubliziert).

| Säulenr., Suspension | K_D [mL g ⁻¹] | D_a |
|----------------------|-----------------------------|------------------------|
| S1, MX-80 | 0,63 ± 0,01 | 1,28 ± 0,02 |
| S2, MX-80+PEG | 0,61 ± 0,01 | 1,62 ± 0,03 |
| S3, MX-80+PEG | 0,60 ± 0,01 | 1,46 ± 0,03 |
| S4, MX-80 | 0,67 ± 0,01 | 1,18 ± 0,02 |
| S1 Kwarkye*, FI-PEG | 6,91 ± 0,01 | Gleichgewichtssorption |
| S2 Kwarkye*. FI-PEG | 7,747 ± 0,02 | angenommen |

Die DBK werden außerdem qualitativ mit einer Korrelationsanalyse der Zeitreihen miteinander verglichen. Hierfür wird die Pearson-Korrelationsanalyse eingesetzt, nachdem jede Zeitreihe in gleiche Zeitintervalle eingeteilt und jeweils der Mittelwert der normierten Konzentration eines Intervalls berechnet wird. Aufgrund der gleichermaßen zeitlichen Abhängigkeit aller Durchbrüche, ergeben sich für alle Vergleiche Pearson-r-Werte nahe eins. Um anschaulichere Ergebnisse zu erhalten, werden deshalb negative dekadische Logarithmen von 1-r gebildet. Ein Wert von 0 entspräche also einem r-Wert von 0 bzw. keinerlei Korrelation, und je höher der Wert, desto stärker ist die Korrelation der verglichenen Zeitreihen. Zu beachten ist hier, dass keine Signifikanzanalyse der r-Werte respektive der als $-\log(1-r)$

dargestellten Korrelationswerte möglich ist. Diese Darstellung dient lediglich der Vereinfachung eines augenscheinlichen Vergleichs der Ähnlichkeiten einzelner Durchbrüche.

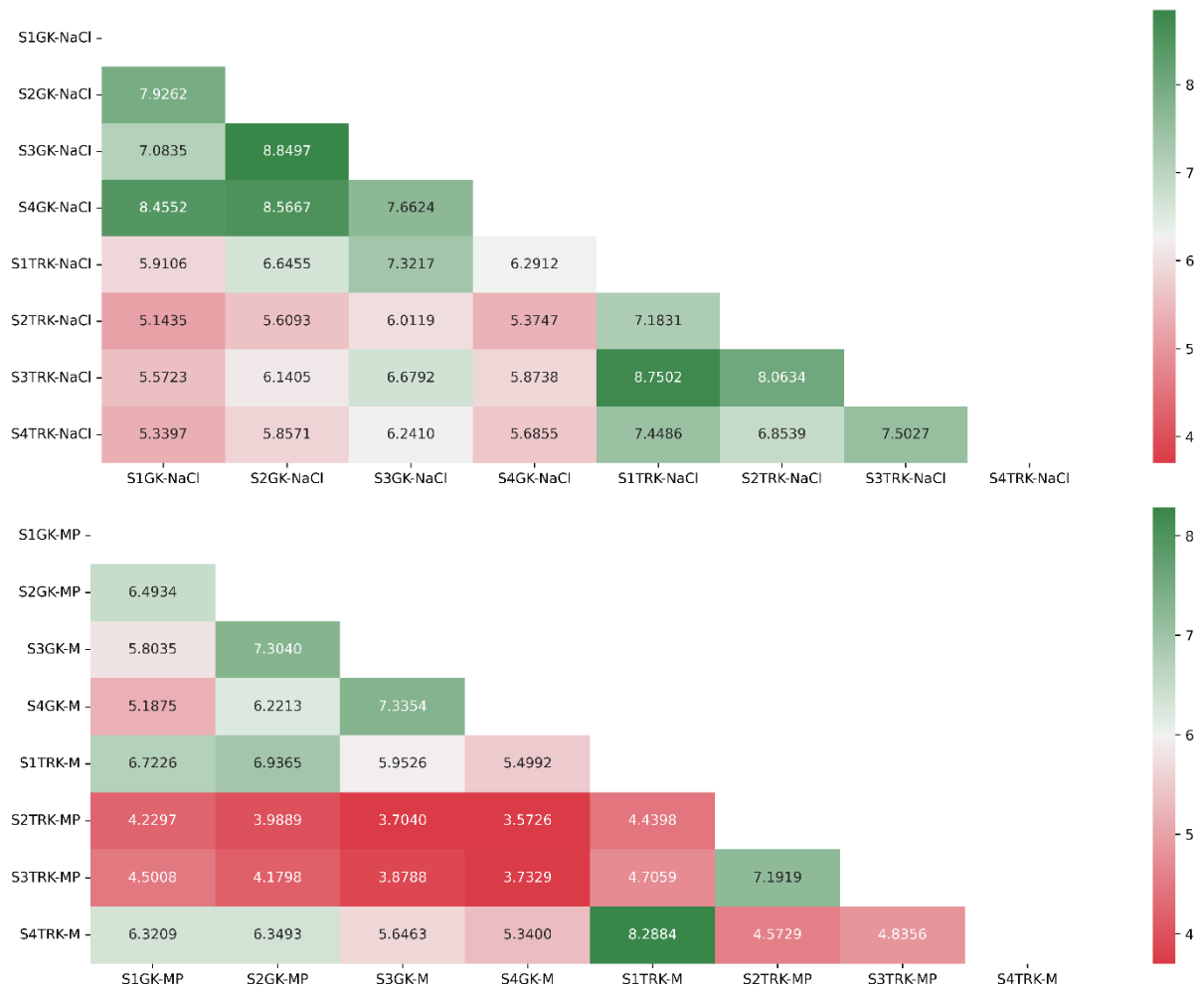


Abbildung 12: Korrelationsmatrizen der Durchbruchversuche. Oben: Leitfähigkeitsdurchbrüche. Unten: kolloidale Durchbrüche. S_iTRK/GK-NaCl/M/MP: Säulennummer S_i; Versuch mit Trochitenkalk bzw. Glaskugeln; Versuch mit NaCl bzw. der kolloidalen Komponente von **MX-80** bzw. **MX-80+PEG**.

Abbildung 12 zeigt Matrizen, welche die eben beschriebenen Korrelationswerte der NaCl-Durchbrüche (oben) bzw. die Werte der kolloidalen Durchbrüche (unten) darstellen. Ein gleichermaßen durchgeführter Vergleich der FI-PEG Komponenten mit den kolloidalen Komponenten der vier Durchbruchversuche mit der **MX-80+PEG**-Suspension liefert Werte von 7,2230 bzw. 4,8771 für die Durchbrüche von Säulen S1 bzw. S2 in den Glaskugeln und 4,7127 bzw. 4,8896 für die Durchbrüche von Säulen S2 bzw. S3 in Trochitenkalk.

Die DBK der NaCl-Durchbrüche sind bei einer Betrachtung von Abbildungen 9 und 11 nahezu deckungsgleich. Auch zwischen den beiden Substraten unterscheiden sich die DBK nur sehr wenig. Diese Beurteilung wird durch eine Auswertung der Matrix für die NaCl-Durchbrüche (Abbildung 12) bestärkt. Die Werte, welche NaCl-DBK in demselben Substrat vergleichen, sind

sehr hoch (> 7), die Werte, welche die NaCl-DBK zwischen zwei Substraten vergleichen, liegen ebenfalls noch auf einem hohen Niveau (> 5). Die starke Ähnlichkeit der NaCl-Durchbrüche ermöglicht einen Vergleich der Durchbrüche der Suspensionen anhand derer DBK, da starke Abweichungen durch z.B. unterschiedliche Fließwege somit ausgeschlossen werden können.

Auch die DBK der Versuche mit den *MX-80*- und *MX-80*+PEG-Suspensionen weisen hohe Ähnlichkeiten untereinander auf. Im Falle der Versuche in Trochitenkalk liegen die Korrelationswerte für die kolloidale Komponente für den Vergleich von Versuchen mit derselben Suspension deutlich höher als für Versuche mit jeweils unterschiedlichen Suspensionen (> 7 für gleiche Suspensionen bzw. < 5 für verschiedene Suspensionen). Bei den Versuchen in Glaskugeln ist dies nicht kohärent so zu beobachten. Allerdings sind die Korrelationswerte hier in allen Fällen auf einem hohen Niveau (> 5). Diese Beobachtungen lassen sich auch bei einer Betrachtung der DBK nachvollziehen: Für die Versuche in Trochitenkalk lässt sich ableiten, dass die Durchbrüche mit der reinen *MX-80*-Suspension deutlich eher als mit der *MX-80*+PEG-Suspension beginnen stark zu steigen, und die Versuche mit jeweils derselben Suspension einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen. Im Falle der Durchbrüche in den Glaskugeln ist die zeitliche Abweichung des Beginns des starken Ansteigens der DBK ebenfalls, wenn auch wesentlich geringer ausgeprägt, festzustellen, allerdings ähneln sich die DBK hier auch zwischen den Versuchen mit unterschiedlichen Suspensionen stärker. Die DBK der FI-PEG Komponente der Durchbrüche mit *MX-80*+PEG sind in ihrem Verlauf ähnlich zu den DBK der korrespondierenden kolloidalen Komponente und weisen Korrelationswerte zwischen 4,7 und 7,3 auf.

In beiden Substraten und bei allen Durchbrüchen mit *MX-80* und *MX-80*+PEG lässt sich feststellen, dass es zu einer Hemmung der Durchbrüche, im Sinne einer leichten Verzögerung des Durchbruchstartes und einem Abfallen der Steigung der DBK nach 1 – 1,25 PV, verglichen mit den Durchbrüchen mit NaCl kommt. Die von Kwarkye (unpubliziert) generierten Durchbrüche mit reiner FI-PEG Lösung in Trochitenkalk weisen ebenfalls eine starke Hemmung auf, welche allerdings von den mit *MX-80* bzw. *MX-80*+PEG abgeleiteten Beobachtung abweicht: Hier beginnt der Durchbruch noch wesentlich später – erst bei etwa 12 PV – und ein abruptes Abfallen der Steigung der DBK ist nicht zu beobachten. Die im Rahmen der Bachelorarbeit durchgeführten Versuche mit reiner FI-PEG Lösung in den Glaskugeln liefern keine reproduzierbaren Ergebnisse (siehe Abbildung 10). Deshalb wird auf eine Modellierung

auf Grundlage dieser Daten verzichtet. Ein Vergleich der DBK mit reinem FI-PEG mit denen mit *MX-80*+PEG in den Glaskugeln legt allerdings ebenfalls nahe, dass das reine FI-PEG auf andere Art und Weise mit dem Substrat interagiert und anders transportiert wird als die Kolloide bzw. das mit den kolloiden assoziierte FI-PEG.

Erklärt werden können die Hemmungen durch Sorptionsprozesse der suspendierten Kolloide an das Substrat (M. Th. van Genuchten & R. J. Wagenet, 1989; Ritschel & Totsche, 2016). Eine alternative Erklärung dieses Phänomen ist auch durch die Kolloid-Filtrations-Theorie möglich (Harvey & Garabedian, 1991; Tufenkji & Elimelech, 2005). Eine Differenzierung, um welchen Prozess es sich in diesem Fall genau handelt, ist nicht ohne weitere, komplexe Untersuchungen möglich. Da die im Folgenden dargestellten Interpretationen der Versuche für den Co-Transport durch die Wahl des Modells der Hemmung allerdings unbeeinflusst bleiben und die Modelle mathematisch ähnlich beschrieben werden (Harvey & Garabedian, 1991; M. Th. van Genuchten & R. J. Wagenet, 1989; Tufenkji & Elimelech, 2005), werden für weitere Betrachtungen Adsorptionsprozesse angenommen, sowie sie mit der in Kapitel 3.5.1 vorgestellten Software modelliert wurden. Die eben beschriebenen Unterschiede zwischen den einzelnen DBK mit der kolloiden Komponente lassen sich vermutlich auf unterschiedlich stark ausgeprägte Adsorptionstendenzen und -kinetiken zurückführen. Hierfür werden nachfolgend die Modellierungsergebnisse ausgewertet.

Bei Annahme (Nullhypothese) keiner Unterschiede von zwei miteinander verglichenen K_D bzw. D_a Werten und einem Signifikanzniveau von 0,05 kann mittels Welch's t-Tests gezeigt werden, dass die Ergebnisse der Modellierungen für alle der vier Versuchsreihen – *MX-80* und *MX-80*+PEG in den Glaskugeln und in Trochitenkalk - signifikant verschieden sind. Für den Vergleich einer Variable zwischen zwei Versuchsreihen werden die Versuchsdurchführungen gewählt, bei denen die Werte mit dazugehörigen Standardfehlern möglichst nahe beieinander liegen. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 9 dargestellt.

Dieser Befund ist kohärent mit der eben beschriebenen, qualitativen Auswertung der Durchbruchskurven: Es gibt signifikante Unterschiede in den Durchbrüchen der einzelnen Versuche, und diese können auf unterschiedliche Adsorptionseigenschaften der verwendeten Substrate bzw. Suspensionen zurückgeführt werden.

Da die K_D Werte für die reine *MX-80*-Suspension in beiden Substraten höher sind als für *MX-80*+PEG, kann davon ausgegangen werden, dass reine *MX-80* Partikel in größerer Proportion an die (immobilen) Festphase adsorbieren als die mit FI-PEG assoziierten. Die niedrigeren Werte von D_a für die Versuche mit *MX-80* verglichen mit denen für *MX-80*+PEG zeigen, dass die Adsorptionsprozesse im Falle der Versuche mit *MX-80* langsamer als mit *MX-80*+PEG von statten gehen. Die bei beiden Suspensionen geringeren K_D Werte und die höheren D_a der Versuche im Trochitenkalk verglichen mit Glaskugeln legen nahe, dass die kolloidale Adsorptionskapazität des Trochitenkalks geringer ist als die der Glaskugeln, die Adsorptionskinetik mit den Suspensionen allerdings schneller.

Tabelle 9: Vergleich der Modellierungsergebnisse - Welch's t-Test. Für die Vergleiche der Ergebnisse für die Versuche in Glaskugeln (GK) mit Trochitenkalk (TRK) ist an erster Stelle die Säule für die Versuche mit Glaskugeln angegeben.

| Suspension | Substrat | Säulen | Wert | t | Freiheitsgrade | p < 0,05 ? |
|-------------------|----------|--------|-------|-------|----------------|------------|
| | GK | S2, S3 | K_D | 2,05 | 567,05 | ja |
| <i>MX-80</i> vs. | GK | S2, S3 | D | 3,63 | 695,37 | ja |
| <i>MX-80</i> +PEG | TRK | S2, S1 | K_D | 2,30 | 1137,34 | ja |
| | TRK | S3, S1 | D | 10,70 | 1031,25 | ja |
| <i>MX-80</i> | | S3, S4 | K_D | 3,83 | 355,79 | ja |
| <i>MX-80</i> | GK vs. | S3, S4 | D | 4,45 | 399,43 | ja |
| <i>MX-80</i> +PEG | TRK | S1, S2 | K_D | 4,29 | 377,94 | ja |
| <i>MX-80</i> +PEG | | S1, S3 | D | 6,43 | 528,60 | ja |

Die Unterschiede können durch Abweichungen der DLVO-Interaktionen zwischen den verschiedenen Substraten und den Kolloiden bzw. Kolloid-Polymer Assoziationen beschrieben werden (Molnar et al., 2015). Generell lässt sich die Adsorption der Kolloide an die Substrate durch überwiegend elektrostatische Wechselwirkungen, z.B. die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Silanol Gruppen beschreiben: Die Silanolgruppen des

Montmorillonit (Bourg et al., 2007; Wieland et al., 1994) gehen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Silanolgruppen des SiO₂ der Glaskugeln (Curthoys et al., 1974) bzw. den Silanolgruppen der sekundären Tonminerale im Trochitenkalk (Kwarkye, unpubliziert) ein.

6.5.1 REM-Analyse der Substrate nach den Durchbruchversuchen

Bei den REM-Analysen der Glaskugeln nach den Durchbrüchen mit der *MX-80*+PEG-Suspension werden einige Bereiche gefunden, an denen an die Oberfläche adsorbierte Tonmineralschichten morphologisch identifiziert werden können (Abbildung 19, Anhang). Dieser Befund kann zudem durch eine EDX-Map von Aluminium (Al) – einem Element, welches in Tonmineralen und insbesondere im Montmorillonit in wesentlich größerer Proportion vorhanden ist als in den Glaskugeln (siehe Kapitel 3) - bestätigt werden: Im Bereich der vermuteten Tonminerale ist ein klar abgrenzbares, starkes Al-Signal erkennbar (Abbildung 20, Anhang). Vermutet wird, dass es sich hier um die *MX-80*+PEG-Assoziation handelt. Bei den Glaskugeln können nach den Durchbrüchen mit der reinen *MX-80*-Suspension keine adsorbierten Tonminerale gefunden werden. Dies ist vermutlich auf abweichende unter anderem aus dem letzten Kapitel hervorgehende Adsorptionseigenschaften von *MX-80* bzw. *MX-80*+PEG zurückzuführen.

Abbildung 21 im Anhang zeigt die SE-Bilder des Trochitenkalks nach den Durchbrüchen. Sowohl für das Substrat nach dem Durchbruch mit *MX-80* als auch mit *MX-80*+PEG ist ein gerundeter Überzug über dem kantigen Calcit erkennbar. Eine morphologische Identifikation einzelner Tonminerale ist allerdings nicht möglich. Auch anhand der EDX-Signale von Al können hier keine Aussagen getroffen werden, da der Trochitenkalk nach Kwarkye (unpubliziert) bereits erhebliche Anteile sekundärer Tonminerale enthält.

6.6 Implikationen für den Co-Transport von FI-PEG mittels *MX-80*

Abbildung 13 zeigt Spektren der *MX-80*+PEG-Durchbrüche in Trochitenkalk bzw. den Glaskugeln am Ende der jeweiligen Messreihe.

Ein Vergleich von Abbildung 6 mit Abbildung 13 unter Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse und der DBK in Abbildungen 9 bis 11 zeigt bereits, dass es bei den Versuchen mit beiden Substraten zu Co-Transport von FI-PEG mittels *MX-80* kommt. Der mit FI-PEG assoziierte *MX-80* wurde auf recht ähnliche Weise wie der reine *MX-80* aber anders als das reine FI-PEG transportiert, ohne dabei das adsorbierte FI-PEG zu verlieren. Außerdem weisen

die Signale der kolloidalen Komponenten bei den Durchbrüchen von *MX-80*+PEG eine hohe Ähnlichkeit mit den Signalen der korrespondierenden FI-PEG Komponenten auf.

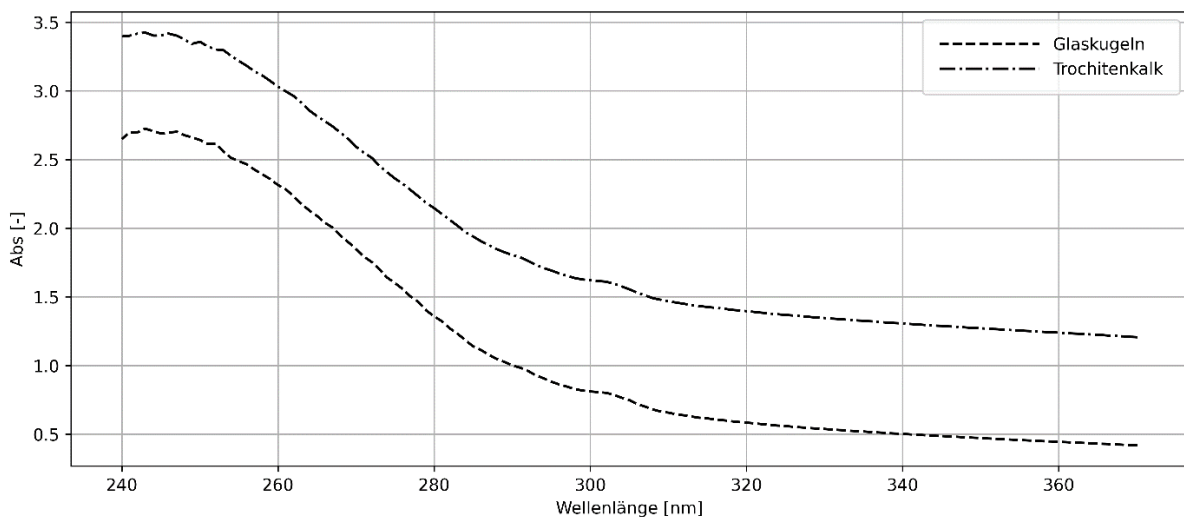


Abbildung 13: Spektren der *MX-80*+PEG-Durchbrüche von S1 mit Glaskugeln bzw. S3 mit Trochitenkalk nach ca. 1,5 Porenvolumina. Die Daten für das Spektrum des Trochitenkalks sind zur besseren Darstellung mit einem Offset von +0,75 versehen. Wieder sind die hier dargestellten Daten nicht um Hintergrundwerte bereinigt. Auch hier ist der Peak des FI-PEGs bei 302 nm klar sichtbar.

Besonders stark fällt der Unterschied im Transportverhalten von FI-PEG mit und ohne Kolloide bei einem Vergleich der Versuche in Trochitenkalk auf: Im Fall des reinen FI-PEG Durchbruchs (Abbildung 1) kommt es zu einer sehr starken Verzögerung des Beginns des Durchbruches um mehr als 10 PV verglichen mit NaCl. Ist das FI-PEG mit *MX-80* assoziiert, so kommt es nur zu einer nunmehr sehr geringen Verzögerung des Beginns von unter 0,5 PV (Abbildung 11). Unter der Annahme, dass es während der Durchbrüche zu keiner Desorption des FI-PEGs von den *MX-80* Partikeln kommt, wird trotz Sedimentation in den Säulen nach bereits 2 PV eine *MX-80* und damit FI-PEG Konzentration von 50 % der Influentkonzentration gemessen. Bei den Versuchen mit reinem FI-PEG wird dieser Wert erst nach über 17,5 PV erreicht.

Bei den Glaskugeln kann aufgrund der mangelhaften Datenlage allerdings nur bestätigt werden, dass es zu Co-Transport kommt, allerdings kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob FI-PEG in diesem Substrat mobiler in Assoziation mit *MX-80* ist als ohne.

7 Schlussfolgerung und Ausblick

Es lässt sich mit Bezug auf die Fragestellung festhalten, dass (Fl-)PEG durch kolloidales *MX-80* co-transportiert und so insbesondere im Trochitenkalk wesentlich geringer zurückgehalten wird. Dies stimmt mit anderen Studien zum Co-Transport mittels Bentonit bzw. Montmorillonit überein. So zeigte, wie eingangs erwähnt, Andrew J. A. Vinten et al. bereits 1983, dass bestimmte, eigentlich wenig mobile Pestizide durch Montmorillonit Kolloide transportiert werden. M. Wang et al. (2021) kommen zu dem Schluss, dass Montmorillonit Kolloide den Transport des Antibiotikums Tetracycline erhöhen. Xu et al. (2022) fanden heraus, dass unter bestimmten Umständen (hohe pH Bedingungen und geringe Ionenstärke) Bentonit Kolloide die Mobilität von Eu^{3+} verstärken und Z. Zhang et al. (2021) stellten fest, dass U^{4+} durch Bentonit und Gibbsit Kolloide co-transportiert wird. Auch Schäfer et al. (2004) beobachteten, dass sowohl Th^{4+} als auch Eu^{3+} durch Bentonit Kolloide co-transportiert werden.

Abschließend legen die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen zum Co-Transport von PEG nahe, dass dieses in Zukunft nicht nur wie von Ritschel et al. (2021) vorgeschlagen als reaktiver Tracer im klassischen Sinne eingesetzt werden kann. Weiter könnte es, versehen mit einer funktionellen Gruppe wie Fluoren, welche ein deutliches Absorptionssignal auch in Assoziation mit Kolloiden hervorruft, dazu dienen z.B. kolloidale Tonminerale zu markieren, um deren Mobilität und Transportverhalten im Untergrund mittels UV/Vis Messungen genau zu verfolgen.

Hierfür bleiben weitere Untersuchungen allerdings unabdinglich. So muss zum Beispiel analysiert werden, ob und inwieweit es während des Transportes der mit PEG beladenen Kolloide zu anteiliger Desorption des PEGs kommt. Außerdem sollten weitere Träger – z.B. andere, in Böden unserer Breiten häufig vorkommende Minerale, wie Illit oder Goethit (Amelung et al., 2018) –, sowie weitere Substrate – im besten Fall ungestörte, natürliche Böden – in Bezug auf den Co-Transport von PEG untersucht werden.

8 Literaturverzeichnis

- Abdullah, A., Shantanu, K., Mohammad, A. & Raquibul, H. (2013). Suitability of bentonite clay: an analytical approach. *International Journal of Earth Science*, 88–95.
- Amelung, W., Blume, H.-P., Fleige, H., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K. & Wilke, B.-M. (2018). Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde (Seventeenth edition). Springer Spektrum.
- Andrew J. A. Vinten, Bruno Yaron & Peter H. Nye (1983). Vertical transport of pesticides into soil when adsorbed on suspended particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 31.
- Atkins, P. & Paula, J. de. (2006). Physical Chemistry (8. Aufl.). W. H. Freeman and Company.
- Boslaugh, S. (2013). Statistics in a nutshell: A desktop quick reference (2. Aufl.). *In a nutshell*. O'Reilly Media.
<https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=1076082>
- Bourg, I. C., Sposito, G. & Bourg, A. C. M. (2007). Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. *Journal of colloid and interface science*, 312(2), 297–310.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.062>
- Buffle, J. & Leppard, G. G. (1995). Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material. *Environmental Science & Technology*, 29(9), 2169–2175. <https://doi.org/10.1021/es00009a004>
- Chen, B. & Evans, J. R. G. (2005). X-ray diffraction studies and phase volume determinations in poly(ethylene glycol)-montmorillonite nanocomposites. *Polymer International*, 54(5), 807–813. <https://doi.org/10.1002/pi.1774>
- Christidis, G. E. & Huff, W. D. (2009). Geological Aspects and Genesis of Bentonites. *Elements*, 5(2), 93–98. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.2.93>
- Cox, C. S. (1966). Bacterial survival in suspension in polyethylene glycol solutions. *Journal of general microbiology*, 45(2), 275–281. <https://doi.org/10.1099/00221287-45-2-275>
- Curthoys, G., Davydov, V. Y., Kiselev, A. V., Kiselev, S. A. & Kuznetsov, B. V. (1974). Hydrogen Bonding in Adsorption on Silica. *Journal of colloid and interface science*, 48(1), 58–72.

- DeNovio, N. M., Sayers, J. E. & Ryan, J. N [J. N.] (2004). Colloid Movement in Unsaturated Porous Media: Recent Advances and Future Directions. *Vadose Zone Journal*, 3(2), 338–351. <https://doi.org/10.2113/3.2.338>
- Do Nascimento, M. G. (Hrsg.). (2021). Clay and Clay Minerals. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.95640>
- Edwards, A. C. & Wetzel, R. G. (2005). Nutrient Cycling. In M. G. Anderson & J. McDonnell (Hrsg.), *Encyclopedia of hydrological sciences*. John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470848944.hsa098>
- Hameed, R., Lei, C., Fang, J. & Lin, D. (2021). Co-transport of biochar colloids with organic contaminants in soil column. *Environmental Science and Pollution Research - International*, 28(2), 1574–1586. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10606-5>
- Harvey, R. W. & Garabedian, S. P. (1991). Use of colloid filtration theory in modeling movement of bacteria through a contaminated sandy aquifer. *Environmental Science & Technology*, 25(1), 178–185. <https://doi.org/10.1021/es00013a021>
- Hermann, M. (unpubliziert). Aufbereitung und Charakterisierung des Wyoming Bentonits MX-80.
- Jonge, L. W. de, Kjaergaard, C. & Moldrup, P. (2004). Colloids and Colloid-Facilitated Transport of Contaminants in Soils: An Introduction. *Vadose Zone Journal*, 3(2), 321–325. <https://doi.org/10.2113/3.2.321>
- Karnland, O [Ola], Olsson, S. & Nilsson, U. (2006). Technical Report TR-06-30: Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials.
- Kwarkye, N. (unpubliziert). Keiner. Versuchsreihe zum Transport von FI-PEG in Trochitenkalk.
- Lawlor, D. W. (1970). Absorption of polyethylene glycols by plants and their effect on plant growth,. *New Phytologist*, 69(2), 501–513. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.1970.tb02446.x>
- M. Th. van Genuchten & R. J. Wagenet (1989). Two-Site/Two-Region Models for Pesticide Transport and Degradation: Theoretical Development and Analytical Solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 1303–1310.

- Mangold, C., Wurm, F. & Frey, H. (2012). Functional PEG-based polymers with reactive groups via anionic ROP of tailor-made epoxides. *Polymer Chemistry*, 3(7), 1714. <https://doi.org/10.1039/c2py00489e>
- Marquardt, D. W. (1963). An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2), 431–441. <https://doi.org/10.1137/0111030>
- Marschner, P. (2021). Processes in submerged soils – linking redox potential, soil organic matter turnover and plants to nutrient cycling. *Plant and Soil*, 464(1-2), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11104-021-05040-6>
- McCarthy, J. & Zachara, J. (1989). Subsurface transport of contaminants: Mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants. *Environmental Science & Technology*(23).
- Molnar, I. L., Johnson, W. P., Gerhard, J. I., Willson, C. S. & O'Carroll, D. M. (2015). Predicting colloid transport through saturated porous media: A critical review. *Water Resources Research*, 51(9), 6804–6845. <https://doi.org/10.1002/2015WR017318>
- Okrusch, M. (2010). Mineralogie: Eine einföhrung in die spezielle mineralogie, petrologie und lagerstättenkunde (8. Aufl.). *Springer-Lehrbuch*. Springer. <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1584038>
- Parfitt, R. L. & Greenland D. J. (1970). The Adsorption of Poly(Ethylene Glycols) on Clay Minerals. *Clay Minerals*, 8(3), 305–315.
- Ritschel, T., Aehnelt, M. & Totsche, K. U [Kai Uwe] (2023). Organic matter governs weathering rates and microstructure evolution during early pedogenesis. *Geoderma*, 429, 116269. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116269>
- Ritschel, T., Lehmann, K., Brunzel, M., Vitz, J., Nischang, I., Schubert, U. S. & Totsche, K. U [Kai U.] (2021). Well-defined poly(ethylene glycol) polymers as non-conventional reactive tracers of colloidal transport in porous media. *Journal of colloid and interface science*, 584, 592–601. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.056>
- Ritschel, T. & Totsche, K. U [Kai Uwe] (2016). Closed-flow column experiments: A numerical sensitivity analysis of reactive transport and parameter uncertainty. *Water Resources Research*, 52(8), 6094–6110. <https://doi.org/10.1002/2015WR018388>

- Ritschel, T. & Totsche, K. U [Kai Uwe] (2017). Quantification of pH-dependent speciation of organic compounds with spectroscopy and chemometrics. *Chemosphere*, 172, 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.145>
- Ryan, J. N [Joseph N.] & Gschwend, P. M. (1994). Effects of Ionic Strength and Flow Rate on Colloid Release: Relating Kinetics to Intersurface Potential Energy. *Journal of colloid and interface science*, 164(1), 21–34. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1139>
- Schäfer, T., Geckeis, H., Bouby, M. & Fanghänel, T. (2004). U, Th, Eu and colloid mobility in a granite fracture under near-natural flow conditions. *Radiochimica Acta*, 92(9-11), 731–737. <https://doi.org/10.1524/ract.92.9.731.54975>
- Sigmund Lindner GmbH (2019). Silibead Typ P + M Borosilikat.
- Sutherland, W. M. (2014). Wyoming Bentonite: Summary Report September 2014.
- Tufenkji, N. & Elimelech, M. (2005). Breakdown of colloid filtration theory: role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 21(3), 841–852. <https://doi.org/10.1021/la048102g>
- Wang, C., Wang, R., Huo, Z., Xie, E. & Dahlke, H. E. (2020). Colloid transport through soil and other porous media under transient flow conditions—A review. *WIREs Water*, 7(4). <https://doi.org/10.1002/wat2.1439>
- Wang, M., Zhang, Q., Lu, T., Chen, J., Wei, Q., Chen, W., Zhou, Y. & Qi, Z. (2021). Colloid-mediated transport of tetracycline in saturated porous media: Comparison between ferrihydrite and montmorillonite. *Journal of environmental management*, 299, 113638. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113638>
- Webster, R., Elliott, V., Park, B. K., Walker, D., Hankin, M. & Taupin, P. (2009). PEG and PEG conjugates toxicity: towards an understanding of the toxicity of PEG and its relevance to PEGylated biologicals. In F. M. Veronese (Hrsg.), *Milestones in drug therapy - MDT. PEGylated protein drugs: basic science and clinical applications* (S. 127–146). Birkhäuser. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8679-5_8
- Wieland, E., Charlet, L., Karnland, O [O.], Albinsson, Y., Wersin, P. & Wanner, H. (1994). The acid/base chemistry of montmorillonite. <https://doi.org/10.7892/boris.87248>

- Xu, Z., Pan, D., Tang, Q., Wei, X., Liu, C., Li, X., Chen, X [Ximeng] & Wu, W. (2022). Co-transport and co-release of Eu(III) with bentonite colloids in saturated porous sand columns: Controlling factors and governing mechanisms. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 298, 118842. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118842>
- Yan, H., Jivkov, A. & Sedighi, M. (2022). Co-transport of less soluble accessory minerals during expansion of compacted bentonite and its impacts on erosion. *Engineering Geology*, 308, 106800. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2022.106800>
- Zampori, L., Stampino, P. G., Cristiani, C., Cazzola, P. & Dotelli, G. (2010). Intercalation of poly(ethylene-oxides) in montmorillonite: Tailor-made nanocontainers for drug delivery systems. *Applied Clay Science*, 50(2), 266–270. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.009>
- Zhang, W., Chen, X [Xia], Wang, Y., Wu, L. & Hu, Y. (2020). Experimental and Modeling of Conductivity for Electrolyte Solution Systems. *ACS omega*, 5(35), 22465–22474. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03013>
- Zhang, Z., Gao, C., Sun, Y., Jin, Q., Yang, J., Ge, M., Chen, Z. & Guo, Z. (2021). Co-transport of U(VI) and bentonite colloids: Influence of colloidal gibbsite. *Applied Clay Science*, 205, 106033. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106033>

9 Anhang



Abbildung 14: Schwarze Verunreinigung am Boden des Zentrifugenröhrchen.

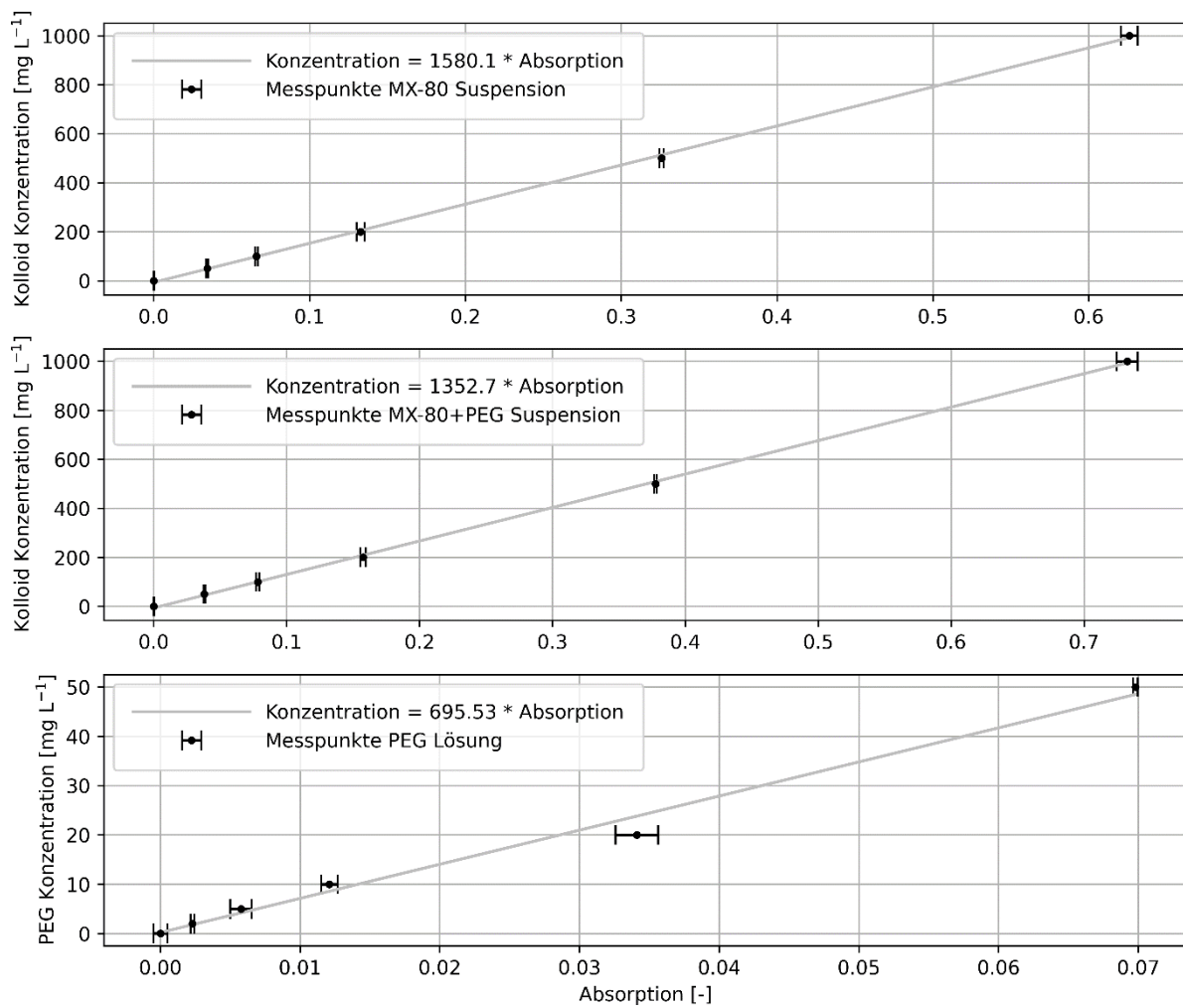


Abbildung 15: Kalibrationsgeraden der verwendeten Suspensionen und Lösungen für die UV/Vis Messungen. Kalibration auf Messungen bei 360 nm (MX-80, MX-80+PEG) bzw. 302 nm (FI-PEG).

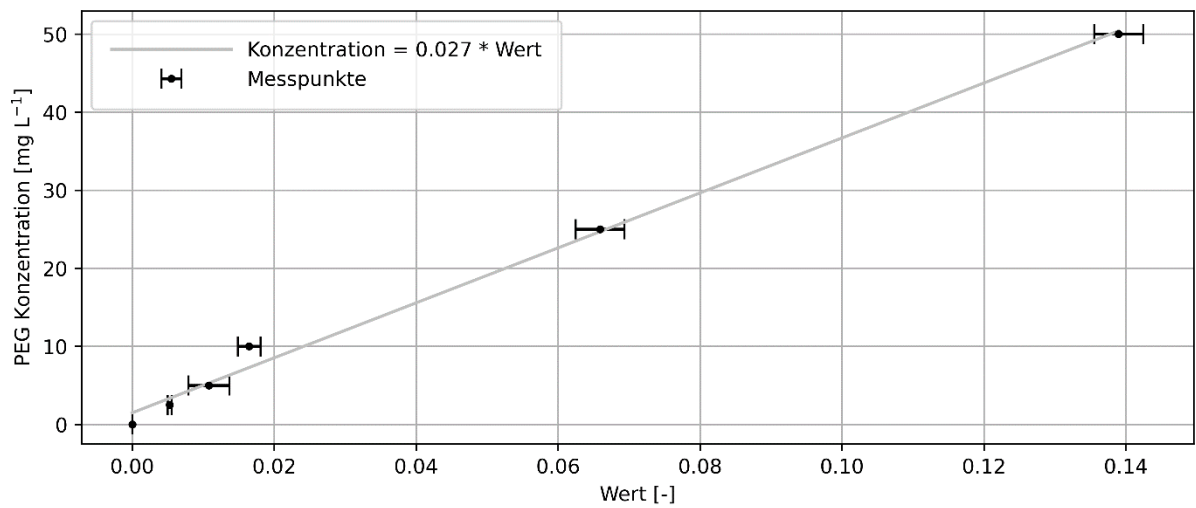


Abbildung 16: Kalibration des UV/Vis Signals der PEG-Komponente der *MX-80*+PEG Assoziation für den *MX-80*+PEG-Durchbruch. Kalibration auf das gesamte Spektrum (PMF-Werte).

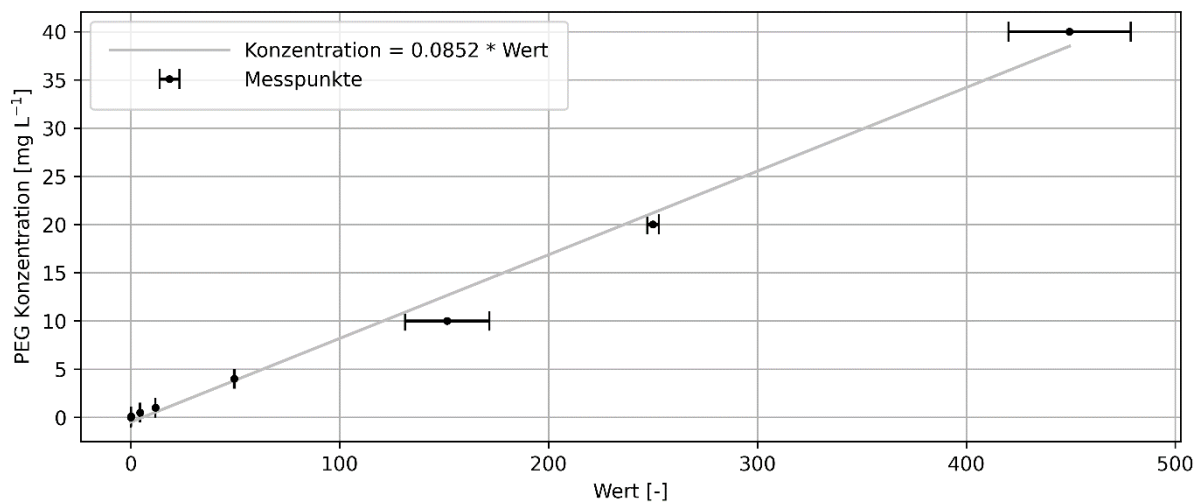


Abbildung 17: Kalibration des Fluoreszenzsignals von FI-PEG (PARAFAC-Werte).

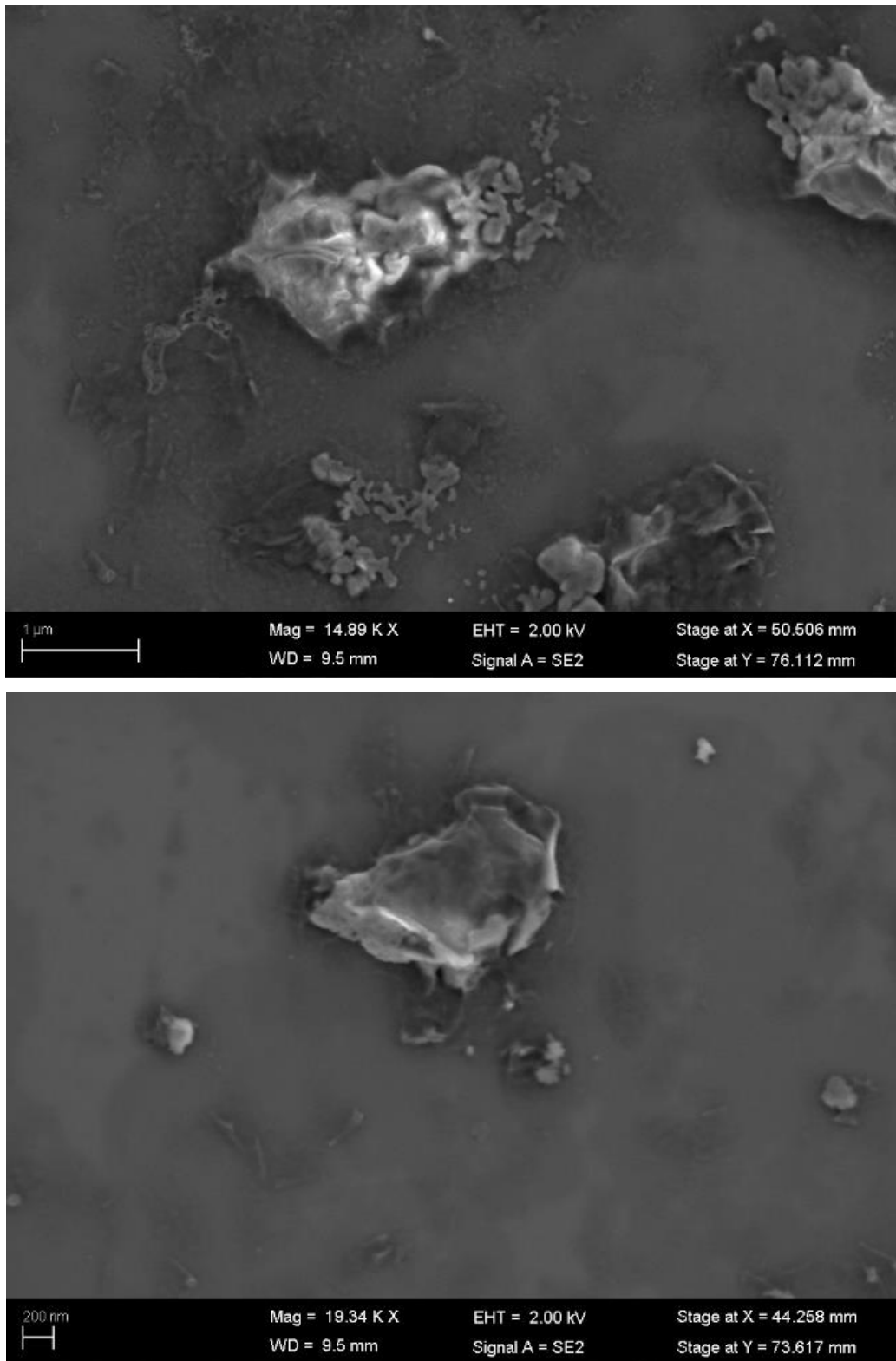


Abbildung 18: SE-Bilder der Suspensionen. Reine *MX-80-Suspension* (o.) und *MX-80+PEG-Suspension* (u.). Morphologisch ist kein großer Unterschied zu erkennen. Beim trocknen der *MX-80+Suspension* bilden sich allerdings in größerem Umfang dendritische Ausfällungen als bei der *MX-80+PEG-Suspension*. Die EDX-Spektren werden an den hier abgebildeten Aggregaten gemessen.

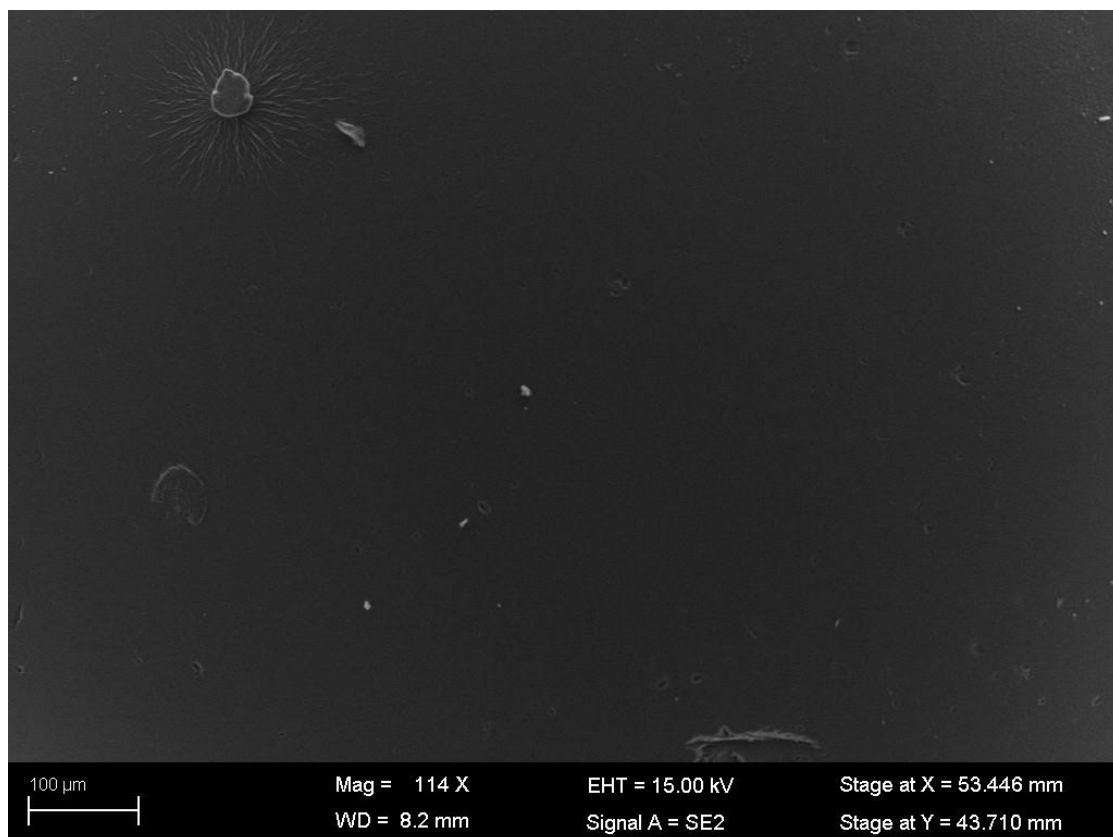
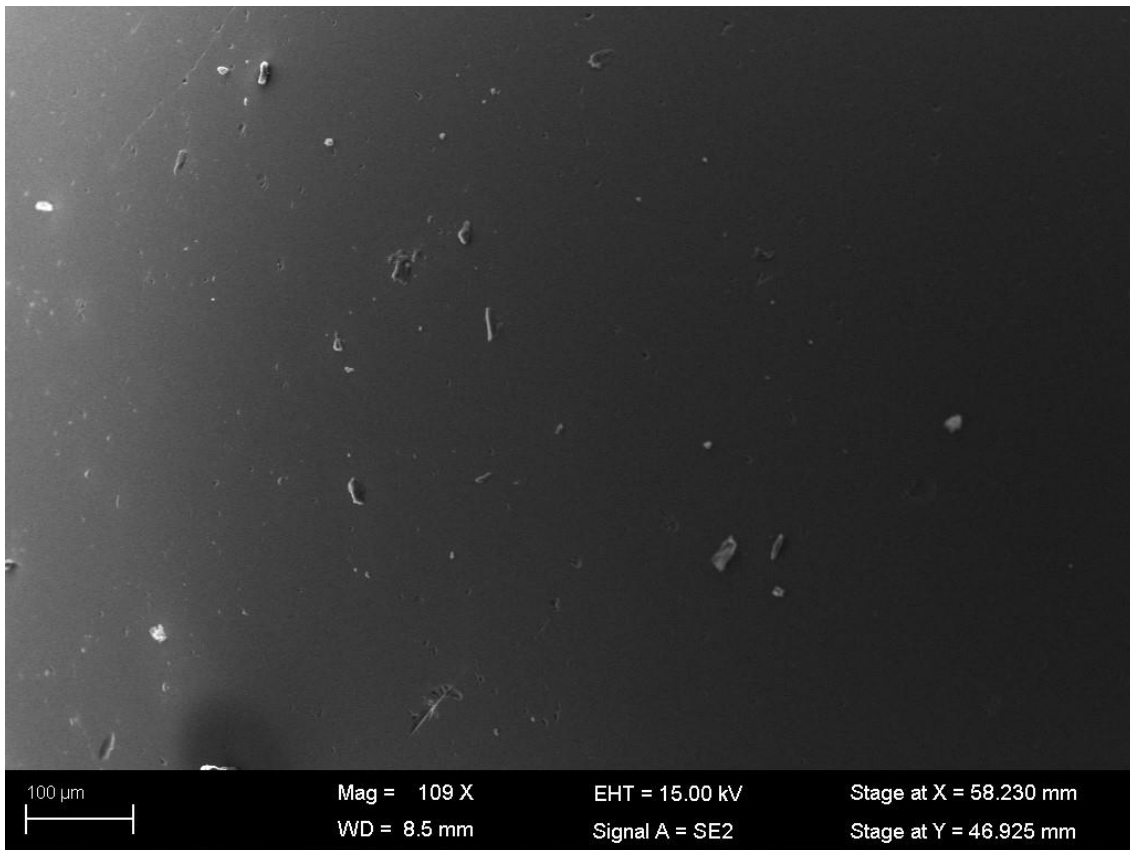


Abbildung 19: SE-Bilder der Glaskugeln nach Durchbruchversuchen mit *MX-80* (o.) und *MX-80+PEG* (u.)

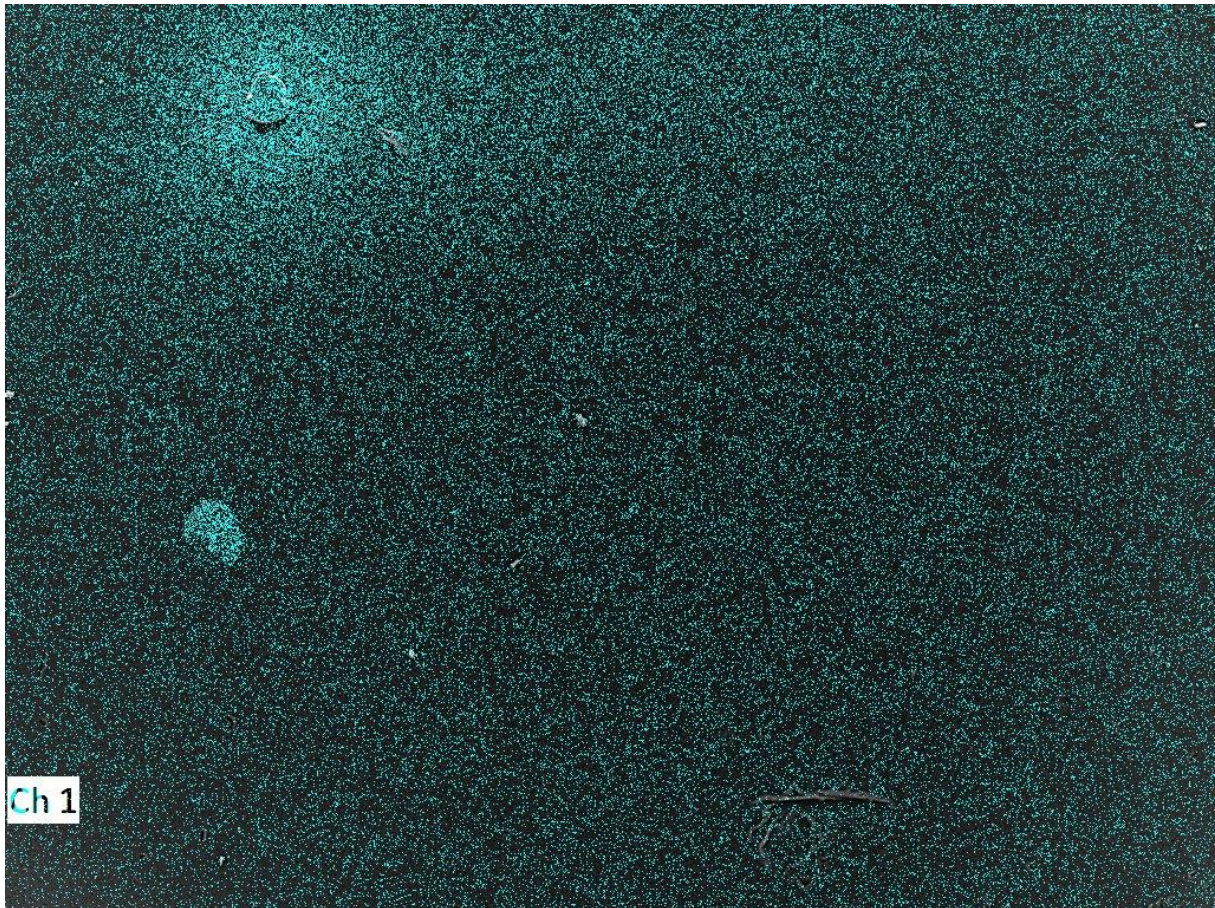


Abbildung 20 EDX-Map für Aluminium der Glaskugeln nach Durchbruchversuchen mit *MX-80*+PEG

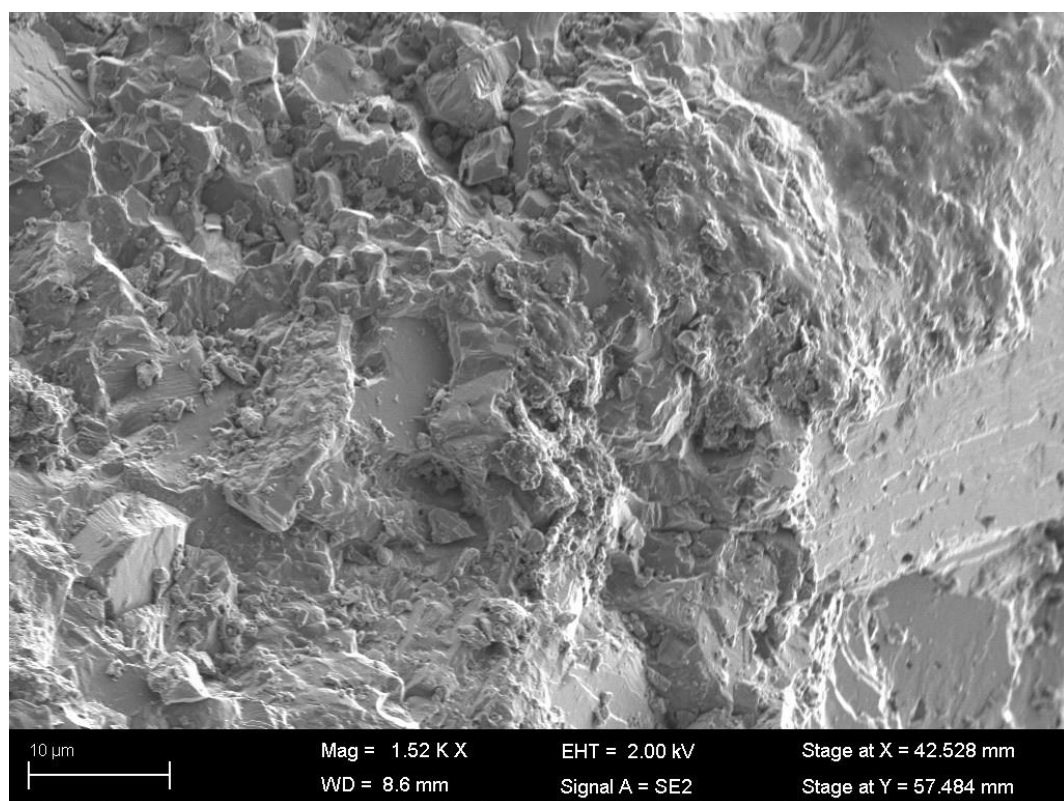
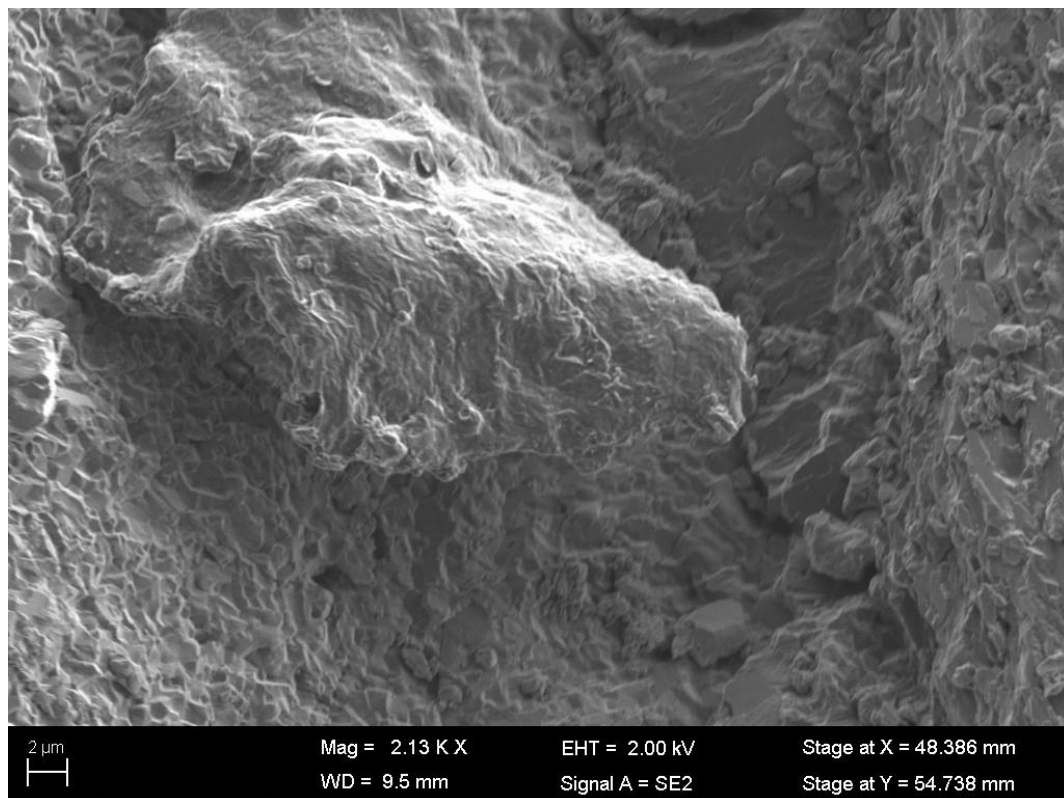
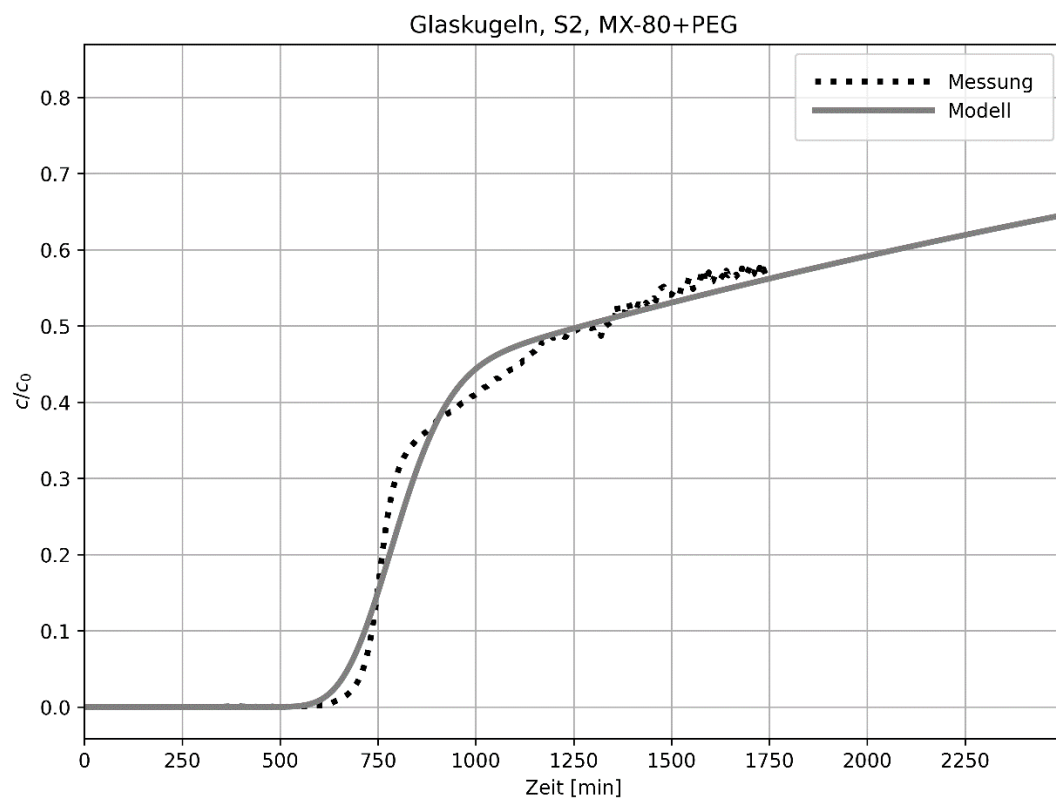
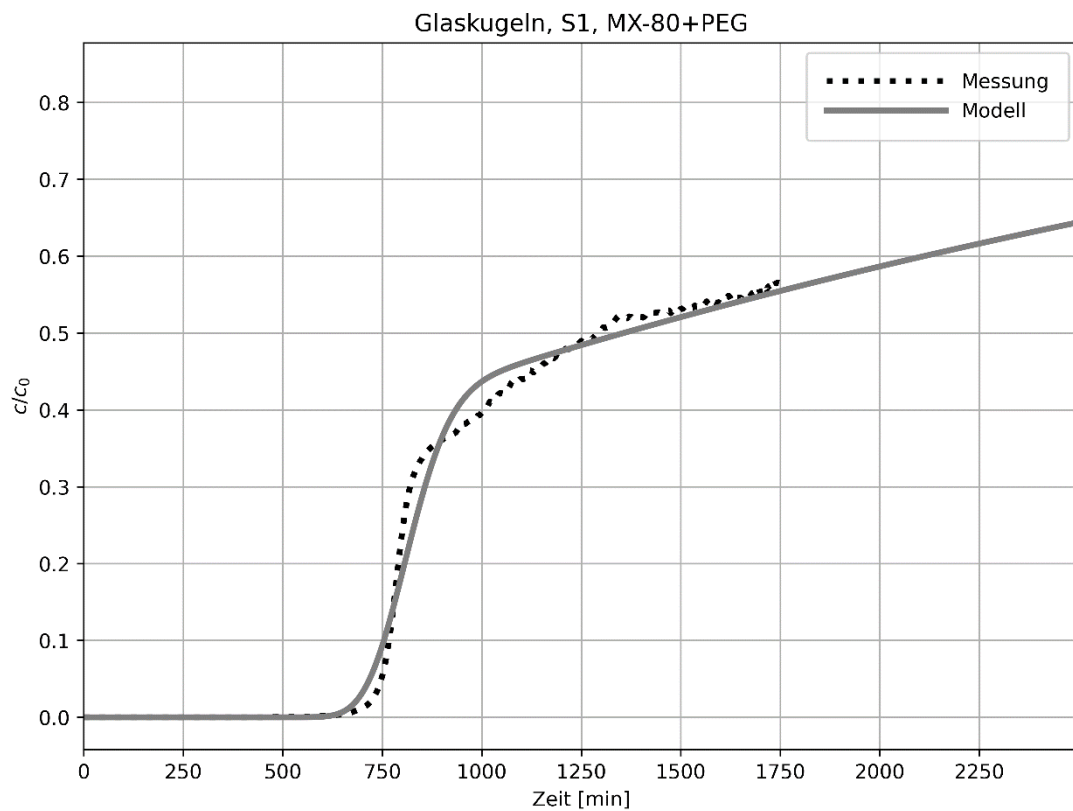
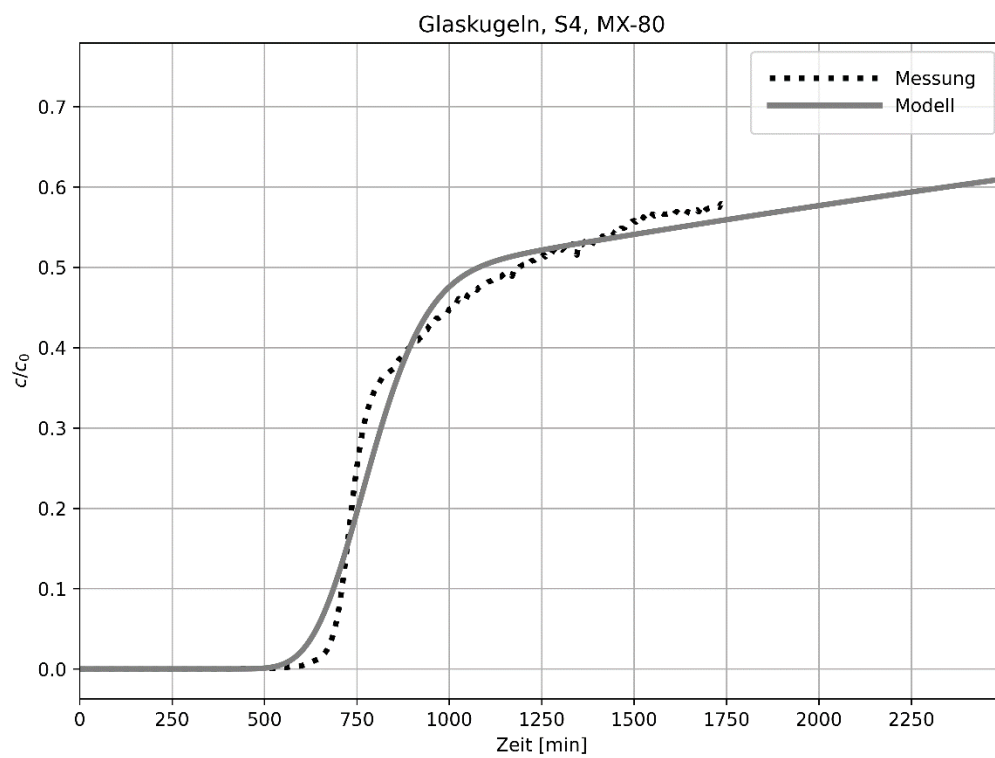
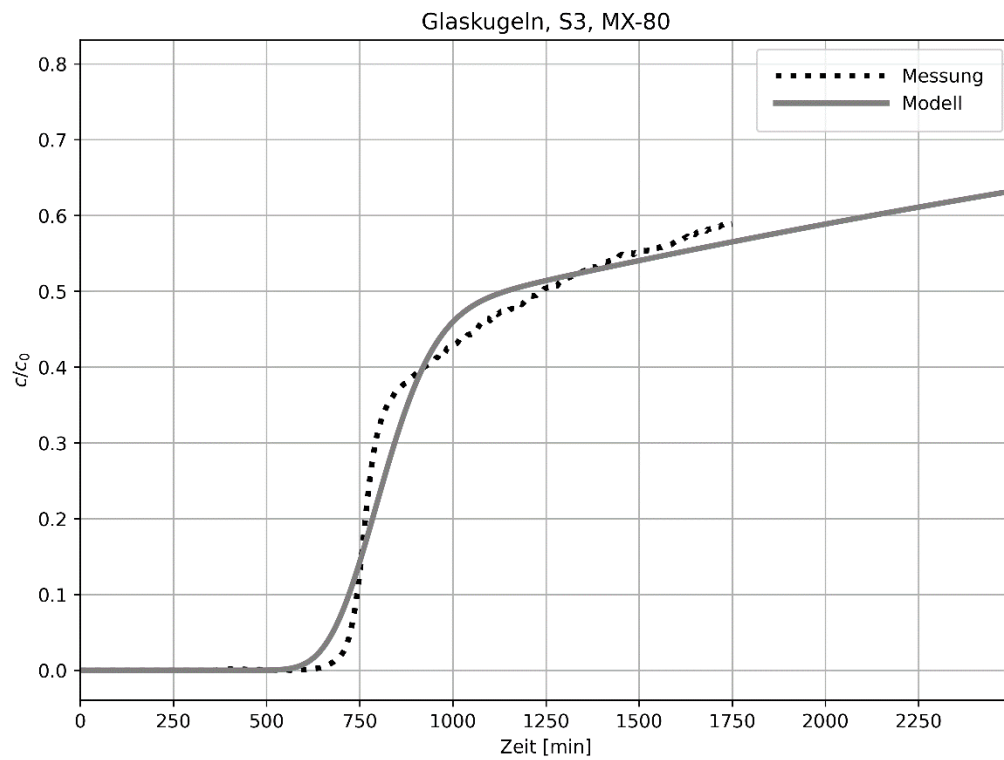
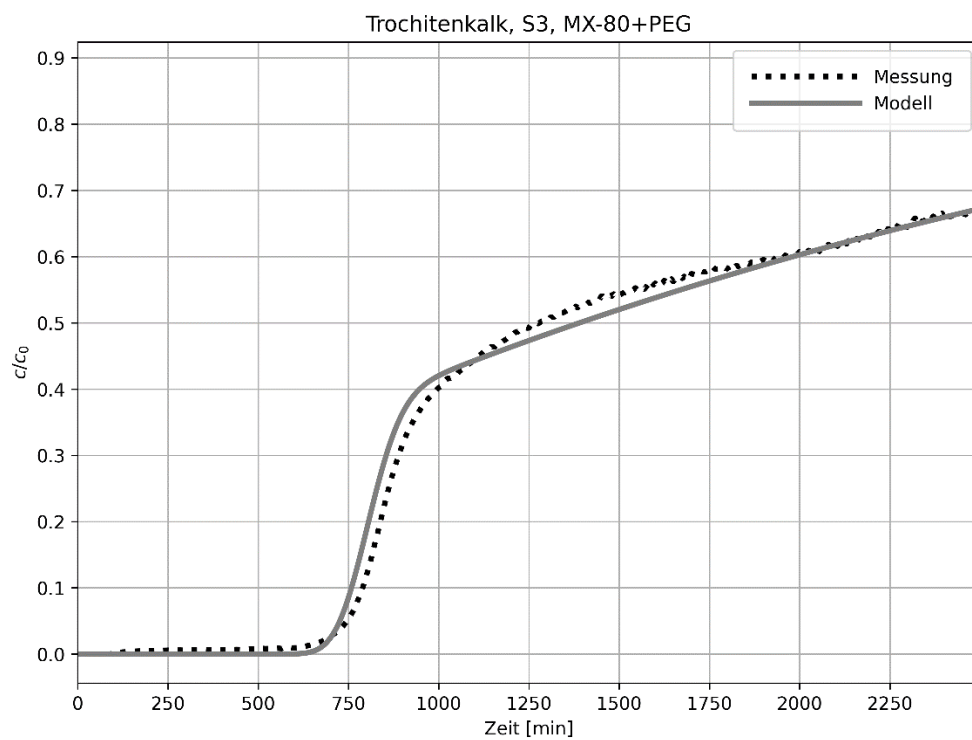
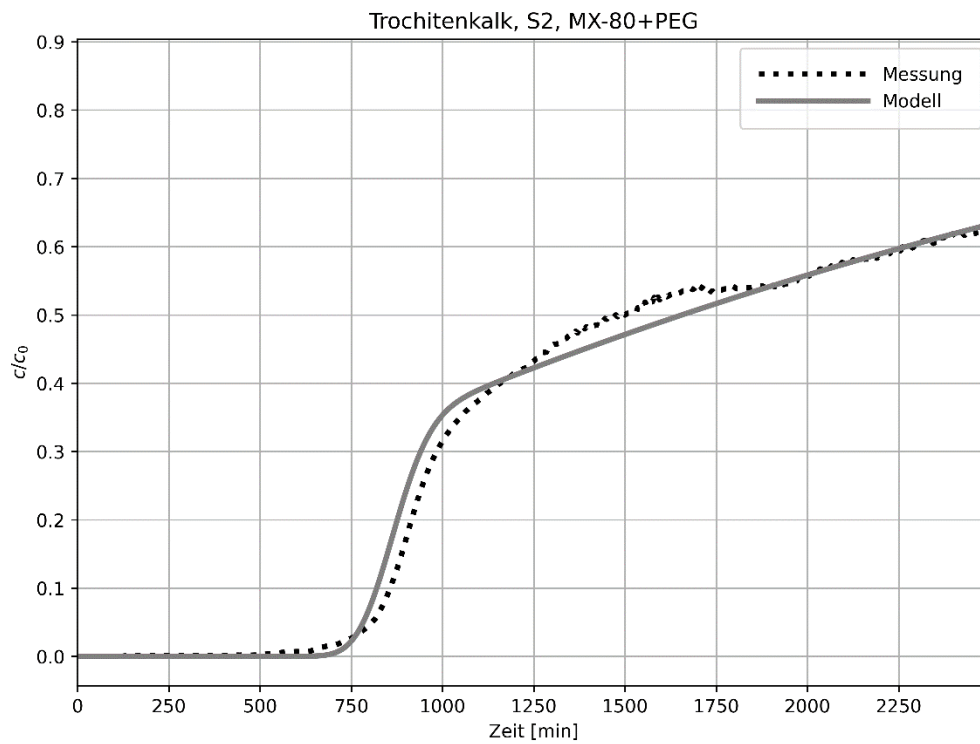


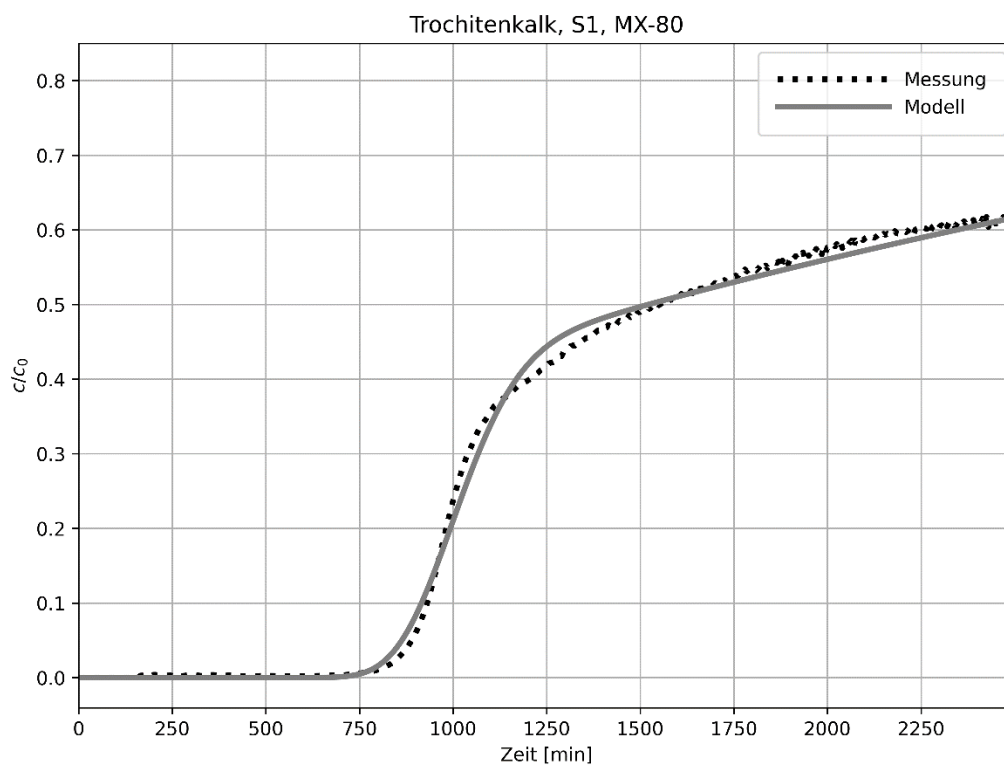
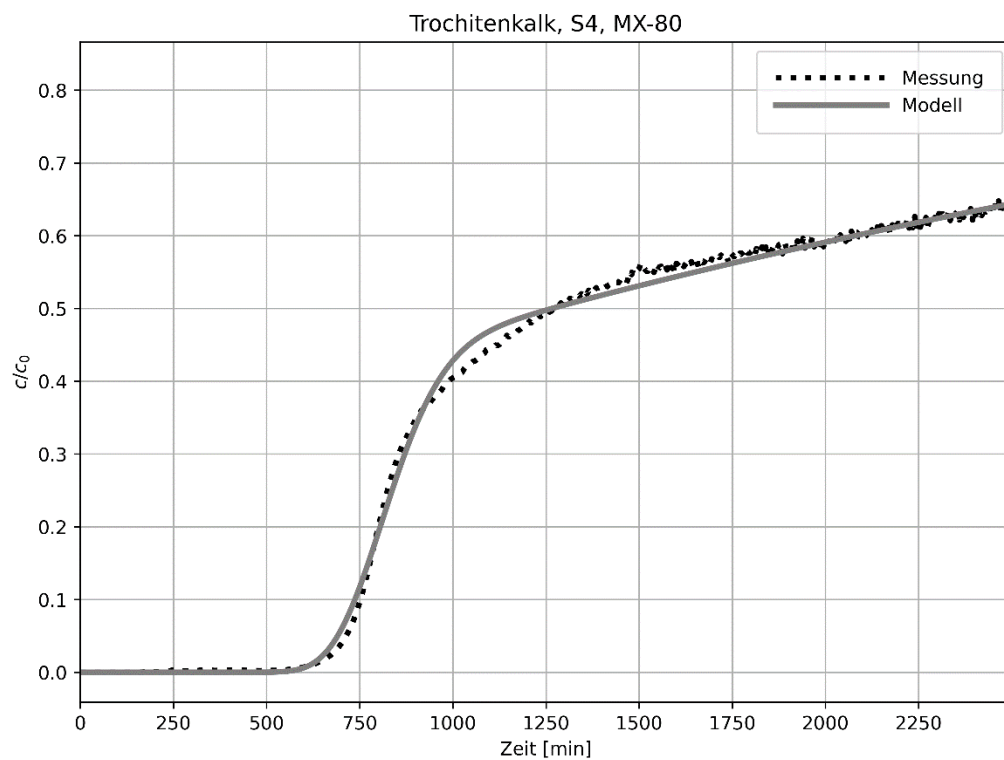
Abbildung 21: SE-Bilder des Trochitenkalks nach Durchbruchversuchen mit *MX-80* (o.) und *MX-80+PEG* (u.)

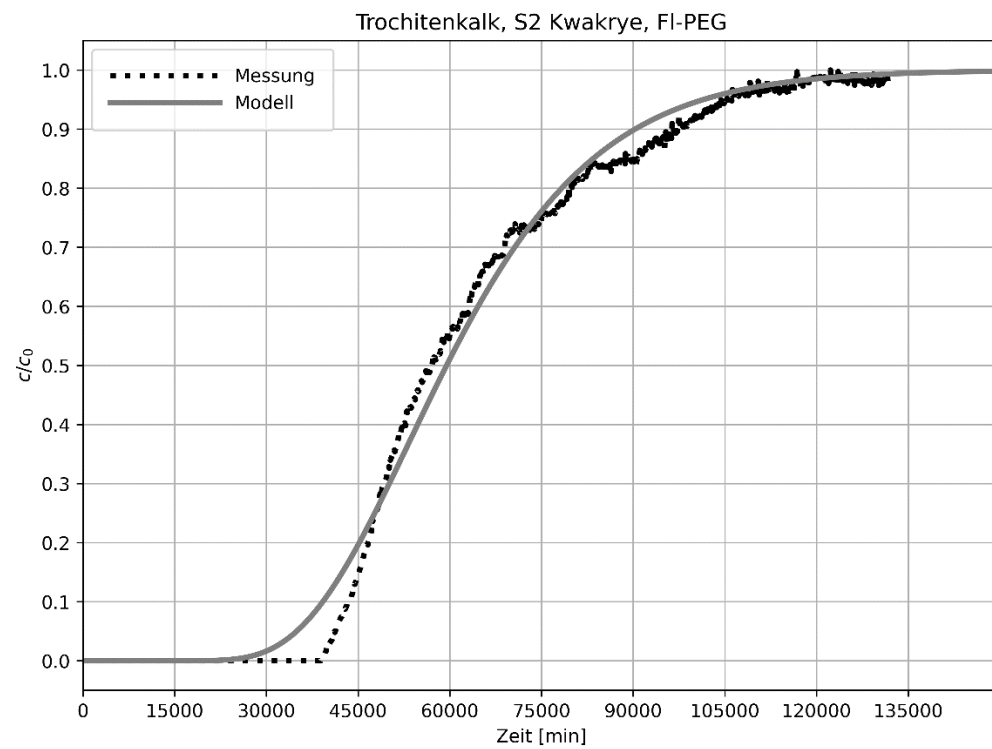
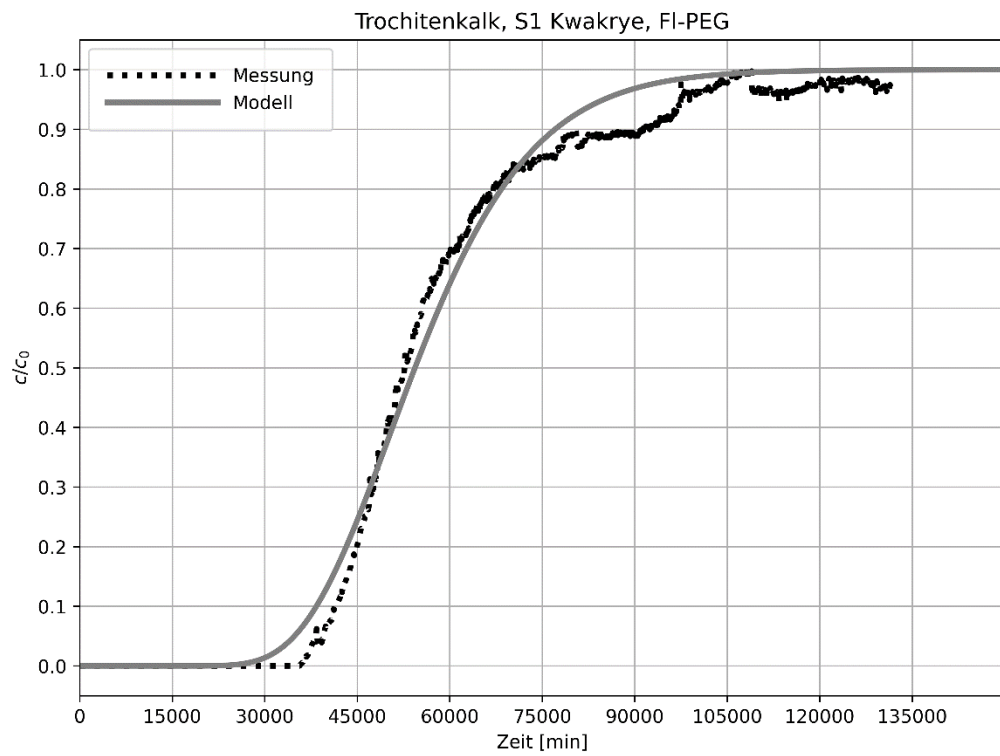
Abbildung 22: Abbildungssammlung - DBK: Messungen vs. Modelle.











10 Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe.

Insbesondere versichere ich, dass ich alle wörtlichen und sinngemäßen Übernahmen aus anderen Werken als solche kenntlich gemacht habe.

Ort, Datum

Unterschrift